

生物质热解炭化及其成型提质研究

朱丹晨¹, 胡 强¹, 何 涛², 杨海平¹, 王贤华¹, 陈汉平¹

(1. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 武汉光谷蓝焰新能源股份有限公司, 武汉 430079)

摘 要: 在不同温度下对木屑进行热解实验, 分析热解炭的特性, 对热解炭进行压缩成型并分析成型炭的品质特性及燃烧特性。结果表明: 随着热解温度的升高, 生物炭的热值由最初的 22.46 增至 29.40 MJ/kg, 同时生物炭中无机元素含量降低, 含氧官能团逐渐减少, 生物炭的疏水性能得到改善。而成型炭块的体积密度、抗压强度均随热解温度的升高先有所降低后又明显升高, 成型炭的能量密度也有明显提升。550~650 °C 下热解木屑, 制备得到的生物炭热值较高, 碱金属元素含量较低, 压缩后成型炭具有较好的燃烧性能, 是一种较为理想的成型燃料。

关键词: 生物质; 热解; 压缩成型; 燃烧特性; 品质提升

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

当前, 我国大气污染形势严峻, 以煤和石油为代表的化石能源利用过程中产生的空气污染问题日益突出, 而生物质因其环境友好、可再生、CO₂ 零排放等优点受到世界各国的广泛关注^[1,2]。生物质热解制备的热解炭不仅可用来替代化石能源做燃料, 还可用于净化污水、改良土壤、催化剂载体、电极材料等领域^[3-6]。生物炭压缩成型制得的成型炭不仅具有较高的能量体积密度, 而且有良好的抗压能力以及抗破碎强度, 可作为燃料代替煤炭减轻工业锅炉、供暖、餐饮、烧烤等工业和生活能源的压力^[3,7,8]。因此, 将生物质热解炭化然后成型利用, 能有效实现生物质的资源化有效利用, 并且得到高附加值产品。Kong 等^[9]对杉木热解后再成型制取成型炭, 结果表明较之于原料, 热解炭的发热量增大 95%, 燃烧时 NO_x 排放也明显降低, 在添加木质素和 Ca(OH)₂ 为黏结剂压缩成型后, 成型炭具有较好的抗冲击性及硬度。Bazargan 等^[3]研究指出, 水分、压力、炭颗粒粒径等均对成型过程及成型炭品质有显著影响, 而水分的挥发有利于促进淀粉对炭颗粒的粘结效果。Hu 等^[7]研究了淀粉、木质素、Ca(OH)₂ 和 NaOH 这 4 种黏结剂对稻壳炭压缩

成型的影响, 分析了成型炭的能耗、抗压强度和吸水性等特性, 发现添加 10% 的木质素或 Ca(OH)₂ 为黏结剂得到的成型炭品质较好。

生物炭的成型过程中成型品质与压力、水分、黏结剂等关系密切^[10,11], 同时生物炭原料本身也对成型后的燃料特性有直接的重要影响^[12,13], 因此本文从生物炭原料特性出发, 研究不同温度对生物质热解炭特性的影响, 通过对不同温度成型炭硬度、密度、热重燃烧等性能的分析, 寻求成型炭品质特性的提升, 以期对生物质热解后生物炭的成型提质制备高品质产品提供理论指导。

1 实验样品、仪器及方法

1.1 实验样品

所选桉木木屑原料来自湖北武汉郊区, 对木屑进行粉碎干燥后选取粒径小于 1 mm 的颗粒作为实验原料, 在 105 °C 下烘干后测得的工业分析与元素分析结果如表 1 所示, 本文中 O 元素采用差减法得出。木屑原样挥发分含量较高(83.88%), 灰分含量较低(2.11%), 而碳元素含量也较高(48.53%), 说明木屑是一种典型的生物质原料, 有利于后续热解利用。

收稿日期: 2016-04-26

基金项目: 国家自然科学基金(51476067); 中央高校基本科研业务费(HUST: CX15-019)

通信作者: 陈汉平(1962—), 男, 博士、教授、博士生导师, 主要从事煤及生物质的高效转化与资源化利用方面的研究。

fbghust@163.com

表1 木屑及热解炭的工业分析与元素分析结果

Table 1 Proximate and ultimate analysis result of woody shavings and the pyrolyzed char

样品	工业分析/%			元素分析/%					低位发热量/MJ·kg ⁻¹
	挥发分	灰分	固定碳	[C]	[H]	[N]	[S]	[O]	
RS	83.88	2.11	14.01	48.53	5.90	0.11	1.96	41.39	22.46
T250	81.31	2.32	16.37	50.40	5.68	0.10	1.48	40.02	23.42
T350	35.43	3.50	61.07	61.77	4.98	0.16	1.14	28.45	25.99
T450	23.05	4.85	72.10	74.22	3.77	0.22	0.82	16.12	27.95
T550	12.28	6.78	80.93	84.68	2.62	0.24	0.74	4.94	29.16
T650	8.37	7.36	84.26	88.10	1.74	0.29	0.66	1.85	29.40

注：RS、T250、T350、T450、T550、T650 分别代表原样和热解温度为 250、350、450、550、650 ℃的热解生物质炭的样品。

1.2 热解实验

木屑的热解实验在固定床管式炉上进行，将管式炉预先升至设定温度并通入 N₂ (800 mL/min, 99.99%), 然后进行木屑的热解实验。每次实验，取 3 g 干燥后的木屑样品放入坩埚中进行热解，热解温度分别为 250、350、450、550、650 ℃，热解时间为 30 min，反应结束后，待固体残留物热解炭冷却到环境温度后取出，研磨 3 min 后干燥放置，备用。具体热解过程见文献[14]。热解实验完成后，分别对 5 种热解炭进行测试分析。其中，采用元素分析仪 (Vario Micro Cube, 德国) 测成型炭的 C、H、N、S 等质量含量，工业分析则依据固体生物质燃料工业分析标准 (GB/T 28731—2012) 进行，具体方法见文献[7]，而热解炭中无机矿物质元素相对质量含量采用 X 射线荧光探针 (XRF, EAGLE III, 美国) 测量，低位发热量由氧弹量热仪 (Parr 6300, 美国) 测试后计算得到，热解炭颗粒的粒径分布由激光粒度分析仪 (MS2000, Malvern Instruments Ltd., 英国) 测试得到。固体焦炭的有机化学结构分析是根据傅里叶红外光谱分析仪 (FTIR, VERTEX 70, 德国) 测试的光谱图结果得到的，具体分析方法见文献[15]。

1.3 压缩成型实验

生物炭的压缩成型实验在中国制造的 CMT5205X 型万能材料试验机上进行^[7]，试验机能实时记录生物炭在压缩过程中的力、位移与时间参数。实验中采用从美国的 Sigma-Aldrich 公司购买的碱性木质素为黏结剂并添加一定的水分后对生物炭进行压缩制备成型炭，目的是增加炭粉末在成

型时的毛细吸附力以及促进氢键的形成，而木质素在压缩过程中的软化及变形能黏结炭颗粒而聚集形成成型炭块^[7]。因此实验时首先称取一定质量的生物炭与水、木质素按照 10:3:1 的比例混合均匀后添加到成型模具中，然后放置于万能试验机上进行压缩试验，当试验机最大压力达到 40 kN 后保持位移不变进行泄压，3 min 后进行脱模取出成型炭块以备后续性能测试。每种温度的热解炭均压制 3 个成型块，后面各项测试为 3 个成型块测试的平均结果，据计算，其误差在 5% 以内。

1.4 成型炭品质的测定

密度、硬度是成型燃料的 2 个关键品质参数，较高密度和硬度的成型炭可提高运输存储效率，降低运输成本，还可延长燃料燃烧时间，使燃烧更加稳定持久，这也是高炉焦检测的重要指标之一。本研究中成型炭体积密度是根据成型块的质量与体积之比计算得到的，而硬度则利用万能试验机测试得到，将成型块侧面放置于试验机水平压盘上，采用直径为 5 mm 的压杆向下压成型块，记录成型块出现裂纹或压破瞬间的最大压力值即为成型炭的硬度。

成型炭的燃烧特性实验在热重分析仪 (Diamond TG/DTA, USA) 上进行，实验中，样品质量为 10 mg，空气流量控制在 120 mL/min，控制升温程序为：首先从室温以 10 ℃/min 升至 105 ℃并保温 10 min 使样品完全干燥，然后以同样的升温全，最后热重燃烧实验结束，热重燃烧炉迅速降温。

2 结果与讨论

2.1 木屑热解炭的特性

2.1.1 热解炭的物理组成特性

不同热解温度下木屑热解焦炭的工业、元素分析结果如表 1 所示。分析基准为空气干燥基,本文中 O 元素采用差减法得出。由于生物质具有较高的挥发分而导致燃烧着火温度降低、燃烧效率下降,同时存在燃烧中有害气体的排放以及燃烧不完全等问题^[16]。而热解过程能降低生物质挥发分含量并提高固定碳含量。如表 1 所示,随着热解温度的升高,热解炭的挥发分显著降低,固定碳含量明显升高,而灰分则稍微升高,在 650 ℃时,热解炭中挥发分为 8.37%,固定碳为 84.26%。随着温度的升高,生物质中半纤维素、纤维素以及木质素逐渐分解,有机挥发分分解而炭化程度逐渐增强,且发热量也逐渐增大。相较于生物质燃烧,热解炭的燃烧温度升高,燃烧效率增大,放热量多,热解炭比生物质原样更适合与煤掺烧发电^[17]。元素分析结果表明,随着温度的升高,生物炭含碳量增大,含氧量明显降低,H、S 等元素含量也降低,可推测出燃烧含硫污染物排放降低,是一种较好的燃料。

由 XRF 测得的木屑与热解炭的无机元素种类及其含有率如表 2 所示。其中,无机元素含有率定义为热解炭中无机元素质量分数与生物质原样中该元素质量分数之比再除以相应温度下的热解炭质量产率,其表达式如式(1)所示。

表 2 温度对木屑热解炭无机元素含有率的影响						
Table 2 Effect of temperature on inorganic yield in solid char						
元素	RS	T250	T350	T450	T550	T650
[Al]	100	93.32	10.14	5.41	10.75	13.32
[Si]	100	92.06	29.84	15.37	25.27	30.56
[P]	100	56.46	20.36	9.98	12.67	13.86
[S]	100	74.98	33.57	26.70	13.41	13.24
[K]	100	96.64	38.48	32.25	24.46	23.87
[Ca]	100	88.58	33.05	25.45	22.66	18.00
其他	100	90.85	19.91	14.46	12.37	10.95

$$y_{\text{inorganic}} = \frac{m_{\text{char}}}{m_{\text{raw}} \cdot y_{\text{char}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_{char} ——热解炭中某无机元素的质量分数,%; m_{raw} ——生物质原样中某无机元素的质量分

数,%; $y_{\text{inorganic}}$ ——原样和热解炭中某无机元素的含有率,%; y_{char} ——相应温度下的热解炭产率,%。

木屑及其热解炭中存在的无机元素主要为 K、Ca、Si、Al、P、S 等,不同无机元素在热解过程中的催化作用不同,而且随着热解温度的变化,其存在形式以及赋存形态也会随之发生改变。K、Na、Ca 等碱金属/碱土金属元素在热解气化以及燃烧过程中的催化作用会显著影响生物质的热化学转化过程,且转化后易形成低熔点化合物而造成锅炉的积灰结渣,对燃烧设备的安全运行构成危害^[18-21]。如表 2 所示,随着热解温度的升高,K、Ca、S 等元素含有率逐渐降低,其他种类无机元素含有率也明显降低,可推测 K、Ca 等碱金属元素的减少能有效降低生物炭燃烧过程中的积灰结渣倾向,有助于设备的连续可靠运行,这与 Reza 等^[22]和 Kambo 等^[23]的研究结果一致。

图 1 给出了热解生物炭的平均粒径和体积密度随热解温度的变化。可看出,随着热解温度的升高,热解炭颗粒粒径减小。这是由于在高温下生物质颗粒热裂解释放出挥发性气体造成颗粒内部的坍塌破碎以及解聚,导致颗粒粒径减小。

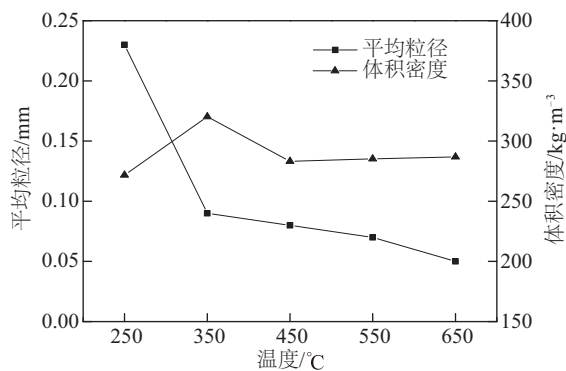


图 1 木屑热解炭的物理粒径及体积密度变化图
Fig. 1 The average particle size and bulk density of woody char derived from different pyrolysis temperatures

从图 1 还可看出,热解炭的体积密度先略有增大再减少,但基本保持在 250~300 kg/m³,变化不大。在 350 ℃时热解炭的体积密度略高,可能是由于热解炭的体积密度与炭颗粒粒径、孔隙结构及其排列方式有关。颗粒粒径越小,内部孔隙率越低,颗粒间排列越紧凑,热解炭体积密度越大^[24]。当温度从 250 ℃增至 350 ℃时,颗粒的平均粒径急剧减小,所以体积密度增大,继续升高热解温度,颗粒粒

径减小程度不大,但此时挥发分大量析出,使颗粒的孔隙率增大。考虑到生物质的分散性及季节性分布,生物炭较低的体积密度会显著增大其运输存储费用而不利于大规模工业应用,因此对生物炭成型处理提高其体积密度以及能量密度有显著的实践意义。

2.1.2 热解炭的化学结构特性

木屑及其热解炭的化学官能团结构如图2所示。木屑原样含有的主要有机官能团有 O—H ($3200\sim 3700\text{ cm}^{-1}$)、C—H ($500\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 和 $2850\sim 2925\text{ cm}^{-1}$)、C=O ($1650\sim 1770\text{ cm}^{-1}$)、C—O ($900\sim 1160\text{ cm}^{-1}$)等,主要存在于木屑中的半纤维素、纤维素以及木质素中,随着热解温度的升高,首先是半纤维素和纤维素的热解,因此从原样变化到 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热解炭的过程中,O—H、C—H、C—O 等振动明显减弱,热裂解反应主要产生 CO、CO₂ 等气体以及 H₂O 和一些含氧有机大分子。当热解温度达到 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上后,主要是木质素的裂解,木质素发生解聚以及脱烷基等反应使生物炭芳环化^[25],形成了位于 $1430\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ 的 C—H 芳环振动。而在高温热解炭中,基本不存在红外官能团的振动,说明热解炭已经炭化完全。

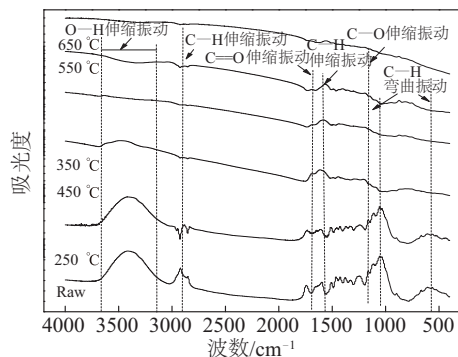


图2 木屑及热解炭的FTIR分析图谱

Fig. 2 The FTIR spectrum of woody shavings and char products

随着热解温度的升高,生物炭中含氧官能团逐渐裂解,高温炭中基本不含含氧官能团,经过热裂解处理,生物炭疏水性能得到改善^[26,27],有利于生物炭的长时间存储及远距离运输。然而,由于生物炭吸水性变差,在添加水分成型时,其与水分结合能力变弱,不利于形成分子间氢键,削弱了颗粒与水分之间的毛细吸附力,不利于生物炭的成型加工。

因此,在进行生物炭的成型处理中,一般会加入黏结剂,促进炭颗粒的粘结成型。

2.2 木屑热解炭的成型特性

热解炭具有较高的固定碳含量、热值以及较低的含氧量,发达的孔隙结构以及较好的研磨特性、疏水特性,可作为工业燃料以及吸附剂等使用,然而热解炭由于体积密度和能量密度较低,阻碍了其大规模应用。因此,将热解炭压缩处理制取成型热解炭,能有效改善其可利用性能。

2.2.1 成型炭的品质特性

不同温度下的木屑热解炭在 40 kN 压力、添加 30% 水分、采用 10% 木质素为黏结剂等条件下压缩得到的成型炭的体积密度、抗压强度等特性如图3所示。随着热解温度的升高,成型炭块的体积密度先显著降低后显著升高,在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时最低,为 787.46 kg/m^3 。较之于热解炭,成型后炭块体积密度可增大到原样炭粉末的 $2.6\sim 3.7$ 倍,随着温度的升高,成型炭的能量密度有明显提升 ($21.24\sim 30.64\text{ GJ/m}^3$)。同时,成型炭的抗压强度随温度的升高也先降低后升高, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 成型炭的抗压强度达到 12.98 MPa 。

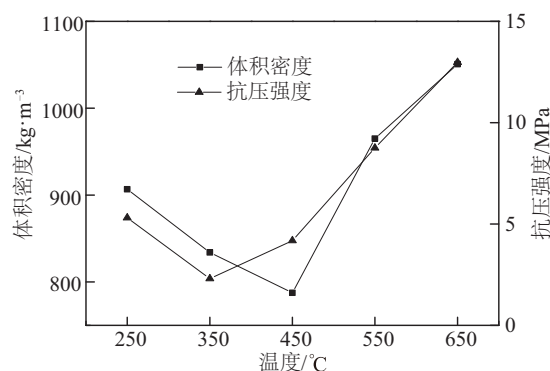


图3 木屑成型炭的品质特性图

Fig. 3 The quality of woody char pellets derived from chars pyrolyzed at different temperatures

在成型挤压过程中,木质素会发生形状及性状的改变,粘结炭颗粒而起到固体桥键的作用,能有效促进生物炭的成型^[28,29]。压缩过程中水分的渗透和流动,不仅能与亲水性官能团结合形成氢键,还能在颗粒之间形成毛细吸附力及水分张力,促使热解炭聚集成型^[30]。另一方面,由于高温热解炭颗粒粒径较小,成型颗粒接触点增多,挤压排列更加致密均匀,成型后品质得到提升^[31,32]。因此,热解炭的

成型主要受到黏结剂、亲水官能团以及颗粒粒径的影响,较多的亲水性官能团、较小的颗粒粒径均有利于生物炭的成型,而低温热解炭亲水性官能团含量较高,高温热解炭颗粒粒径较小,而成型炭的体积密度与抗压强度等品质随温度的升高先降低而后升高,较高的热解温度,其成型炭块性能更好。考虑到提高热解温度焦炭产率将进一步下降,因此选取 550~650 ℃ 的热解炭压缩制取成型炭较为合适。

2.2.2 成型炭的燃烧特性

热重燃烧是成型炭燃料的重要燃烧特性,能反映燃料的燃烧状况及相关燃烧特性指数。选取品质较好的 550 ℃ 及 650 ℃ 成型炭及其热解炭原样进行热重燃烧实验,结果如图 4 所示。由图 4a 可看出,较之于生物炭,成型炭块失重曲线左移,这是因为成型炭块在较低温度下发生燃烧氧化反应,放热并导致质量变差。而如图 4b,成型炭失重峰较热解炭失重峰温度降低,且成型炭块失重温度范围也较大,说明将生物炭压缩成型后,其燃烧着火点降低,其燃烧反应活性增强,燃烧失重范围增大,燃烧放

热反应均匀^[33,34]。生物炭成型中,一方面加入木质素,燃烧中析出挥发分,增大反应活性;另一方面由于成型炭块密度增大,颗粒接触紧密,其传热传质得到加强,反应更加均匀充分。

因此,选用 550~650 ℃ 对生物质热解,然后对热解炭进行压缩成型能明显提升其体积能量密度,增加其抗压强度,并且成型炭具有较好的燃烧特性,是一种较为理想的成型燃料。

3 结 论

本文主要在不同温度下对木屑进行热解实验,分析木屑热解炭的基本物理组成特性及其化学结构,对热解炭进行压缩成型,并对成型炭的品质特性及热重燃烧特性进行研究,得出以下主要结论:

1) 随着热解温度的升高,生物炭的固定碳含量由 14.01% 提高到 84.26%, O、H、S 等元素含量降低,而热值由最初的 22.46 MJ/kg 提高到 29.40 MJ/kg。同时生物炭中 K、Si、Ca 无机元素含量率降低,因此与生物质原样比较,生物炭燃烧热值升高,且燃烧含硫污染物排放降低,能有效减少锅炉的积灰结渣,是一种较好的燃料。

2) 热解导致木屑中有机官能团裂解减少,并且随着温度的升高,生物炭中有机官能团逐渐消失。生物炭中 O—H、C—O 等含氧官能团的减少使其疏水性增强,提升了生物炭的存储运输性能,同时降低成型时生物炭与水分的结合能力,不利于生物炭的成型加工。

3) 将不同温度的生物炭成型后对其品质特性测试表明,随着热解温度的升高,成型炭的体积密度、抗压强度先有所降低后又明显升高。与热解炭粉相比,压制成型后炭块的体积密度增加到原样炭粉末的 2.6~3.7 倍,而 650 ℃ 的成型炭的抗压强度达到 12.98 MPa。成型炭能量密度则持续增大(21.24~30.64 GJ/m³),黏结剂、亲水官能团以及颗粒粒径等是影响成型过程及成型炭品质的重要因素。选用 550~650 ℃ 对生物质热解,然后对热解炭进行压缩成型,能明显提升其体积能量密度,增加其抗压强度,并且成型炭具有较好的燃烧特性,是一种较为理想的成型燃料。

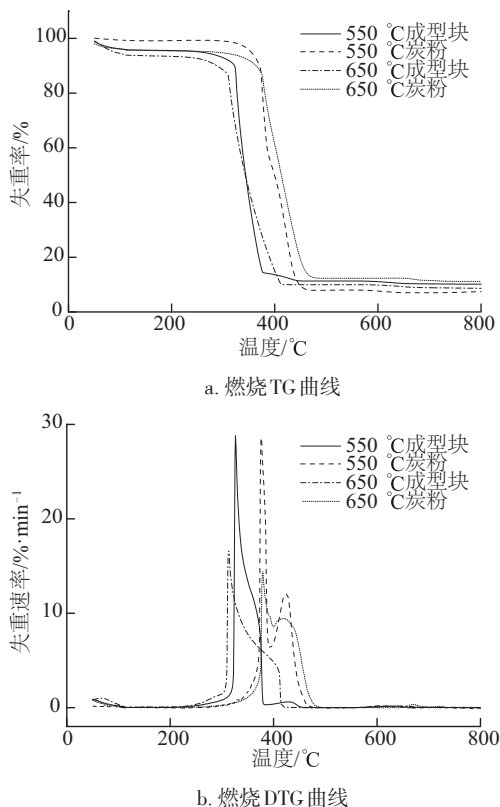


图4 木屑热解炭与成型炭热重燃烧对比图

Fig. 4 The thermogravimetric analysis of woody char and char pellets

[参考文献]

- [1] 宋春财, 胡浩权, 朱盛维, 等. 生物质秸秆热重分析及几种动力学模型结果比较[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(4): 311—316.
- [1] Song Chuncai, Hu Haoquan, Zhu Shengwei, et al. Biomass pyrolysis and its kinetic parameters with different methods[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(4): 311—316.
- [2] Carpenter D, Westover T L, Czernik S, et al. Biomass feedstocks for renewable fuel production: A review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors[J]. Green Chemistry, 2014, 16(2): 384—406.
- [3] Bazargan A, Rough S L, McKay G. Compaction of palm kernel shell biochars for application as solid fuel[J]. Biomass and Bioenergy, 2014, 70(4): 489—497.
- [4] Zhu Lingjun, Yin Shi, Yin Qianqian, et al. Biochar: A new promising catalyst support using methanation as a probe reaction[J]. Energy Science & Engineering, 2015, 3(2): 126—134.
- [5] Zhang Xiong, Zhang Shihong, Yang Haiping, et al. Influence of NH_3/CO_2 modification on the characteristic of biochar and the CO_2 capture[J]. Bioenergy Research, 2013, 6(4): 1147—1153.
- [6] Wang Shurong, Wang Haixia, Yin Qianqian, et al. Methanation of bio-syngas over a biochar supported catalyst[J]. New Journal of Chemistry, 2014, 38(9): 4471—4477.
- [7] Hu Qiang, Shao Jingai, Yang Haiping, et al. Effects of binders on the properties of bio-char pellets[J]. Applied Energy, 2015, 157: 508—516.
- [8] 吕微, 蒋剑春, 刘石彩, 等. 生物质炭成型燃料的制备及性能研究进展[J]. 生物质化学工程, 2010, 44(5): 48—52.
- [8] Lu Wei, Jiang Jianchun, Liu Shicai, et al. Research progression molding fuel of biomass charcoal preparation and performance[J]. Biomass Chemical Engineering, 2010, 44(5): 48—52.
- [9] Kong Lingjun, Tian Shuanghong, Li Zhaohui, et al. Conversion of recycled sawdust into high HHV and low NO_x emission bio-char pellets using lignin and calcium hydroxide blended binders[J]. Renewable Energy, 2013, 60(4): 559—565.
- [10] 周建斌, 段红燕, 李思思, 等. 杨木炭胶合成型速燃炭的制备与燃烧性能[J]. 农业工程学报, 2010, 26(6): 257—261.
- [10] Zhou Jianbin, Duan Hongyan, Li Sisi, et al. Preparation and combustion properties of inflammable carbon from poplar carbon[J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(6): 257—261.
- [11] 钱湘群, 陈腾蛟, 盛奎川, 等. 玉米/木薯淀粉基竹炭成型燃料的品质特性[J]. 农业工程学报, 2011, 27(Sup 1): 157—161.
- [11] Qian Xiangqun, Chen Tengjiao, Sheng Kuichuan, et al. Quality characteristics of bamboo charcoal briquette based on corn and cassava starch adhesive[J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(Sup 1): 157—161.
- [12] 严伟, 陈智豪, 盛奎川. 适宜炭化温度及时间改善生物质成型炭品质[J]. 农业工程学报, 2015, 31(24): 245—249.
- [12] Yan Wei, Chen Zhihao, Sheng Kuichuan. Carbonization temperature and time improving quality of charcoal briquettes[J]. Transactions of the CSAE, 2015, 31(24): 245—249.
- [13] 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.
- [13] 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.
- [14] Chen Yingquan, Yang Haiping, Wang Xianhua, et al. Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: Influence of temperature[J]. Bioresource Technology, 2012, 107: 411—418.
- [15] Chen Yingquan, Liu Biao, Yang Haiping, et al. Evolution of functional groups and pore structure during cotton and corn stalks torrefaction and its correlation with hydrophobicity[J]. Fuel, 2014, 137(4): 41—49.
- [16] Khan A A, de Jong W, Jansens P J, et al. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(1): 21—50.
- [17] Liu Z, Balasubramanian R. A comparison of thermal behaviors of raw biomass, pyrolytic biochar and their blends with lignite[J]. Bioresource Technology, 2013, 146(10): 371—378.
- [18] 王毅斌, 王学斌, 谭厚章, 等. 生物质燃烧过程中碱金属的结晶行为[J]. 燃烧科学与技术, 2015, 21(5): 435—439.

- [18] Wang Yibin, Wang Xuebin, Tan Houzhang, et al. Condensation behaviors of alkali salt vapors in biomass combustion[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2015, 21(5): 435—439.
- [19] 孟凡华, 杨天华, 孙 洋, 等. 生物质燃烧过程中碱金属迁移转化研究进展[J]. *可再生能源*, 2010, 28(5): 111—114.
- [19] Meng Fanhua, Yang Tianhua, Sun Yang, et al. Research progress migration and transformation of alkali metals during biomass combustion[J]. *Renewable Energy Resources*, 2010, 28(5): 111—114.
- [20] 陈 兢, 傅培舫, 张 斌, 等. 生物质燃烧中碱金属和氯沉积烧结行为分析[J]. *工程热物理学报*, 2014, (7): 1453—1456.
- [20] Chen Jing, Fu Peifang, Zhang Bin, et al. Deposition and sintering behavior of alkali metals and chlorine in biomass combustion[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2014, (7): 1453—1456.
- [21] 李 斌, 陈汉平, 杨海平, 等. 上吸式气化炉木屑气化结渣特性[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(5): 270—274.
- [21] Li Bin, Chen Hanping, Yang Haiping, et al. Slagging characteristics of sawdust gasification in updraft gasifier[J]. *Transactions of the CSAE*, 2011, 27(5): 270—274.
- [22] Reza M T, Lynam J G, Uddin M H, et al. Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2013, 49(1): 86—94.
- [23] Kambo H S, Dutta A. Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization[J]. *Applied Energy*, 2014, 135: 182—191.
- [24] Apaydın- Varol E, Pütün A E. Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 98(4): 29—36.
- [25] Xin Shanzhi, Yang Haiping, Chen Yingquan, et al. Assessment of pyrolysis polygeneration of biomass based on major components: Product characterization and elucidation of degradation pathways[J]. *Fuel*, 2013, 113(2): 266—273.
- [26] Saadon S, Uemura Y, Mansor N. Torrefaction in the presence of oxygen and carbon dioxide: The effect on yield of oil palm kernel shell[J]. *Procedia Chemistry*, 2014, 9(9): 194—201.
- [27] Peng Jianghong, Bi H T, Lim Jim Choon, et al. Study on density, hardness, and moisture uptake of torrefied wood pellets[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(2): 967—974.
- [28] Chen Wei-Hsin, Peng Jianghong, Bi Xiaotao. A state of the art review of biomass torrefaction, densification and applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 44: 847—866.
- [29] Castellano J M, Gómez M, Fernández M, et al. Study on the effects of raw materials composition and pelletization conditions on the quality and properties of pellets obtained from different woody and non woody biomasses[J]. *Fuel*, 2015, 139: 629—636.
- [30] Sun B, Yu J, Tahmasebi A, et al. An experimental study on binderless briquetting of Chinese lignite: Effects of briquetting conditions[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 124: 243—248.
- [31] Peng J H, Bi H T, Sokhansanj S, et al. A study of particle size effect on biomass torrefaction and densification[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(6): 3826—3839.
- [32] Serrano C, Monedero E, Lapuerta M, et al. Effect of moisture content, particle size and pine addition on quality parameters of barley straw pellets[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(3): 699—706.
- [33] Zhao Peitao, Ge Shifu, Yoshikawa Kunio. An orthogonal experimental study on solid fuel production from sewage sludge by employing steam explosion[J]. *Applied Energy*, 2013, 112: 1213—1221.
- [34] Gil M V, Oulego P, Casal M D, et al. Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(22): 8859—8867.

INTEGRATE QUALITY UPGRADING STUDY OF BIOMASS THROUGH PYROLYSIS AND DENSIFICATION

Zhu Danchen¹, Hu Qiang¹, He Tao², Yang Haiping¹, Wang Xianhua¹, Chen Hanping¹

(1. *State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;*

2. *Wuhan Optics Valley Blue Flame New Energy Limited Company, Wuhan 430079, China*)

Abstract: Pyrolysis is one of the most promising ways to utilize biomass efficiently and massively. This study focuses on the pyrolysis of woody biomass and the densification of the woody chars from different pyrolysis temperatures. The fuel properties of biochar are investigated and characteristics of the derived biochar pellets are explored. Results showed that the calorific value increases from 22.46 to 29.40 MJ/kg. And the organic functional groups of the char decrease gradually as the pyrolysis temperature increased. According to the analysis of the biochar pellets, it shows that the volume density and the compressive strength are all decreased initially and subsequently increase with the increasing temperature. And the energy density of pellets has an obvious improvement. At the pyrolysis temperature of 550 and 650 °C, the pyrolytic chars have high heating value, alkali metal content, and the corresponding densified pellets show considerable fuel qualities and combustion properties, which demonstrates more desirable fuel properties as renewable biofuels.

Keywords: biomass; pyrolysis; densification; combustion properties; quality upgrading