

文章编号:0254-0096(2018)09-2648-08

毛竹水热炭燃烧特性及动力学研究

施苏薇¹, 马培勇¹, 范方宇²⁻⁴, 邢献军², 王玉青¹

(1. 合肥工业大学机械工程学院, 合肥 230009; 2. 合肥工业大学先进能源技术与装备研究院, 合肥 230009;
3. 合肥工业大学化学与化工学院, 合肥 230009; 4. 西南林业大学林学院, 昆明 650224)

摘要: 该文先对毛竹进行水热处理制备水热炭, 然后对毛竹原料及其水热炭进行燃烧实验, 采用的升温速率为 10、20、40 K/min, 基于无模式函数多重扫描速率法(FWO法、KAS法、FR法), 研究毛竹及水热炭燃烧特性及动力学。结果表明: 1) 升温速率提高, 样品挥发分燃烧和固定碳燃烧阶段均向高温区转移, 着火性能下降, 燃尽温度提高; 水热炭较原料挥发分含量降低, 固定碳含量升高; 水热温度越高, 热值越大, 能量产率越低, 水热温度为 260 °C 时, 能量产率最低, 为 35.97%, 230 °C 水热炭的原子数比 [O]/[C]、[H]/[C] 已接近泥煤, 燃料性能较优。2) 采用 FWO 法、KAS 法活化能结果相近, 模型较优, 以 FWO 法为例, 原料、200、230、260 °C 水热炭活化能区间分别为 89~126、89~216、86~118、80~90 kJ/mol。

关键词: 毛竹; 水热炭; 温度; 燃烧; KAS法; FWO法; FR法

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引言

我国农林资源丰富, 生物质能源具有广阔的发展前景。生物质原料因其自身含水率高、能量密度低、挥发分高等缺点, 不适宜直接燃烧^[1]。因水热炭化技术炭化温度低, 炭化前无需对生物质原料进行干燥, 有利于解决高含水率生物质的能源利用问题^[2]。Kang 等^[3]指出水热炭化技术可提高生物质的燃料性能, 例如提高含碳量、热值、能量密度、疏水性, 降低污染物排放。因此, 国内外学者开始研究如何通过水热炭化技术制备燃料性能更好的水热炭燃料, 例如改变水热条件(温度、时间、原料与水比例)^[4,5]。近年来, 部分学者对水热炭燃料进行燃烧实验, 并进行动力学研究, 得出水热炭燃料相比于原料, 燃烧特性得到提升^[6,7]。

国内外关于毛竹水热炭的燃料性能及燃烧特性的相关研究鲜有报道。我国竹类资源丰富, 在其加工应用过程中产生大量废竹屑难于收集处理, 原竹利用率仅有 12%^[8]。毛竹屑直接燃烧热效率较低。基于此, 本文采用水热法制备毛竹水热炭燃料, 综合元素分析、产率和能量产率结果, 得出毛竹

水热炭的燃料性能优于原料。对毛竹原料及其水热炭进行燃烧实验, 研究毛竹及水热炭的燃烧特性。动力学计算部分, 本文采用最常见的多重扫描速率法(FWO法、KAS法、FR法)进行对比分析, 得出较优模型。研究结果可为水热炭的燃烧应用提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 试验原料

原料毛竹来自安徽广德县。先 105 °C 干燥 12 h, 再粉碎并过 180~200 目筛, 收集置于干燥器内备用。

水热炭化实验在微型高压反应釜(安徽科睿机械科技有限公司)中进行, 反应釜最高工作温度为 370 °C, 压力为 22 MPa, 釜体容积 50 mL。实验过程: 将 2.4 g 原料加入反应釜中, 加入 40 mL 去离子水, 采用磁力搅拌器以 30 r/min 速度搅拌 15 min, 均匀样品。密封反应釜, 向釜体中充入氮气, 排空釜内空气。以 10 °C/min 的升温速率分别升温至 200、230、260 °C, 保持 30 min。反应结束后, 取出反应釜, 在水中冷却釜体, 取出物料, 使用无水乙醇、去

收稿日期: 2016-05-27

基金项目: 安徽省国际科技合作计划(JZ2015AKGH0144)

通信作者: 马培勇(1980—), 男, 博士、副教授, 主要从事生物质能源利用方面的研究。116726270@qq.com

离子水对固体样品反复清洗 3~5 次, 收集并于 105 °C 干燥 24 h, 密封保存备用。

为写作简便, 200、230 和 260 °C 水热炭分别标记为 HC200、HC230 和 HC260。

1.2 燃烧试验

样品燃烧试验在 SETSYS Evo 热重分析仪(法国 SETARAM 公司)上进行, 分别称取(10±0.1)mg 毛竹及水热炭进行实验。试验气氛模拟空气(N₂:O₂ 为 4:1), 气体总流量为 60 mL/min。升温速率为 10、20、40 K/min, 燃烧终温为 900 °C。

1.3 分析方法

1.3.1 元素分析

样品的元素组成采用元素分析仪 Vario EL/micro cube(德国 Elementar 公司)测试获取, 氧含量采取差减法获取。

1.3.2 水热炭产率、热值及能量产率分析

水热炭产率、能量产率分别根据式(1)、式(2)计算, 热值根据元素分析结果, 采用式(3)计算^[9]。

$$R_0 = \frac{m_{\text{char}}}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_1 = \frac{HHV_{\text{char}}}{HHV_0} \times R_0 \times 100\% \quad (2)$$

$$HHV = -1.3675 + 0.3137 \times [C] + 0.7009 \times [H] + 0.0318 \times [O] \quad (3)$$

式中, R_0 ——水热炭产率, %; m_{char} ——水热炭质量, g; m_0 ——毛竹质量, g; R_1 ——能量产率, %; HHV_{char} ——水热炭高位发热量, MJ/kg; HHV_0 ——毛竹高位发热量, MJ/kg; HHV ——高位发热量, MJ/kg; [C]、[H]、[O]——3 种元素在水热炭中的质量百分数, %。

2 结果与讨论

2.1 毛竹及其水热炭燃烧曲线分析

图 1 分别为毛竹及其水热炭在不同升温速率下的 TG(热重分析)和 DTG(差热重量分析)图。TG 是样品质量随温度变化曲线, DTG 曲线是 TG 对时间的微分, 反映了样品失重速率随温度变化情况。由图 1 可见, 样品 DTG 曲线均存在 2 个峰, 联合 TG 曲线可发现样品失重均存在 4 个阶段, 第 1 阶段为水分蒸发阶段, 第 2 阶段为挥发分析出燃烧阶段, 第 3 阶段为固定碳燃烧, 第 4 阶段为微量固定碳在

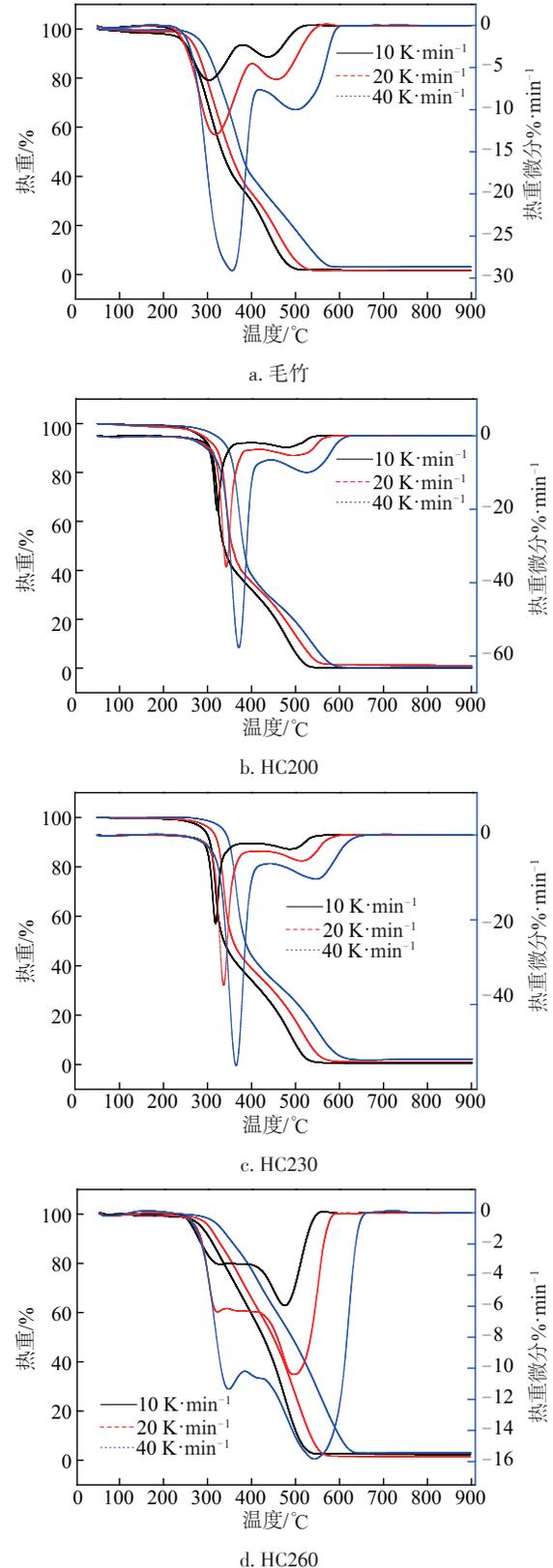


图1 毛竹及其水热炭在不同升温速率下的 TG、DTG 曲线
Fig. 1 TG and DTG curves of moso bamboo and hydro-chars at different heating rates

灰分中缓慢燃烧至燃尽阶段。升温速率提高,样品挥发分燃烧和固定碳燃烧阶段均出现向高温区转移现象。因为升温速率变大,由于传热传质效应,加大了样品内外温差梯度,不利于挥发分的析出燃烧,所以出现滞后现象。

图 2 为 20 K/min 时毛竹及其水热炭的 TG、DTG 对比曲线。由于不同升温速率的 TG、DTG 对比曲线规律相似,因此以 20 K/min 为例。

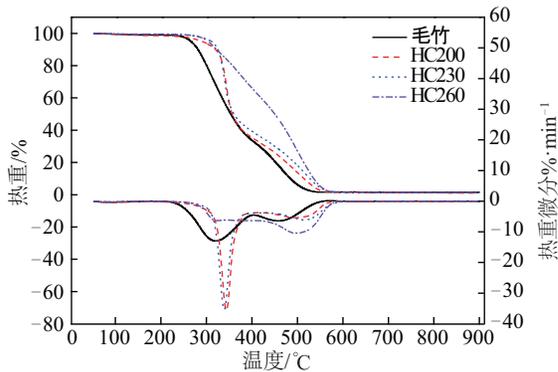


图 2 20 K/min 时毛竹及其水热炭的 TG、DTG 对比曲线
Fig. 2 TG and DTG comparison curves of samples at 20 K/min

由图 2 对比曲线可看出,水热炭失重曲线较原料发生较大变化。第 2 阶段温度区间为 227~387 °C,由于第 2 阶段为挥发分燃烧阶段,所以可通过失重判断出原料经水热处理后挥发分的变化规律。该阶段内水热炭失重均小于原料(原料约 64%),HC260 失重最小约为 31%,说明水热炭挥发分较原料减少最多。其原因可能是高反应活性物质,如:半纤维素、纤维素在水热预处理时发生降解,温度越高,脱水、去羧基化反应越剧烈,从而水热炭挥发分越少;第 3 阶段为固定碳燃烧阶段,温度区间为 227~387 °C。同理,该阶段内,水热炭的失重率均大于原料,说明水热炭固定碳含量高于原料。毛竹水热炭与原料相比,挥发分减少,固定碳增大,其规律与 Danso 等^[10]研究粪便的水热炭化一致。水热炭 2 个 DTG 峰值对应温度与原料相比,均向高温区转移。HC230 挥发分燃烧阶段 DTG 峰值即失重速率较原料骤增,其原因是水热炭中半纤维素和纤维素降解为易燃短链碳水化合物^[11];HC260 挥发第 1 个峰值逐渐消失,说明挥发分逐渐消失,这与文献[12]的研究结果不一致,因为本文炭化时间为 30 min,文献[12]炭化时间为 10 min,所以挥发分减少较多。而 HC260 固定碳燃烧阶段 DTG 峰

值大于其他所有样品,说明 HC260 固定碳燃烧失重速率最大,其原因可能是木质素在约 230 °C 开始分解^[13],采用 260 °C 的水热温度制备的燃料 HC260,木质素已发生部分降解,固定碳含量较高,所以失重速率较大,而低温水热炭化制备的燃料中木质素难以分解。

由毛竹及水热炭燃烧失重曲线可见,经水热炭化后,燃烧曲线均发生较大变化。炭化后挥发分含量减少,固定碳含量升高。HC200、HC230 挥发分燃烧阶段出现较尖锐的峰值,而 HC260 挥发分逐渐消失,水热炭固定碳燃烧阶段出现更宽的峰。从燃烧表现来看,挥发分含量减少,且燃烧速率更快,固定碳燃烧充分,说明毛竹水热炭燃料燃烧效率更高,燃烧更充分。

2.2 毛竹及水热炭燃料性能及燃烧特性分析

样品着火温度采用 TG-DTG 联合定义方法确定^[14]。经 DTG 曲线峰值作垂线与 TG 曲线相交,过交点做 TG 曲线的切线,切线与 TG 曲线上开始失重的平行线交于一点。其对应温度即为着火温度 T_i ,如有多个峰,取第一峰值点为准。采用综合燃特性指数 S_N 分析样品燃烧特性。 S_N 按式(4)计算:

$$S_N = \frac{(dw/dt)_{\max}(dw/dt)_{\text{mean}}}{T_i^2 T_h} \quad (4)$$

式中, $(dw/dt)_{\max}$ —— 最大燃烧速率, %/min; $(dw/dt)_{\text{mean}}$ —— 平均燃烧速率, %/min; T_i —— 着火温度, K; T_h —— 燃尽温度, K; 其中,燃尽温度统一为可燃物失重 98% 时对应的温度。

毛竹及水热炭燃料性能见表 1。随水热温度升高,碳含量升高,氢含量、氧含量降低。温度越高,水热炭热值越大,HC200、HC230、HC260 热值较原料分别提升 4.40%、7.67%、13.79%。其原因是原料经水热炭化后,去除了低热值化学产物,生成了高热值化学产物。生物质中反应活性较高的纤维素、半纤维素在约 200 °C 发生降解,温度越高,脱水去羧基作用越剧烈,热值越大^[15]。而温度越高,虽然热值越高,但产率大幅降低,260 °C 时产率降至 31.62%,使得能量产率最低为 35.97%。图 3 为不同温度制备的水热炭的热值、能量产率曲线图。从图中可看出 HC230 具有较高热值同时能量产率较大。表 1 中 HC230 的原子比 [O]/[C]、[H]/[C] 为 0.62、1.39,与泥煤的原子比 0.64、1.36 接近^[16]。因

此通过水热炭化法制备的毛竹水热炭,可提高样品热值,一方面可作为燃料使用,另一方面还可作为气化、液化的优质原料使用。

表2为毛竹及水热炭的燃烧特性。单个样品随升温速率提高, S_N 增大,燃烧性能提升,说明提高升温速率有利于改善燃烧性能。HC200、HC230、HC260较毛竹原料着火温度增大,因为原料经水热炭化后,挥发分有所减少,所以着火性能下降;燃尽温度向高温区移动。其原因是原料经水热预处理后,高反应活性物质减少^[17],导致其反应活性降低,从而燃尽温度增加。HC260的 S_N 较原料降低,燃烧性能不及原料,其原因为最大燃烧速率较低,HC260的最大燃烧速率在固定碳燃烧阶段,而固定碳燃烧远没有挥发分燃烧剧烈;HC230、HC230的 S_N 接近,较原料 S_N 增大,燃烧性能优于原料。综上,HC260虽热值最大,但能量产率太低,且燃烧性能不及原

料,HC230的原子比 $[O]/[C]$ 、 $[H]/[C]$ 已接近泥煤。综合考虑热值、能量产率、综合燃烧特性指数,采用水热法制备燃料时温度不适宜超过230℃。温度越高,水热炭产率能量产率和显著降低,燃烧性能降低,230℃水热炭作为燃料使用比较适宜。

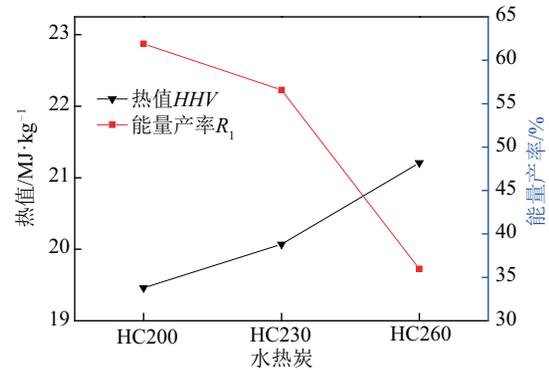


图3 水热炭的热值、能量产率曲线图

Fig. 3 HHV and energy yield curves of hydro-chars

表1 毛竹及其水热炭燃料性能

Table 1 Fuel properties of moso bamboo and hydro-chars from different temperatures

样品	碳含量/%	氢含量/%	氧含量/%	$[O]/[C]^{\text{①}}$	$[H]/[C]^{\text{②}}$	热值 HHV/MJ·kg ⁻¹	产率 R ₀ /%	能量产率 R ₁ /%
毛竹	45.62	5.97	47.45	0.78	1.57	18.64	—	—
HC200	48.58	5.95	44.49	0.69	1.47	19.46	58.75	61.90
HC230	50.92	5.88	42.24	0.62	1.39	20.07	52.55	56.58
HC260	54.98	5.87	38.21	0.52	1.28	21.21	31.62	35.97

注: $[O]/[C]^{\text{①}}$ 和 $[H]/[C]^{\text{②}}$ 分别为对应元素的原子比;氧含量采用差减法得到。

表2 毛竹及水热炭燃烧特性参数

Table 2 Combustion characteristic parameters of samples

样品	升温速率 β / K·min ⁻¹	着火温度 T _i /K	燃尽温度 T _b /K	最大燃烧速率 (dw/dt) _{max} /%·min ⁻¹	平均燃烧速率 (dw/dt) _{mean} /%·min ⁻¹	综合燃烧特性 指数 $S_N \times 10^{-7}$
毛竹	10	543.45	759.26	6.50	3.88	1.12
毛竹	20	552.2	788.46	12.97	7.26	4.21
毛竹	40	566.6	835.6	29.10	13.79	14.95
HC200	10	581.83	790.95	20.36	4.10	3.13
HC200	20	598.29	818.35	35.67	7.75	9.44
HC200	40	621.21	846.24	57.68	15.34	27.18
HC230	10	579.9	800.08	20.83	3.97	3.07
HC230	20	596.2	829.23	35.40	7.55	9.07
HC230	40	620.05	866.65	54.37	14.17	23.12
HC260	10	550.54	797.01	5.96	3.74	0.92
HC260	20	561.14	829.68	10.40	7.12	2.84
HC260	40	576.87	891.17	15.84	12.28	6.56

2.3 动力学特性分析

2.3.1 动力学模型介绍

本文采用最常见的3种无模式函数的等转化率法:KAS法、FWO法、FR法,进行动力学对比分析,根据相关系数选出较优模型。因为多重扫描速率法不涉及机理函数的假设,需利用至少3条热分析曲线同一转化率处的数据,可减小升温速率的影响,在相同转化率下, $f(\alpha)$ 或 $G(\alpha)$ 的值不随升温速率的不同发生变化,从而可在不引入动力学模型的情况下获得较可靠的活化能 E ^[18,19]。

在非等温非均相体系中沿用在等温均相反应体系中的动力学方程,在升温速率为 β 时,非等温非均相反应的微分方程为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

式中, A ——指前因子, min^{-1} ; β ——升温速率, K/min ; E ——活化能, kJ/mol ; R ——气体常数, $\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T ——绝对温度, K ; α ——转化率; $f(\alpha)$ ——反应机理函数。

1) FWO法基于Doyle近似式^[19],方程如式(6):

$$\log\beta = \log\left(\frac{AE}{RG(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567\frac{R}{T_\alpha} \quad (6)$$

该方程可根据 $\log\beta$ 与 $\frac{1}{T_\alpha}$ 的线性关系计算出各个转化率下的活化能值,其中, $G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$ 。

2) KAS法基于方程如式(7)^[19]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AE}{RG(\alpha)}\right] - \frac{E}{RT_\alpha} \quad (7)$$

该方程可根据 $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ 与 $\frac{1}{T_\alpha}$ 的线性关系计算出各个转化率下的活化能值。在式(6)和式(7)中,当 α 为定值时, $G(\alpha) = n^{-1}(-1 + (1 - \alpha)^{-n})$, $G(\alpha)$ 为常数,此处 n 取1^[20]。

3) FR法,对式(5)微分可得^[19]:

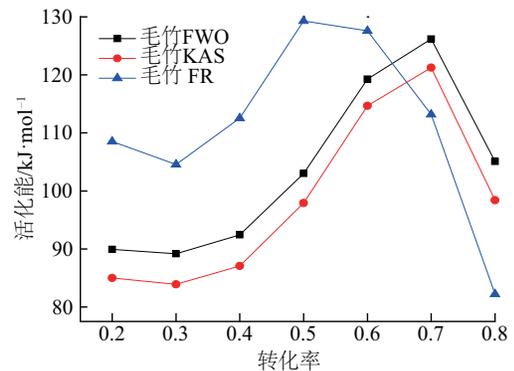
$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A + n \ln(1 - \alpha) - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

该方程可根据 $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ 与 $\frac{1}{T}$ 的线性关系计算出各个转化率下的活化能值。

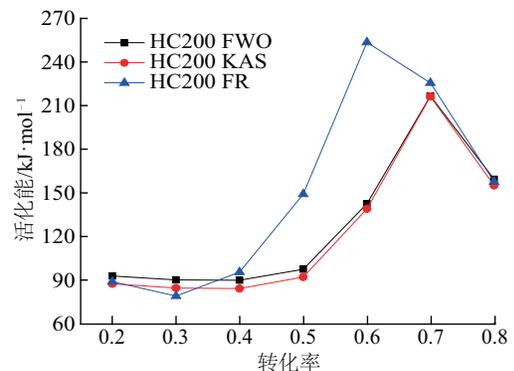
上述3种等转化率法均在转化率为0.2~0.8取值计算,转化率间距取值为0.1。

2.3.2 动力学结果分析

图4为使用不同方法时,毛竹及水热炭活化能随转化率变化趋势对比图。每个样品在不同方法计算结果中,活化能均随转化率变化。说明毛竹及水热炭燃烧是一个复杂的多步反应过程,不同温度区间活化能和反应机理都不相同^[21]。所有样品的FWO法、KAS法活化能结果相近,变化趋势一致,这与刘荣厚等研究结果一致^[22],FWO法、KAS法活化能随转化率先增大后减小。FR法活化能随转化率也呈相同变化规律。HC230图中FR法,活化能在转化率为0.5处达到最大值,转化率为0.6时降低,而在转化率为0.7时又出现微升。有研究指出FR法在转化率大于0.5阶段活化能可能会出现计算异常现象^[23],本研究FR法结果出现了异常。所以FWO法、KAS法为较优模型。以下分析以FWO法、KAS法为例。由图4a~图4c可见,毛竹原料、HC200、HC230活化能均在转化率为0.7时达到最大值,由图4d可见,HC260活化能最大值在转化率为0.4处。活化能最大时,各样品处于进入固定碳燃烧阶段,由此可说明固定碳燃烧初始阶段耗能较多。以FWO法为例,原料、HC200、HC230、HC260活化能区间分别为89~126、89~216、86~118、80~90 kJ/mol。



a. 毛竹



b. HC200

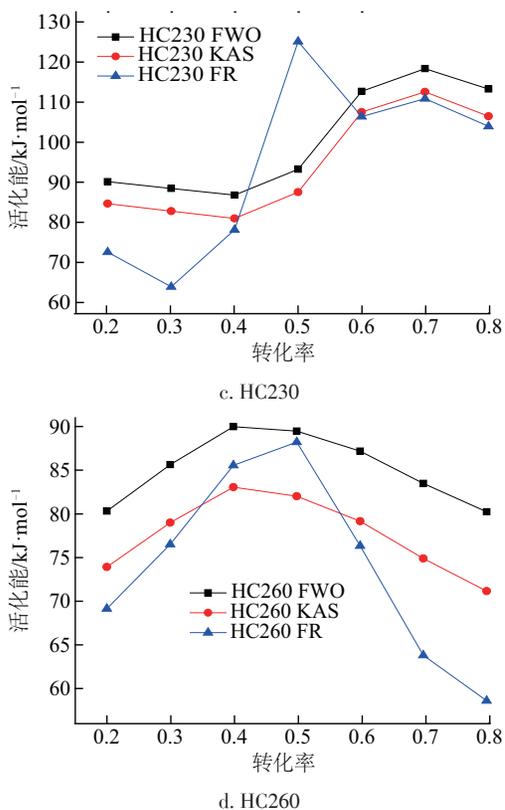


图4 毛竹及其水热炭的活化能随转化率变化趋势对比图(FWO法、KAS法、FR法)

Fig. 4 Change trend in activation energy with progressive conversion of samples for FWO, KAS and FR models

由图4a~图4c可得,在转化率0.2~0.5范围内,原料、HC200、HC230的活化能变化不明显,处于挥发分燃烧阶段。

图5为毛竹及其水热炭的平均活化能 \bar{E} 和平均相关系数 \bar{R}^2 对比图。 \bar{E} 和 \bar{R}^2 是对转化率在0.2~0.8范围内的活化能和相关系数的平均数。FWO法、KAS法 \bar{R}^2 值均为0.95~1.00,说明计算的活化能可靠,模型较优。图5中可观察到HC260的FR法的 \bar{R}^2 为0.91,也说明FR法活化能结果不可靠。活化能 E 表示能够引起化学反应所需的最小能量,表观活化能越小的物质反应能力越强。图5中 \bar{E} 随水热温度先增大后减小。以FWO法为例,原料、200、230、260℃水热炭平均活化能 \bar{E} 分别为104、127、100、85 kJ/mol。说明水热预处理后,HC230、HC260的反应能力是增强的,而HC200反应能力是不足原料的。由此可知,采用大于200℃水热温度制备的水热炭燃料,燃烧时反应能力增强,反应速率增大。

通过相关系数,选出最优模型。毛竹及水热炭在固定碳燃烧初始阶段均耗能较多,HC200、HC230水热炭挥发分燃烧阶段耗能平稳,230℃水热温度制备的水热炭燃料性能较优。

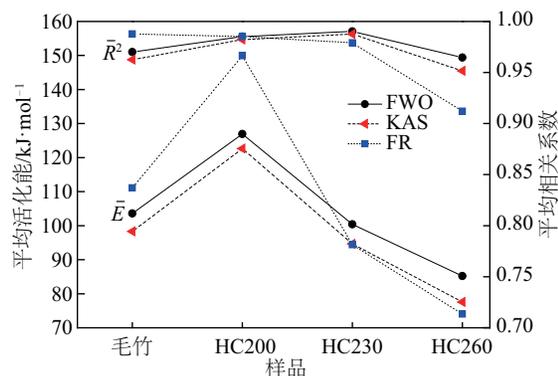


图5 毛竹及其水热炭的平均活化能 \bar{E} 和平均相关系数 \bar{R}^2 对比图(FWO法、KAS法、FR法)

Fig. 5 Change in average activation energy and average correlation coefficient at different conversion rates with different samples for FWO, KAS and FR models

3 结论

1)升温速率提高,样品挥发分燃烧和固定碳燃烧阶段均出现向高温区转移现象,燃烧性能得到提升。水热炭较原料挥发分含量降低,固定碳含量升高,着火性能下降,燃尽温度提高。HC200、HC230挥发分燃烧阶段失重速率大于原料;HC260挥发分逐渐消失,固定碳燃烧阶段失重速率最大。水热炭DTG峰值出现向高温区转移现象。水热温度越高,热值越大,但产率较低,使得能量产率较低,HC260能量产率最低为35.97%。综上,HC260虽热值最大,但能量产率太低,且燃烧性能不及原料,HC230的原子比 $[O]/[C]$ 、 $[H]/[C]$ 已接近泥煤。综合考虑热值、能量产率、综合燃烧特性指数,采用水热法制备燃料时温度不适宜超过230℃。温度越高,生物炭产率能量产率和显著降低,燃烧性能降低,230℃水热炭作为燃料使用比较适宜。

2)毛竹及水热炭燃烧是一个复杂的多步反应过程,活化能随转化率变化,不同温度区间活化能和反应机理均不同。FWO法、KAS法活化能结果相近,变化趋势一致,随转化率先增大后减小,活化能计算结果可靠,模型较优。FR法结果不可靠。以FWO法为例,原料、HC200、HC230、HC260活化能

区间分别为 89~126、89~216、86~118、80~90 kJ/mol。采用大于 200 °C 水热温度制备的燃料,燃烧时反应能力增强,反应速率增大。

[参考文献]

- [1] 熊绍武,张守玉,吴巧美,等.生物质制备燃料炭实验研究[J].太阳能学报,2015,36(5):1041—1047.
- [1] Xiong Shaowu, Zhang Shouyu, Wu Qiaomei, et al. Study on biomass carbonization for fuel charcoal preparation[J]. Acta Energetica Sinica, 2015, 35(5): 1041—1047.
- [2] Libra J A, Ro K S, Kammann C, et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis[J]. Biofuels, 2011, 2(1): 71—106.
- [3] Kim Daegi, Lee Kwanyong, Park K. Hydrothermal carbonization of sewage sludge for solid recovered fuel and energy recovery [J]. Journal of Korean Society of Water and Wastewater, 2015, 29(1): 57—63.
- [4] Burguete P, Corma A, Hitzl M, et al. Fuel and chemicals from wet lignocellulosic biomass waste streams by hydrothermal carbonization[J]. Green Chemistry, 2015, 18(4): 1051—1060.
- [5] Liu Zhengang, Quek A, Hoekman S K, et al. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization [J]. Fuel, 2013, 103(1): 943—949.
- [6] Islam M A, Kabir G, Asif M, et al. Combustion kinetics of hydrochar produced from hydrothermal carbonisation of Karanj (*Pongamia pinnata*) fruit hulls via thermogravimetric analysis[J]. Bioresource Technology, 2015, 194: 14—20.
- [7] Yao Zhongliang, Ma Xiaoqian, Lin Yousheng. Effects of hydrothermal treatment temperature and residence time on characteristics and combustion behaviors of green waste [J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 104: 678—686.
- [8] 辜夕容,邓雪梅,刘颖旒,等.竹废弃物的资源化利用研究进展[J].农业工程学报,2016,32(1):236—242.
- [8] Gu Xirong, Deng Xuemei, Liu Yingni, et al. Review on comprehensive utilization of bamboo residues[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(1): 236—242.
- [9] Sheng C, Azevedo J L T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data [J]. Biomass & Bioenergy, 2005, 28(5): 499—507.
- [10] Danso- Boateng E, Holdich R G, Shama G, et al. Kinetics of faecal biomass hydrothermal carbonisation for hydrochar production [J]. Applied Energy, 2013, 111(4): 351—357.
- [11] Boussarsar H, Rogé B, Mathlouthi M. Optimization of sugarcane bagasse conversion by hydrothermal treatment for the recovery of xylose [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(24): 6537—6542.
- [12] Yang Wei, Wang Hui, Zhang Meng, et al. Fuel properties and combustion kinetics of hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of bamboo[J]. Bioresource Technology, 2016, 205: 199—204.
- [13] Yang Wei, Shimanouchi T, Iwamura M, et al. Elevating the fuel properties of *Humulus lupulus*, *Plumeria alba*, and *Calophyllum inophyllum* L. through wet torrefaction [J]. Fuel, 2015, 146: 88—94.
- [14] 熊绍武,张守玉,吴巧美,等.生物质炭燃烧特性与动力学分析[J].燃料化学学报,2013,41(8):958—965.
- [14] Xiong Shaowu, Zhang Shouyu, Wu Qiaomei, et al. Investigation on combustion characteristics and kinetics of bio-char[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(8): 958—965.
- [15] Liu Zhengang, Quek A, Hoekman S K, et al. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization[J]. Fuel, 2013, 103: 943—949.
- [16] Hirai M, Ohtake M, Shoda M. Removal kinetics of hydrogen sulfide, methanethiol and dimethyl sulfide by peat biofilters[J]. Journal of Fermentation & Bioengineering, 1990, 70(5): 334—339.
- [17] Zhang Shou-Yu, Lu Jun-Fu, Zhang Jian-Sheng, et al. Effect of pyrolysis intensity on the reactivity of coal char [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(5): 3213—3221.
- [18] 刘建忠,冯展管,张保生,等.煤燃烧反应活化能的两种研究方法的比较[J].动力工程学报,2006,26(1):121—124.
- [18] Liu Jianzhong, Feng Zhanguan, Zhang Baosheng, et al. Comparison of two methods for analyzing the activation energy of coal combustion [J]. Journal of Power Engineering, 2006, 26(1): 121—124.
- [19] 胡荣祖.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2001.
- [19] Hu Rongzu. Thermal analysis kinetics[M]. Beijing: Science Publishing Company, 2001.

- [20] Garcia-Maraver A, Perez-Jimenez J A, Serrano-Bernardo F, et al. Determination and comparison of combustion kinetics parameters of agricultural biomass from olive trees[J]. *Renewable Energy*, 2015, 83: 897—904.
- [21] 田宜水, 王 茹. 基于多升温速率法的典型生物质热动力学分析[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(3): 234—240.
- [21] Tian Yishui, Wang Ru. Thermokinetics analysis of biomass based on model-free different heatingrate method[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(3): 234—240.
- [22] 刘荣厚, 袁海荣, 徐 璐. 玉米秸秆热解反应动力学的研究[J]. *太阳能学报*, 2007, 28(5): 527—531.
- [22] Liu Ronghou, Yuan Hairong, Xu Lu. Kinetics study of maize straw pyrolysis[J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2007, 28(5): 527—531.
- [23] Lu Changbo, Song Wenli, Lin Weigang. Kinetics of biomass catalytic pyrolysis[J]. *Biotechnology Advances*, 2009, 27: 583—587.

INVESTIGATION ON COMBUSTION CHARACTERISTICS AND KINETICS OF BAMBOO HYDROCHAR

Shi Suwei¹, Ma Peiyong¹, Fan Fangyu^{2,4}, Xing Xianjun², Wang Yuqing¹

(1. *School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;*

2. *Institute of Advanced Energy Technology and Equipment, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;*

3. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;*

4. *College of Forestry, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)*

Abstract: Hydrothermal carbonization is employed to pretreated moso bamboo for hydrochar preparation in this study. Thermal gravimetric curves are measured for the raw bamboo and hydrochars at different heating rates (10, 20, 40 K/min). The combustion kinetics parameters are calculated by the model-free methods, of which Flynn - Wall- Ozawa and Kissinger-Akahira-Sunose are the most appropriate for the calculation of activated energy and result in the similar values. The activation energy increases first and then decreases with the increase of the mass conversion. Taking the FWO method as an example, the activation energy range of raw bamboo, hydrochar from temperature of 200, 230 and 260 °C (HC200, HC230, HC260) are 89-126、89-216、86-118、80-90 kJ/mol, respectively. Both the first and second peaks in DTG curves shift to the higher temperature and meanwhile the ignition performances of hydrochars decrease and the burnout temperatures increase when the heating rate increases. The higher the hydrothermal temperature, the greater the calorific value and the lower the energy yield are. The lowest energy yield of 35.97% is HC260. The atomic O/C and H/C ratios of HC230 move towards to those of peat whose atomic O/C and H/C ratios are 0.64 and 1.36, respectively. The combustion property of HC260 is lower than that of the raw material, while the combustion performance of HC200 and HC230 are better than that of the raw material. Taking the calorific value, the energy yield and the comprehensive combustion characteristic index into considering, HC230 is suitable for use as fuel.

Keywords: moso bamboo; hydrochar; temperature; combustion; KAS model; FWO model; FR model