

预处理工艺对生物质成型燃料理化特性的影响研究

曹忠耀¹, 张守玉¹, 吴顺延², 王才威¹, 黄小河¹, 宋晓冰¹, 吕俊复³

(1.上海理工大学能源与动力工程学院, 上海市杨浦区200093; 2.中国电力工程有限公司, 北京市海淀区100048; 3.清华大学热能工程系, 北京市海淀区100084)

摘要: 棉杆(CS)和木屑(WS)经水热预处理(HT)和低温热解预处理(DT)后在同一条件下压制成生物质成型燃料, 分析生物质成型燃料的物理性质(表观密度、抗压强度)和燃烧特性(热值、着火温度、燃尽温度和综合燃烧特性指数), 考察HT和DT对不同种类生物质成型燃料理化特性的影响规律。结果表明: 与未预处理的棉杆与木屑成型燃料相比, 低温热解预处理后的两种生物质成型燃料的表观密度和抗压强度分别降低了0.03%~16.7%、23.2%~61.0%, 200 与230 水热处理后的两种生物质成型燃料的表观密度和抗压强度则分别增加了9.5%~27.3%、114.0%~241.3%, 而且, 水热处理后的生物质成型燃料的热值增加了5.1%~59.0%。与未预处理生物质成型燃料相比, 低温热解后的两种生物质成型燃料的燃烧特性基本不变, 而200 与230 水热处理后的两种生物质成型燃料的最大燃烧速率显著增大。230 水热处理后的生物质成型燃料热值为20.23~21.33MJ/kg, 最大燃烧速率为9.06~9.49%·min⁻¹, 综合燃烧特性指数为4.94~5.56min²·kg⁻³, 表观密度和抗压强度分别为1152.5~1154.3kg/m³和3.4~3.5MPa, 具有高热值及优燃烧性能, 且物理性能佳, 适合作为生活、工业锅炉燃料使用。

0引言

生物质原料分布分散、热值低、成分复杂,使得生物质资源的开发利用困难且经济性差[1]。制备生物质成型燃料是生物质能源利用的一种主要方式,可将质地疏松的生物质原料转化为结构致密、品质优良的燃料[2]。然而,由于生物质中的木质素等高分子聚合物的物理和化学抗降解屏障特性,在制备成型燃料时细胞壁组分不会被充分利用,导致生物质成型燃料的机械强度和能量密度偏低,严重阻碍生物质成型燃料品质的进一步提升[3]。

因此,使用适当的预处理工艺是实现生物质能源高效利用的必要手段。其中,水热预处理(HT)和低温热解预处理(DT)具有处理温度低、不需要催化剂、不需要特殊反应器以及预处理前对生物质颗粒尺寸要求低等优点[4],被广泛应用于生物质成型燃料的预处理工艺中。

国内外学者对生物质HT和DT过程进行了相关理论和实验研究,结果表明:DT预处理后制得的生物质成型燃料含水率低、可研磨性与疏水性好、适宜长距离运输及长时间储存[5-7]。Shang等[8]发现赤松在经过230~270 低温热解预处理后,热值由18.37MJ/kg升高至24.34MJ/kg,但是赤松成型燃料的机械强度却迅速降低。Faizal等[9]实验得出棕榈壳经250~300 低温热解预处理后能顺利压缩成型,而油棕果果皮只能在250 热解处理后成型成功,由此认为预处理温度是影响生物质成型性能最主要的因素。水热预处理后,生物质成型燃料的能量密度、强度和燃烧特性均得到显著改善[10-12]。Lynam等[13]在200~260 下制备了火炬松水热炭,发现随着水热温度的增加,水热炭的热值增加了30%,但其质量产率轻微降低。Yang等[14]发现水热炭的热值受生物质组成的影响最大,当木质素占比由71.2%增加到81.4%时,水热炭的热值由22.0MJ/kg增至27.7MJ/kg。

上述研究表明,DT和HT两种预处理方式均能提高生物质成型燃料的部分性能,并且预处理温度和生物质种类对生物质成型燃料的性能具有重要的影响。然而,上述研究仅针对单一预处理工艺,或以单一生物质原料为研究目标,而HT和DT处理过程对不同种类生物质成型燃料理化性能影响的对比研究罕有报道。

本文选用棉杆和木屑为原料,分别利用高压反应釜和固定床反应器对之进行水热预处理和低温热解预处理,并将处理后的生物质在同一条件下压制成型,通过对比分析生物质成型燃料的固相产物产率、表观密度、抗压强度、热值、着火温度、燃尽温度和综合燃烧特性指数等探索HT和DT对不同种类生物质成型燃料物理性能和燃烧特性的影响规律,并获取最佳预处理工艺条件。

1实验材料及方法

1.1实验原料制备

本文选用棉杆(CS)、木屑(WS)作为实验原料,其工业分析和元素分析结果见表1,灰分分析见表2。所有原料经自然

干燥后进行破碎、研磨，并使用标准筛筛分至20~25目(0.71~0.84mm)。

表 1 原料样品的工业分析和元素分析
Tab. 1 Proximate and ultimate analyses of the samples

样品	工业分析 $m_i/\%$				元素分析 $m_i/\%$					$Q_{\text{net,ad}}/$ (MJ/kg)
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	S_{ad}	
棉杆	10.73	2.92	75.02	11.33	42.28	3.21	40.26	0.17	0.43	17.5
木屑	8.98	3.15	78.76	9.11	45.83	2.87	38.98	0.16	0.03	17.6

表 2 原料样品的灰分组分分析
Tab. 2 Ash analyses of the samples

样品	$m_i/\%$									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	SO_3	K_2O	Na_2O	P_2O_5
棉杆	11.7	1.8	1.1	30.8	13.9	1.4	6.3	18.9	10.0	4.1
木屑	40.6	6.8	11.6	27.5	4.7	0.9	3.8	1.8	0.9	0.8

1.2实验装置及步骤

1.2.1 水热预处理实验

使用上海恬恒仪器有限公司生产的FCF-1L高压反应釜对原料进行水热预处理实验。将100mL超纯水及20g原料加入高压反应釜内搅拌均匀，通入氮气(纯度99.99%、流量200mL/min)20min以排出釜内空气。以5/min 的升温速率加热至目标温度(200、230、260) ，恒温30min后自然冷却至室温。经固液分离、自然干燥后制得水热样品，标记为水热棉杆(CS-HT)、水热木屑(WS-HT)。

1.2.2 低温热解预处理实验

使用上海贵尔机械设备有限公司生产的GR.AF12/16型固定床反应器对原料进行低温热解预处理实验。将生物质原料平铺于刚玉瓷舟底部，置于固定床反应器内，关闭炉门，抽真空后，通入氮气(纯度99.99%、流量200mL/min)以保证炉膛内形成惰性气氛。启动实验，以5/min 的升温速率升至目标温度(200、230、260) ，恒温30min后冷却至室温，制得热解样品，标记为热解棉杆(CS-DT)、热解木屑(WS-DT)。

1.2.3 热压成型实验

使用天津金孚伦科技有限公司生产的YP-30T成型机进行热压成型实验。将3.5g样品投入模具空腔内，将模具升温至75 后保持恒温。旋动预紧装置对原料施加一定的预紧力，上下摇动压把，操控底部的液压千斤顶不断上升而对原料进行压缩，加压至80MPa并保持3min后脱模，制得直径16mm、长度18mm的圆柱体成型燃料，标记为原料成型棉杆(CS-Raw-B)、热解成型棉杆(CS-DT-B)、水热成型棉杆(CS-HT-B)、原料成型木屑(WS-Raw-B)、热解成型木屑(WS-DT-B)、水热成型木屑(WS-HT-B)。

1.3分析方法

1.3.1 抗压强度及表观密度分析

使用德国Zwick/Roell公司生产的Z2.5-TH电子万能材料试验机对成型燃料进行抗压强度测试。使用电子天平、游标卡尺测量成型生物质的质量、直径和长度，以计算其表观密度。抗压强度 和表观密度 分别按式(1)、(2)计算：

$$\sigma = \frac{2F}{\pi dl} \quad (1)$$

$$\rho = \frac{4m}{\pi d^2 l} \quad (2)$$

式中: m 为成型燃料质量, kg; d 为成型燃料直径, m; l 为成型燃料长度, m; F 为成型燃料所能承受最大力, N。

1.3.2 热值和工业分析

使用长沙开元仪器有限公司生产的5E-

AC/PL快速氧弹量热仪测量生物质成型燃料的热值。按照GB/T28731—2012标准对生物质样品进行工业分析实验。

1.3.3 热重分析

使用美国TA公司生产的Q500热重分析仪进行成型燃料的燃烧特性分析实验。将5mg样品置于热重分析仪托盘上的刚玉坩埚中,以干燥的空气(60mL/min)作为载气,从室温升至150℃后停留30分钟以去除水分。然后以150℃/min作为TG/DTG曲线起始点开始记录,以5/min的升温速率升至600℃。

2 结果与分析

2.1 预处理工艺对固相产物产率的影响

由于存在不同的反应过程及反应机理,低温热解预处理与水热预处理所得生物质的固相产物产率有所不同。如图1所示,在相同预处理温度下,CS/WS-HT固相产物产率明显低于CS/WS-DT,且随着预处理温度的增加,CS/WS-HT的固相产物产率显著降低。在水热预处理过程中,亚临界水的存在促使生物质中的大分子物质发生水解,单糖之间的醚键、酯键接连断裂,并随着水热温度的增加,更多的固相组分被分解成液相及气相产物[15]。此外,水解反应是生物质水热预处理的初始反应,水解的活化能比低温热解活化能低[16]。因此,在水热条件下,生物质更易于降解,固相产物产率显著降低。然而,温度在260℃以下时的热解预处理对生物质固相组分的分解作用轻微,失重原因主要是水提取物、半纤维素及木质素小分子侧链的部分脱离与降解[17],因此,生物质经低温热解处理后仍具有较高的固相产物产率。

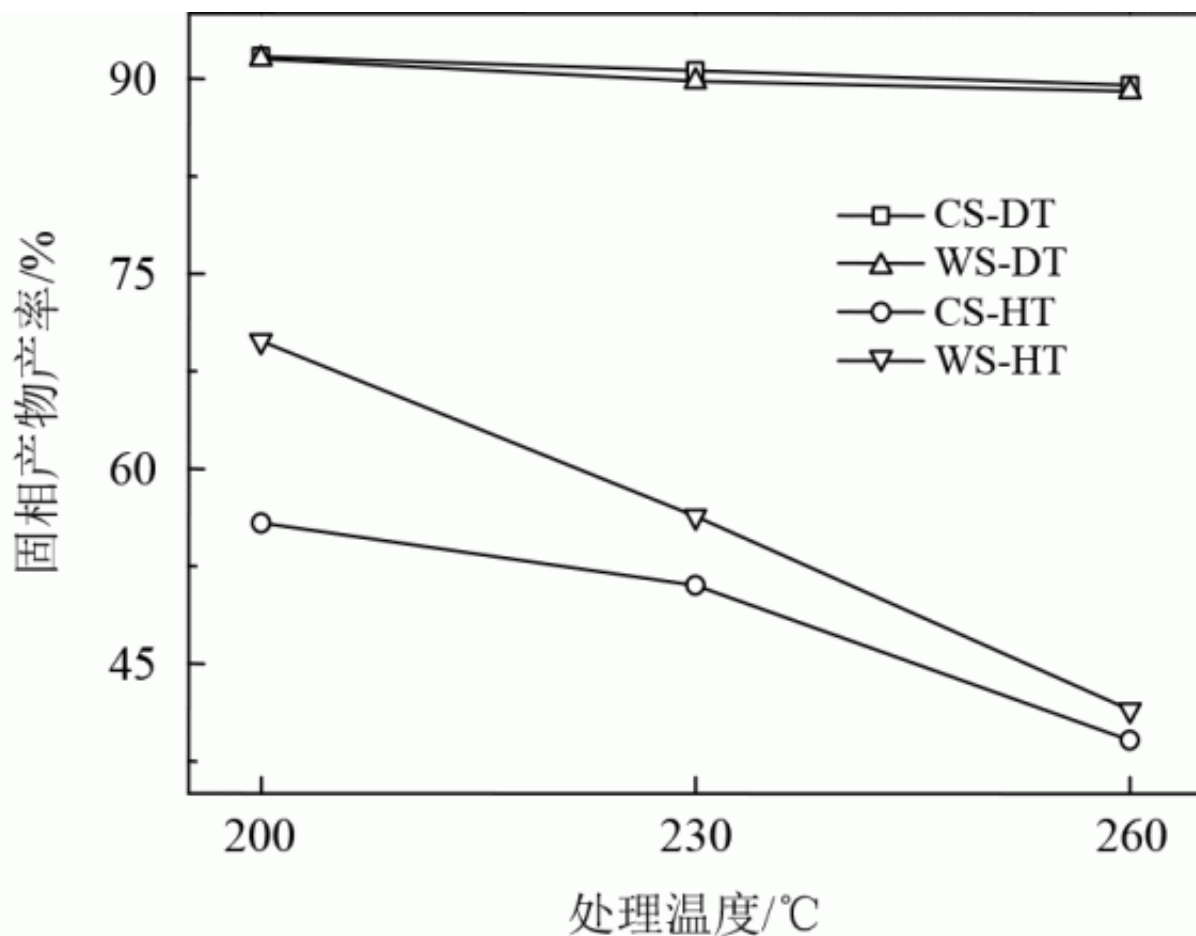


图 1 水热/热解预处理温度对固相产物产率的影响

Fig. 1 Solid product yield of samples at different pretreatment temperatures

对比不同种类的生物质, 由于生物质固相组分在260 °C以下的低温热解作用下依然能保持较高的完整性[17], 虽然生物质种类不同, 但是都表现出高固相产率, 故WS-DT与CS-DT的固相产物产率基本相同。而WS-HT的固相产物产率高于CS-HT。半纤维素热稳定性差, 水热温度达到200 °C时, 半纤维素中的 β -(1-4)糖苷键先断裂, 形成低聚糖和单糖, 经过进一步降解后形成5-羟甲基糠醛等糠醛[16], 水热温度达260 °C时半纤维素已完全分解为气相及液相物质[15]。而木质素的空间结构最为稳定, 在水热反应中最不易发生分解反应, 260 °C及以下的水热过程会对木质素的结构产生轻微的影响, 产生少量的低聚物、油和气[18]。因此, 若生物质中木质素含量较高, 则在水热预处理过程中质量损失少, 水热预处理后所得固相产物产率更高[19]。WS中木质素含量高于CS, 故WS-HT的固相产物产率比CS-HT高。

2.2 预处理工艺对生物质组分的影响

表3为不同工艺预处理后的棉秆及木屑样品的工业分析结果。由表3可见, 经低温热解处理后样品CS/WS-DT的水分含量有所降低, 而挥发分产率与固定碳产率均无明显变化。可见, 温度在260 °C以下时的热解预处理对生物质组分的影响较小。

表 3 预处理后样品的工业分析

Tab. 3 Proximate analyses of the samples after pretreatment

样品	工业分析/%			
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}
CS-Raw	10.7	2.6	86.9	13.1
CS-DT200	3.6	3.6	84.6	15.4
CS-DT230	4.1	2.4	84.3	15.7
CS-DT260	7.3	2.8	83.7	16.3
CS-HT200	7.9	3.5	85.5	14.5
CS-HT230	10.2	1.9	77.0	23.0
CS-HT260	6.5	2.1	63.4	36.6
WS-Raw	8.9	2.8	89.3	10.7
WS-DT200	3.1	2.3	87.4	12.6
WS-DT230	2.6	3.0	86.4	13.6
WS-DT260	5.5	2.5	85.7	14.3
WS-HT200	8.9	1.3	84.1	15.9
WS-HT230	7.1	1.1	77.6	22.4
WS-HT260	4.5	2.2	60.3	39.7

与低温热解预处理相比，水热预处理对生物质组分的影响显著。水热过程以水作为反应媒介，且整个过程都处于密闭反应容器中，故CS/WS-HT的水分含量比原料含水量略有降低，但高于低温热解生物质含水量。水热预处理过程中，随着水热温度的增加，更多的挥发分析出，致使CS/WS-HT的挥发分产率显著降低。另一方面，由于在水热预处理过程中，生物质部分水溶性无机盐溶于水溶液中，且水热过程中，水溶液呈现酸性，能够溶解样品中的部分酸溶性无机盐[13,20]，故水热处理可脱除生物质燃料中部分矿物质，使得CS/WS-HT的灰分产率比CS/WS-Raw低。水热过程降低了原料中挥发分以及灰分的产率，故CS/WS-HT的固定碳产率显著增加。其中，CS-HT200/230/260的固定碳产率比原料分别增加了10.7%、75.6%、180.2%，WS-HT200/230/260的固定碳产率比原料分别增加了48.6%、109.3%、271.0%。

2.3 预处理工艺对生物质成型燃料物理性能的影响

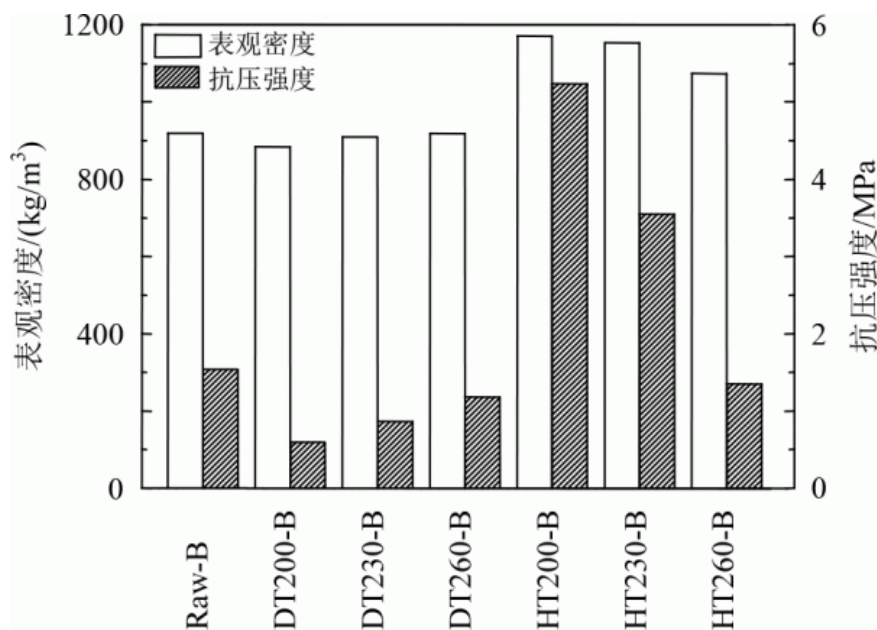


图2 不同预处理方式制备的成型棉杆的
表观密度及抗压强度

Fig. 2 Bulk density and compressive strength of the
briquette prepared from CS pretreated
by the different methods

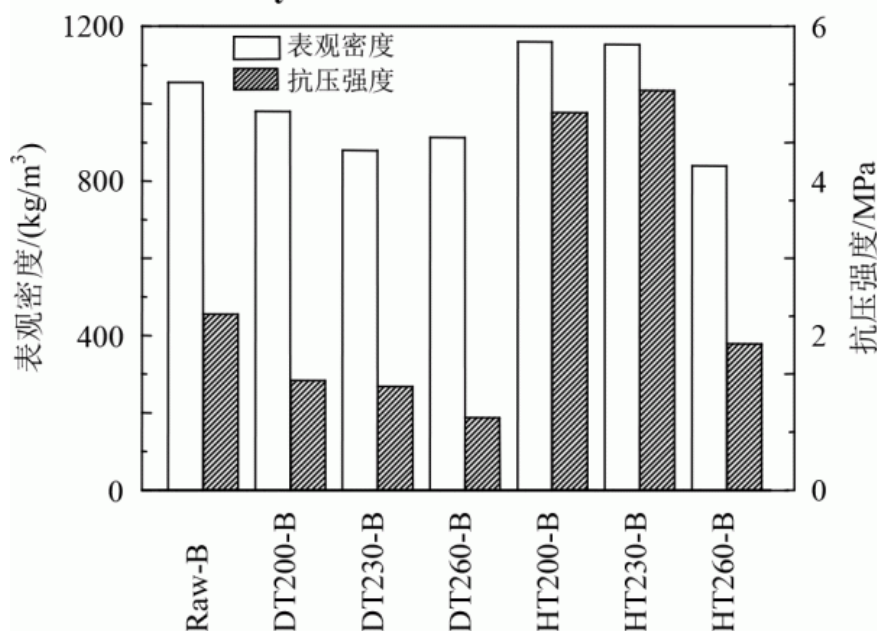


图3 不同预处理方式制备的成型木屑的
表观密度及抗压强度

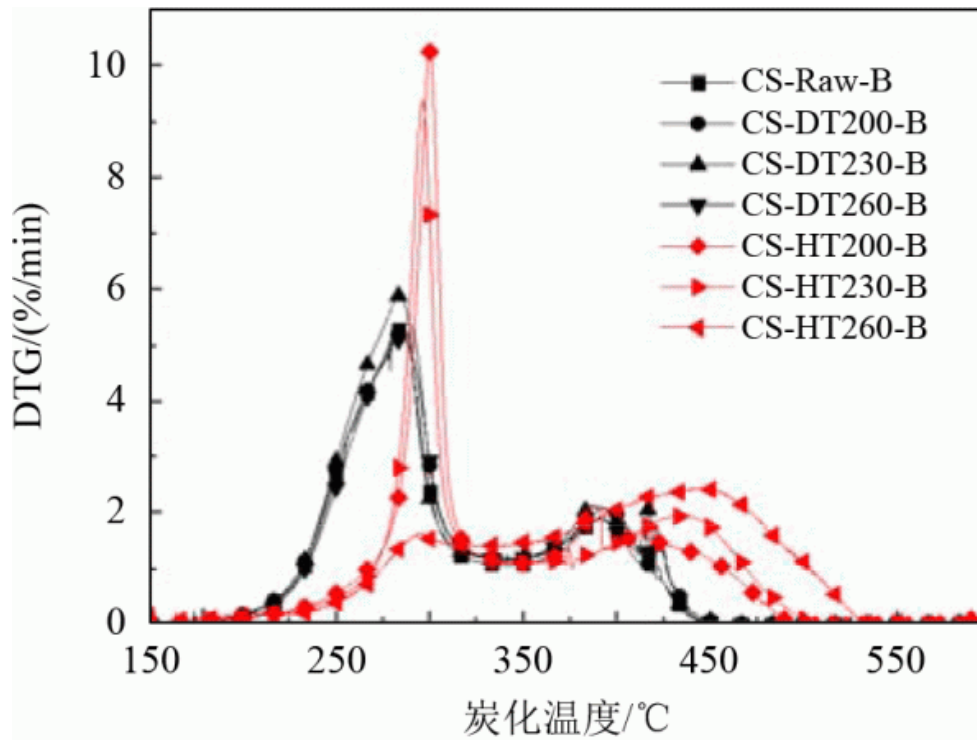
Fig. 3 Bulk density and compressive strength of the
briquette prepared from WS pretreated
by the different methods

如图2、图3所示, 低温热解预处理导致成型生物质的表观密度有所降低。CS-Raw-B的表观密度为 919kg/m^3 , 与CS-Raw-B相比, CS-DT200/230/260-B的表观密度降低了0.03%~3.9%; WS-Raw-B的表观密度为 1054kg/m^3 , 与WS-Raw-B相比, WS-DT200/230/260-B的表观密度降低了7.0%~16.7%。而HT能显著提高生物质成型燃料的表观密度。CS-HT200/230/260-B的表观密度比CS-Raw-B增加了16.9%~27.3%; WS-HT200-B和WS-HT230-B的表观密度比WS-Raw-B分别增加了10.0%、9.5%。但是, WS-HT260-B的表观密度比WS-Raw-B有所降低。

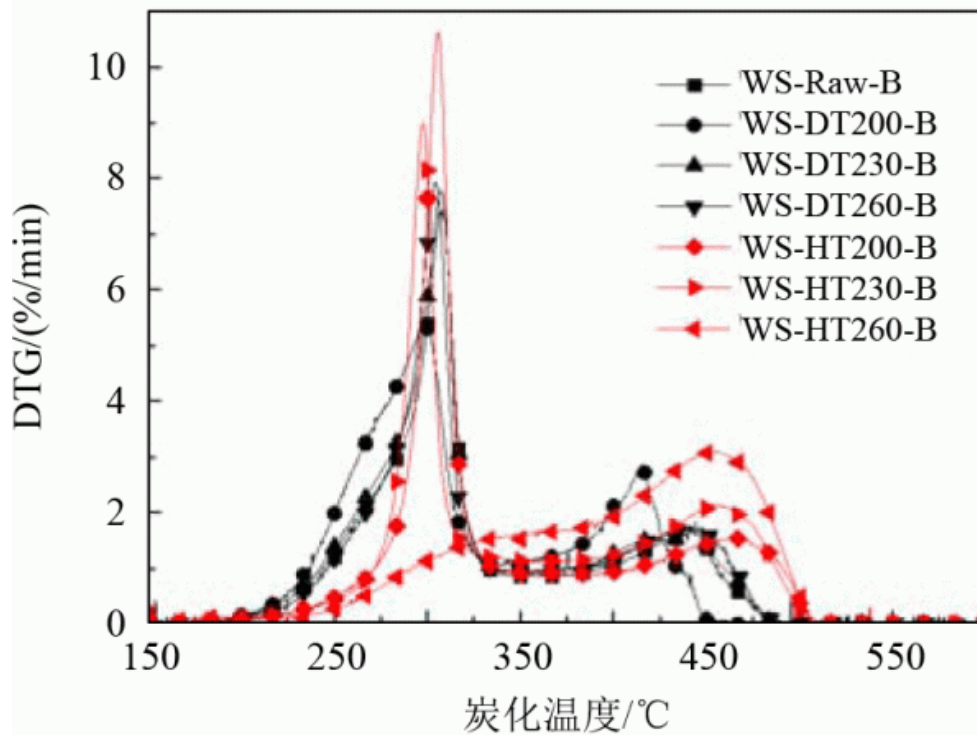
同样, 如图2、图3所示, DT预处理过程导致成型生物质的抗压强度降低。CS-DT200/230/260-B的抗压强度相比于CS-Raw-B降低了23.2%~61.0%, WS-DT200/230/260-B的抗压强度相比于WS-Raw-B降低了37.7%~58.7%。经200、230水热预处理后, 成型生物质的抗压强度得到显著的提高。CS-HT200-B、CS-HT230-B的抗压强度相比于CS-Raw-B分别提高了241.3%、131.5%, WS-HT200-B、WS-HT230-B的抗压强度相比于WS-Raw-B分别提高了114.4%、127.1%。然而, 当水热温度升至260℃时, 生物质中的天然粘结剂——木质素的结构被破坏, 颗粒间的粘结性能降低[21], 导致CS/WS-HT260-B的抗压强度降低。综上所述, CS/WS-HT230-B的表观密度和抗压强度分别为 $1152.5\sim 1154.3\text{kg/m}^3$ 和 $3.4\sim 3.5\text{MPa}$, 物理性能最佳。

与CS/WS-DT-B和CS/WS-Raw-B相比, 由于颗粒之间粘结性能的提高, CS/WS-HT-B物理性能显著提升。水热预处理对成型生物质黏结性能的影响主要有以下几点: 1) 水热预处理后的生物质表面更加平整规则, 提高了颗粒之间固态桥键的稳固性[17]; 2) 水热预处理能促使更多羟基、羧基、羰基等含氧极性官能团的产生, 提高了分子间H键及范德华力等静电吸引力[22]; 3) 在一定水热温度下, 木质素由固态转变为玻璃态, 从而在颗粒内部形成局部熔融和机械互锁, 起到促进成型、改善成型的效果[21]; 4) 水热预处理过程中, 产生大量生物油等极性有机化合物并附着在颗粒表面, 其在成型过程中扮演液态桥键的作用, 加强了相邻颗粒之间的黏结[23]。

2.4预处理工艺对生物质成型燃料燃烧性能的影响



(a) CS



(b) WS

图 4 生物质燃烧过程微分热重(DTG)分析曲线

Fig. 4 DTG curves of the biomass
briquette combustion process

图4为成型生物质燃烧过程的微分热重(DTG)分析曲线。如图4所示,在150 水分析出之后,成型生物质的燃烧过程可分为2个阶段:1) 150~350 为挥发分析出阶段,该阶段为成型生物质燃烧失重的主要阶段,在解聚反应作用下,成型生物质

内木质素、纤维素、半纤维

素等有机组分裂解,析出大量可燃性气体化合物(如CO

、CH₄等);2) 350~500 为燃烧阶段,该阶段的失重速率低于挥发分析出阶段。与CS/WS-DT-B和CS/WS-Raw-B相比,CS/WS-HT-B的DTG曲线均向高温区迁移,成型生物质燃烧过程延迟。同时,CS/WS-HT200/230-B的挥发分析出峰和燃烧峰均向高温区移动,且CS/WS-HT200-B挥发分峰值增加。但是,经过260 水热处理后的成型燃料的挥发分峰值降低,表明此样品的挥发分产率降低。

热值是评价生物质成型燃料化学性能的重要依据。如表4所示,与原料相比,DT成型生物质的热值基本保持不变,而HT成型生物质的热值随着水热温度的增加而显著增加,CS/WS200/230/260-HT-B的热值比CS/WS-Raw-B增加了5.1%~59.0%。成型生物质的热值与固定碳、挥发分及木质素含量存在高度线性相关关系,且随着固定碳和木质素含量的增加而增加[24]。如2.2节所述,经水热预处理后的成型生物质的固定碳产率显著增加,因此,随着水热温度的增加,成型生物质的热值也显著增加。对比CS和WS两种生物质原料,由于WS中的木质素含量高,故无论采用何种预处理方式,木屑成型生物质的热值都高于棉杆成型生物质。

表 4 成型生物质燃烧特性参数

Tab.4 Combustion characteristics of the biomass briquettes

样品	$Q_{\text{net,ad}}/(\text{MJ/kg})$	$V_{\text{mean}}/(\%/ \text{min})$	$V_{\text{max}}/(\%/ \text{min})$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$s \times 10^3/(\% \cdot \text{min}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-3})$
CS-Raw-B	17.51	2.16	5.33	232.91	418.65	5.07
CS-DT200-B	17.26	2.24	5.39	231.54	427.24	5.27
CS-DT230-B	18.29	2.30	5.92	231.16	422.64	6.03
CS-DT260-B	18.09	2.20	5.15	233.16	426.6	5.78
CS-HT200-B	18.41	2.06	10.31	267.8	457.8	6.47
CS-HT230-B	20.23	2.00	9.49	269.41	469.88	5.56
CS-HT260-B	25.66	1.76	2.45	274.68	493.37	1.54
WS-Raw-B	17.57	1.91	7.92	243.65	456.55	5.59
WS-DT200-B	18.68	2.25	5.36	235.56	434.37	5.01
WS-DT230-B	18.94	2.03	7.83	242.19	460	5.88
WS-DT260-B	18.64	1.98	7.94	246.27	464.94	5.57
WS-HT200-B	19.39	1.86	10.63	271.78	490.47	5.46
WS-HT230-B	21.33	1.96	9.06	271.53	487.47	4.94
WS-HT260-B	27.94	1.97	3.11	291.25	494.20	1.46

样品的燃烧特性可通过着火温度、燃尽温度和综合燃烧特性指数S表征。综合燃烧特性指数S可按式(3)计算[25]。

$$S = \frac{V_{\text{mean}} \cdot V_{\text{max}}}{T_i^2 \cdot T_f} \quad (3)$$

式中: V_{max} 、 V_{mean} 为最大和平均燃烧速率, $\% \cdot \text{min}^{-1}$;

T_i 、 T_f 为着火和燃尽温度, $^\circ\text{C}$ 。

从表4可见,低温热解处理后成型生物质的各个燃烧特性参数基本不变。由于半纤维素与纤维素的着火温度与燃尽温度低,而水热处理使半纤维素及纤维素发生分解,故水热处理后成型生物质的着火温度与燃尽温度均增加。水热温度增至200 及230 时,样品的最大燃烧速率增加。但是,当水热温度增至260 时,样品的最大燃烧速率降低,导致其综合燃烧特性指数S降低。对比CS成型生物质和WS成型生物质,CS成型生物质的S值高于WS成型生物质。研究表明,碱/碱土金属的存在能对半焦的燃烧起催化的作用[26],CS与WS灰分产率相近(见表3),但CS中的Ca、Mg、K、Na等碱/碱土金属含量均高于WS,故CS成型生物质的燃烧性能优于WS成型生物质。

综上所述, CS/WS-

HT230-B热值为20.23~21.33MJ/kg, 最大燃烧速率

为 $9.06\sim 9.49\% \cdot \text{min}^{-1}$, 综合燃烧特性指数为 $4.94\sim 5.56\text{min}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, 具有出色的燃烧性能。

3结论

1) 经水热预处理后, 生物质的固相产物产率显著降低, 而生物质经低温热解处理后仍具有较高的固相产物产率。

2) 热解预处理对生物质组分的影响较小, 而水热后生物质的挥发分以及灰分产率降低, 固定碳产率显著增加。

3) 与未预处理的成型燃料相比, 低温热解预处理后的棉杆与木屑成型燃料的表观密度和抗压强度分别降低了0.03%~16.7%、23.2%~61.0%, 200 与230 水热处理后的两种生物质成型燃料的表观密度和抗压强度则分别增加了9.5%~27.3%、114.0%~241.3%。

4) 低温热解处理后棉杆与木屑成型燃料的热值基本保持不变, 而水热处理后的两种生物质成型燃料的热值比未预处理的生物质成型燃料的热值增加了5.1%~59.0%。

5) 与未预处理生物质成型燃料相比, 低温热解后的棉杆与木屑成型燃料的燃烧特性基本不变, 而200 与230 水热处理后的两种生物质成型燃料的最大燃烧速率显著增大。

6) 230 水热

处理后的生物质成型燃料热值

为20.23~21.33MJ/kg, 最大燃烧速率为 $9.06\sim 9.49\% \cdot \text{min}^{-1}$

, 综合燃烧特性指数为 $4.94\sim 5.56\text{min}^2 \cdot \text{m}^{-3}$

, 表观密度和抗压强度分别为 $1152.5\sim 1154.3\text{kg/m}^3$ 和 $3.4\sim 3.5\text{MPa}$, 具有高热值及优燃烧性能, 且物理性能好, 适合作为生活、工业锅炉燃料使用。

参考文献

[1] 杨正虎, 袁益超, 刘聿拯, 等. 生物质能系统研究及发展[J]. 上海理工大学学报, 2004, 26(1): 35-41.

Yang Zhenghu, Yuan Yichao, Liu Yuzheng, et

- al. Development and research on the biomass energy system[J]. Journal of University of Shanghai For Science and Technology, 2004, 26(1): 35-41(in Chinese).
- [2] Xia Xianfei, Sun Yu, Wu Kai, et al. Optimization of a straw ring-die briquetting process combined analytic hierarchy process and grey correlation analysis method [J]. Fuel Processing Technology, 2016, 152: 303-309.
- [3] Seidl P R, Goulart A K. Pretreatment processes for lignocellulosic biomass conversion to biofuels and bioproducts[J]. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2016, 2: 48-53.
- [4] 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.
- [5] Bilgic E, Yaman S, Haykiri-Acma H, et al. Is torrefaction of polysaccharides-rich biomass equivalent to carbonization of lignin-rich biomass?[J]. Bioresource Technology, 2016, 200: 201-207.
- [6] Bai Xiaopeng, Wang Guanghui, Gong Chunxiao, et al. Co-pelletizing characteristics of torrefied wheat straw with peanut shell[J]. Bioresource Technology, 2017, 233: 373-381.
- [7] Xu Xiwei, Jiang Enchen, Lan Xiang. Influence of pre-treatment on torrefaction of *Phyllostachys edulis* [J]. Bioresource Technology, 2017, 239: 97-104.
- [8] Shang Lei, Nielsen N P K, Dahl J, et al. Quality effects caused by torrefaction of pellets made from Scots pine[J]. Fuel Processing Technology, 2012, 101: 23-28.
- [9] Faizal H M, Shamsuddin H S, Heiree M H M, et al. Torrefaction of densified mesocarp fibre and palm kernel shell[J]. Renewable Energy, 2018, 122: 419-428.
- [10] Stirling R J, Snape C E, Meredith W. The impact of hydrothermal carbonisation on the char reactivity of biomass[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 177: 152-158.
- [11] Wu Qiong, Yu Shitao, Hao Najia, et al. Characterization of products from hydrothermal carbonization of pine [J]. Bioresource Technology, 2017, 244: 78-83.
- [12] Gao Pin, Zhou Yiyuan, Meng Fang, et al. Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization[J]. Energy, 2016, 97: 238-245.
- [13] Lynam J G, Coronella C J, Yan Wei, et al. Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(10): 6192-6199.
- [14] Yang Wei, Shimanouchi T, Kimura Y. Characterization of the residue and liquid products produced from husks of nuts from *Caryacathayensis* Sarg by hydrothermal carbonization[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(4): 591-598.
- [15] Bobleter O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants[J]. Progress in Polymer Science, 1994, 19(5): 797-841.
- [16] 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.
- [17] Reza M T, Uddin M H, Lynam J G, et al. Engineered pellets from dry torrefied and HTC biochar blends [J]. Biomass & Bioenergy, 2014, 63: 229-238.
- [18] Peterson A A, Vogel F, Lachance R P, et al. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies [J]. Energy & Environmental Science, 2008, 1(1): 32-65.
- [19] Demirbaş A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass[J]. Energy Conversion & Management, 2000, 41(6): 633-646.
- [20] Chen Shoufeng, Mowery R A, Scarlata C J, et al. Compositional analysis of water-soluble materials in corn stover[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2007, 55(15): 5912-5918.
- [21] Reza M T, Lynam J G, Vasquez V R, et al. Pelletization of biochar from hydrothermally carbonized wood [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2012, 31(2): 225-234.
- [22] Liu Zhengang, Zhang Fushen, Wu Jianzhi. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment[J]. Fuel, 2010, 89(2): 510-514.
- [23] Liu Zhengang, Zhang Fushen. Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuels and chemical feedstocks[J]. Energy Conversion & Management, 2008, 49(12): 3498-3504.
- [24] Demirbaş A. Properties of charcoal derived from hazelnut shell and the production of briquettes using pyrolytic oil[J]. Energy, 1999, 24(2): 141-150.
- [25] Peng Xiaowei, Ma Xiaoqian, Xu Zhibin. Thermogravimetric analysis of co-combustion between microalgae and textile dyeing sludge[J]. Bioresource Technology, 2015, 180: 288-295.
- [26] Zhang Shouyu, Hong Ruoyu, Cao Jingpei, et al. Influence of manure types and pyrolysis conditions on the oxidation behavior of manure char[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(18): 4278-4283.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/175180.html>