

秸秆炭定向调控工艺优化试验

王冠^{1,2}, 赵立欣², 孟海波^{2*}, 徐杨¹, 丛宏斌², 张迎²

(1. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 2. 农业农村部规划设计研究院, 农业农村部农业废弃物资源化利用重点实验室, 北京 100125)

摘要: 秸秆炭化是秸秆综合利用的重要技术路径, 秸秆炭品质是市场化推广的主要指标, 其生产工艺调控是关键。该研究依托连续式作物秸秆炭化联产系统, 设计炭化工艺正交试验, 对生产的秸秆炭测算其热工特性参数和燃烧特性参数, 以秸秆炭产量、燃料比、碱性指数和无量纲综合燃烧指数等指标为秸秆炭的品质评价指标, 利用灰色关联分析法和综合品质评分法对评价指标和影响因素进行分析, 通过 CCD 中心复合试验设计的响应面法优化秸秆炭定向调控生产工艺。研究表明: 温度是影响秸秆炭品质的首要因素, 除秸秆炭产量外的五种秸秆炭品质评价指标重要性排序为, 综合燃烧指数、碳氢原子含量比、燃料比、碱性指数、高位热值, 生产的秸秆炭品质稳定, 接近于烟煤燃烧品质。CCD 响应曲面优化后的最佳工艺参数为, 铡切后的玉米秸秆经 600 °C 保温炭化 50 min 后, 秸秆炭产量为 53.05%, 其综合燃烧指数为 0.726 6。经验证试验, 试验值与预测值相差不足 0.2%, 拟合模型和响应曲面优化法准确可行, 且最优炭化工艺生产的秸秆炭燃烧品质有大幅度提升。通过该研究的炭化工艺可定向调控秸秆炭品质, 形成了可复制推广的高品质燃料化秸秆炭精准定向调控方法, 为连续式生物质炭化设备的推广应用提供支撑。

关键词: 炭; 秸秆; 优化; 高品质; 燃料化; 定向调控

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.16.023

中图分类号: TK6 S216.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2020)-16-0182-10

王冠, 赵立欣, 孟海波, 等. 秸秆炭定向调控工艺优化试验[J]. 农业工程学报, 2020, 36(16): 182-191. doi:

10.11975/j.issn.1002-6819.2020.16.023 <http://www.tcsae.org>

Wang Guan, Zhao Lixin, Meng Haibo, et al. Experimental study on optimization of directional regulation process on straw biochar[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(16): 182-191. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.16.023 <http://www.tcsae.org>

0 引言

中国作物秸秆资源非常丰富, 2018 年, 全国农作物秸秆产生总量 10.04 亿 t, 玉米、水稻、小麦三大类作物秸秆量分别达到 4.12、2.34、1.80 亿 t, 占秸秆总量的 79.2%。秸秆可收集资源量为 8.24 亿 t, 其中能源化利用占比较低, 只有 11.5%^[1-2]。秸秆在田间露天焚烧带来的环境污染问题不容忽视。中国自 2000 年以来, 针对农作物秸秆的综合利用出台多项法律法规^[3], 2015 年更是颁布了“史上最严”大气污染防治法, 对露天焚烧秸秆实施严厉处罚^[4], 并对秸秆的综合利用提供专项补贴, 作物秸秆的变废为宝尤为重要。如何使农作物秸秆科学、合理、高效、清洁的能源化利用是学者们关注的重点, 也是产业发展的需要。

热解炭化技术是秸秆能源化利用的有效技术路径, 其产品生物炭具有多种用途, 在提升土地肥力^[5-6]、降低土壤重金属污染^[7]、替代化石燃料^[8]、净化污水与废

气^[9]、固碳减排^[10]等领域被广泛应用。近年来, 国内外的大量学者致力于秸秆热解炭化技术与装备的研究^[11-14], 国内学者纷纷以玉米秸秆、棉花秸秆、稻壳、花生壳等为原料, 利用设计制造的外热间歇式生物质炭化炉^[15]、热辐射式秸秆炭化炉^[16]、内加热连续式生物质中式炭化设备^[17]、直立连续式生物质炭化设备^[18]、回转连续式炭化设备^[19]、卧式连续生物质炭化设备^[20]等炭化设备生产各种生物炭。大中小型炭化设备种类繁多, 炭化工艺各不相同, 生产的秸秆炭品质参差不齐。如何寻找一套广泛适用的、高品质秸秆炭的炭化工艺方案, 连续稳定生产高品质燃料化秸秆炭, 使连续式均匀炭化生产设备可快速复制推广, 是本文开展研究工作要解决的问题。

大量研究表明: 炭化温度、炭化时间和原料粒度是对秸秆炭品质影响最为重要的 3 个因素^[21]。本文着重研究这 3 个因素对连续式作物秸秆分段均匀炭化多联生产工艺的影响, 并根据产生秸秆炭的用途定向调控热解炭化生产工艺, 为连续式秸秆炭化设备的推广应用提供支撑。

1 材料与方法

1.1 试验仪器设备

1.1.1 试验设备

依托农业农村部规划设计研究院自主研发的连续式作物秸秆分段均匀炭化多联生产设备, 开展试验研究。

收稿日期: 2020-04-08 修订日期: 2020-08-11

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项: 作物秸秆能源化利用高效清洁利用技术研发集成与示范应用(201503135)

作者简介: 王冠, 博士生, 主要从事生物质能源利用方面的研究。

Email: wangguanyang@126.com

*通信作者: 孟海波, 研究员, 主要从事农业农村废弃物资源化利用技术与政策研究。Email: menghb7029@163.com



图 1 设备图^[22]

Fig.1 Equipment figure

1. 1. 2 试验仪器

元素分析仪 (PE-Series II2400, 美国), 差热-热重分析仪 (岛津 DTG-60A, 日本), 电感耦合等离子发射光谱仪 (岛津 ICP-9000, 日本), 氧弹热量计 (河南鹤壁), 9QS-16.0 型铡草机, HLP 粉碎机 (筛孔径 6 mm, 北京环亚天元机械有限公司)、FW100 型高速万能粉碎机 (天津泰斯特仪器)、101-1A 型电热鼓风干燥箱、分析天平 (精度 0.000 1 g)、XL-1 型高温炉、干燥器、可调温电阻炉等。

1. 2 试验原料

采集北京市大兴区礼贤镇周边玉米秸秆为原料, 原料经 30 d 摊平自然晾晒后铡切成约 2 cm 长度的小段, 装入密封试验袋备用, 部分铡切后的玉米秸秆用 HLP 粉碎机进行粗粉到 0.5 cm 左右, 装入密封袋试验待用。

1. 3 连续式热解炭化工艺试验设计

1. 3. 1 炭化工艺试验

依托连续式作物秸秆分段均匀炭化多联产生系统, 按照表 1 所示的热解工艺参数, 进行连续式秸秆热解炭化工艺正交试验, 试验设计如表 2 所示。

表 1 试验设计

Table 1 Test parameters

试验参数 Test parameters	炭化温度 Carbonization temperature A/℃	炭化时间 Carbonization time B/min	原料粒径 Particle size C/cm
1	350、400、450、500、550	30	铡切后的玉米秸秆 (2 cm)
2	300、400、500、600、700	40	粉碎后的玉米秸秆 (0.5 cm)
3	500、500、500、500、500	50	
4	700、700、700、700、700	60	

试验过程为: 先将设备按照试验条件, 升温到目标温度, 用喂料器将玉米秸秆螺旋输送到炭化炉中, 进料后通入 99.99% 的氮气吹扫 5 min, 保持设备内呈无氧状态。通过控制螺旋转速来控制炭化时间, 至炭化完成后, 通过水冷螺旋降温后将秸秆炭收集入箱。

因生产的秸秆炭计划用途为燃料炭, 故对 16 组工艺试验生产秸秆炭的燃料特性进行综合评价分析。总结前人的研究成果^[23-27], 选取产量、燃料比、元素含量比、碱性指数、高位发热量和无量纲综合燃烧指数 Z 等指标作为秸秆炭能源化利用品质评价指标。

秸秆炭产量通过炭化试验前后秸秆炭的质量和原料玉米秸秆的质量比计算得出; 热工特性分析参照《生物质成型燃料试验方法》^[28]测定一般样品水分 M 、灰分 A 、挥发分 V 、固定碳 $FC=100\%-M-A-V$; 燃料比 $FR=FC/V$; 发热量 Q_b 用氧弹热量计通过燃烧法测定; 高位发热量

$HHV=Q_b-94.1S+\alpha Q_b^{[29]}$; 有机元素分析用元素分析仪通过燃烧法测定 C、H、O、N、S 元素含量; 秸秆炭经干灰灰化法处理后, K、Na 元素含量由 ICP 测定, 碱性指数 $AI=(K_2O+Na_2O)/HHV^{[30]}$; 利用差热-热重分析仪通过热重分析法测试最大燃烧速率 V_{max} 、着火温度 T_1 、燃烧时间 t_1 、燃尽温度 T_2 、燃尽时间 t_2 等秸秆炭的燃烧特征参数, 并采用无量纲综合燃烧指数 Z 从着火、燃烧和燃尽三方面综合评价秸秆炭的燃烧性能, 起始温度 T_0 取室温 25℃, 综合燃烧指数 $K=(T_0/T_1)^2(\Delta t_q/\Delta t_h)^{[27]}$, 其中前期燃烧时间 $\Delta t_q=t_{max}-t_1$, 后期燃烧时间 $\Delta t_h=t_2-t_{max}$ 。热重测试试验条件为: 铂金坩埚, 单次进样量 3~5mg, 升温速率为 10℃/min, 升温至 1 000℃, 气氛为空气。

表 2 试验设计

Table 2 Test design

试验号 No.	A	B	C	空白 Blank
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	1	3
4	1	4	2	4
5	2	1	1	4
6	2	2	2	3
7	2	3	1	2
8	2	4	2	1
9	3	1	2	2
10	3	2	1	1
11	3	3	2	4
12	3	4	1	3
13	4	1	2	3
14	4	2	1	4
15	4	3	2	1
16	4	4	1	2

1. 3. 2 CCD 试验设计

通过前面的正交试验的分析结果, 进行响应曲面 CCD 试验设计, 试验结果采用 Design-Expert8.0 软件分析。通过响应面优化试验找出最佳高品质燃料化秸秆炭工艺参数。

1. 3. 3 验证试验

通过响应曲面优化后得到的最佳生产工艺, 进行验证性试验, 重复 3 次。并测试最优生产工艺下的秸秆炭品质指标参数。

2 结果与分析

2. 1 炭化工艺试验

2. 1. 1 秸秆炭指标测试结果分析

1) 秸秆炭热工特性参数

玉米秸秆和几种煤的热工特性参数见表 3。对 16 组炭化工艺试验产生的秸秆炭的产量进行测算, 测试秸秆炭的一般样品水分、灰分、挥发分、固定碳、发热量等指标结果见表 4。

对于 16 组工艺试验生产的秸秆炭各项测试指标分析发现: 使用连续式作物秸秆分段均匀炭化系统生产的秸秆炭, 其 C、H、O、N、S 各元素含量平均值为: 63.91%、3.07%、9.34%、1.34%、0.01%, 灰分平均值为 13.56%、挥发分平均值为 33.46%, 该设备和工艺生产的秸秆炭品质比较稳定, 介于烟煤和无烟煤之间^[31]。

表 3 几种煤的分析数据^[31]
Table 3 Analysis of several types of coal

项目 Item	无烟煤 Anthracite	烟煤 Bitumite	褐煤 Lignite	玉米秸秆 Maize straw
C/%	73.32	58.34	44.6	46.95
H/%	3.12	3.27	4.5	4.00
O/%	5.74	7.86	31.08	38.30
N/%	1.27	1.32	1.08	1.43
S/%	1.43	1.81	1.18	0.46
HHV/(MJ·kg ⁻¹)	27.25	22.78	17.16	15.63
V/%	7.86	14.56	29.27	78.33
A/%	20.05	29.55	15.79	1.72
FC/%	69.97	58.34	39.01	12.82
FR	8.90	4.01	1.33	0.16

不同的工艺参数对秸秆炭的产率影响很大, 16 组不

同的工艺参数下的炭产率由 32.75% 到 82.50%, 差异很大, 尤其是第 3 组和第 10 组试验生产的秸秆炭产率高达 82.50%, 但其水分含量同样很高, 超过 25%, 分析其原因是在出炭环节受螺旋水冷循环降温出炭工艺的影响, 有部分水蒸气及热解焦油冷凝进入到秸秆炭中, 结合秸秆炭固定碳和弹筒发热量的数值也可以验证这一猜测, 并且热重分析发现第 3 组和第 10 组试验生产的秸秆炭的 DTG 曲线在 100 °C 左右出现明显的失水峰, 在 800~900 °C 之间有小燃烧峰存在, 也可以证明这两组试验的工艺有少量焦油混入秸秆炭中。但对秸秆炭的热值影响不大, 16 组试验生产的秸秆炭平均高位热值 24.45 MJ/kg, 从热工特性上看, 所生产的秸秆炭介于烟煤和无烟煤之间。

表 4 秸秆炭指标测试结果
Table 4 Pyrolysis carbon index test results

样品编号 Sample No.	炭产量 Carbon yield/%	水分 Moisture/%	灰分 Ash/ %	挥发分 Volatile/%	弹筒发热量 Bomb calorific value/MJ	固定碳 Fixed carbon/%	C _{ad} /%	H _{ad} /%	O _{ad} /%	N _{ad} /%	S _{ad} /%	K _{ad} /(mg·L ⁻¹)	Na _{ad} /(mg·L ⁻¹)
TEST-01	57.50	11.34	13.34	28.06	23.00	47.26	72.24	2.66	9.68	0.74	0.00	3.2	1.32
TEST-02	34.88	8.11	13.74	33.60	22.82	44.55	57.72	3.08	16.19	1.16	0.00	2.9	0.74
TEST-03	82.50	25.30	12.59	42.36	23.21	19.74	58.17	3.53	8.35	2.05	0.00	3	1.13
TEST-04	43.75	5.93	14.59	31.64	25.45	47.84	63.70	3.45	11.32	1.01	0.00	2.8	0.86
TEST-05	52.50	24.44	9.91	42.60	22.35	23.06	67.34	3.34	9.49	1.48	0.00	2.3	0.97
TEST-06	40.13	10.48	15.72	27.26	24.19	46.54	61.19	2.81	8.16	1.61	0.02	2.7	1.5
TEST-07	66.25	8.75	12.66	49.07	26.31	29.51	68.25	2.87	6.35	1.11	0.00	3.4	1.1
TEST-08	47.63	8.81	16.58	25.03	24.87	49.58	56.52	2.51	13.99	1.60	0.00	3.1	0.84
TEST-09	45.00	7.05	15.15	33.36	25.70	44.44	66.66	3.73	6.12	1.29	0.00	3.3	0.99
TEST-10	82.50	29.90	11.26	34.23	25.15	24.61	64.17	4.43	8.15	2.07	0.02	2.6	0.93
TEST-11	66.50	8.06	15.29	37.74	23.84	38.91	65.81	3.08	6.58	1.14	0.04	2.7	0.64
TEST-12	70.00	27.32	11.79	34.25	26.65	26.65	64.59	4.51	10.11	1.68	0.00	3.1	0.89
TEST-13	32.75	16.51	14.69	29.35	23.05	39.45	59.95	2.48	4.53	1.83	0.01	3.8	1.2
TEST-14	47.50	28.39	8.99	35.49	20.98	27.14	72.55	2.60	6.41	1.06	0.00	3.1	1.5
TEST-15	44.50	10.99	19.32	21.54	23.67	48.15	50.91	1.76	15.66	1.28	0.07	2.3	1.03
TEST-16	36.25	11.34	11.37	19.77	25.33	57.52	72.75	2.30	8.37	0.82	0.05	2.6	1.11
平均值 Average	53.13 ±16.07	15.17 ±8.69	13.56 ±2.63	32.83 ±7.80	24.16 ±1.56	38.43 ±11.58	63.91 ±6.23	3.07 ±0.74	9.34 ±3.43	1.37 ±0.41	0.01 ±0.02	2.93 ±0.04	1.05 ±0.25

注: ad 为样品收到基, 下同。

Note: ad means the basis received for the sample, the same as below.

2) 秸秆炭燃烧特性参数

利用差热-热重分析仪自带分析软件中的

TG-DTG 热重分析切线法计算秸秆炭燃烧特征参数值见表 5。

表 5 热解炭燃烧特征参数值
Table 5 The characteristic parameters of pyrolysis carbon combustion

样品编号 Sample No.	$V_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{start}}/^{\circ}\text{C}$	$T_1/^{\circ}\text{C}$	$T_2/^{\circ}\text{C}$	t_1/min	t_{\max}/min	t_2/min	$\Delta t_q/\text{min}$	$\Delta t_b/\text{min}$
TEST-01	-6.31	454.11	25.00	364.11	514.03	34.03	43.22	49.48	9.19	6.26
TEST-02	-3.77	448.97	25.00	318.39	564.21	29.38	42.70	54.73	13.32	12.03
TEST-03	-4.60	371.81	25.00	288.45	490.73	26.72	35.08	47.40	8.36	12.32
TEST-04	-4.61	472.51	25.00	345.52	546.03	32.94	45.92	53.60	12.98	7.68
TEST-05	-4.70	472.99	25.00	365.53	572.89	34.57	45.55	55.99	10.98	10.44
TEST-06	-3.03	448.32	25.00	358.09	639.23	33.14	42.38	62.29	9.24	19.91
TEST-07	-3.54	450.58	25.00	298.16	554.66	28.28	43.75	54.62	15.47	10.87
TEST-08	-4.62	474.66	25.00	371.19	558.26	35.64	46.25	55.00	10.61	8.75
TEST-09	-4.46	453.99	25.00	338.29	546.42	31.99	43.80	53.48	11.81	9.68
TEST-10	-4.04	469.80	25.00	315.17	544.15	29.00	44.83	52.63	15.83	7.80
TEST-11	-3.11	458.86	25.00	323.94	607.70	30.77	44.52	60.02	13.75	15.50
TEST-12	-3.13	459.15	25.00	301.34	606.10	28.02	44.08	59.38	16.06	15.30
TEST-13	-5.00	465.97	25.00	378.89	557.43	35.34	44.23	53.78	8.89	9.55
TEST-14	-3.43	442.63	25.00	324.80	584.57	30.47	42.45	57.25	11.98	14.80
TEST-15	-4.70	446.69	25.00	367.55	554.00	34.37	42.42	53.60	8.05	11.18
TEST-16	-3.90	427.48	25.00	369.32	583.30	35.30	41.19	57.43	5.89	16.24
平均值 Average	-4.18±0.86	451.16±2.70	25.00±0.00	339.30±29.63	563.98±35.94	31.87±2.95	43.27±2.60	55.04±3.75	11.40±3.03	11.77±3.71

注: V_{\max} 是最大燃烧速率, T_{\max} 是最大燃烧速度对应温度, T_{start} 是起始温度, T_1 是着火温度, T_2 是燃尽温度, t_1 是燃烧时间, t_{\max} 是最大燃烧速率对应时间, t_2 是燃尽时间, Δt_q 是前期燃烧时间, Δt_b 是后期燃烧时间, 下同。

Note: V_{\max} means maximum combustion rate, T_{\max} means the maximum combustion velocity corresponds to the temperature, T_{start} means initial temperature, T_1 means ignition temperature, T_2 means burnout temperature, t_1 means burning time, t_{\max} means corresponding time to the maximum combustion rate, t_2 means burnout time, Δt_q means preliminary burning time, Δt_b means late combustion time, the same as below.

对于 16 组正交工艺试验生产的秸秆炭燃烧特性参数分析发现：秸秆炭的燃烧失重主要集中在 150~650 ℃ 区间，在 450 ℃ 左右获得最大燃烧速率，平均值为 4.18%/min，燃烧失重速率曲线上基本由 2 个峰组成，第 1 个峰为秸秆炭中水分析出的吸热峰，在 100 ℃ 以前完成该失重过程；第 2 个峰由 2 部分组成，一是在 100~339.30 ℃ 之间，是少部分挥发分析出的过程；二是在着火温度和燃烬温度之间（339.30~563.98 ℃），为挥发分和固定碳的燃烧峰；少数的 2 组秸秆炭在 800~900 ℃ 之间有混杂焦油的小燃烧峰存在，这在前文的分析中已有体现。对比生产的秸秆炭和褐煤、烟煤、无烟煤的燃烧特性参数（见表 6），用该炭化工艺和设备生产的秸秆炭品质从燃烧特性上看，介于褐煤和烟煤之间。

表 6 几种煤的燃烧特性参数

Table 6 Combustion characteristics of several types of coal			
项目 Item	无烟煤 ^[31] Anthracite	烟煤 ^[31] Bitumite	褐煤 ^[32] Lignite
升温速率 Heating rates/(℃·min ⁻¹)	10	10	10
$T_1/℃$	503	332	306
$T_{max}/℃$	647	507	397
$T_2/℃$	820	666	613
$V_{max}/(％·min^{-1})$	-6.7	-6.16	-6.2

3) 秸秆炭燃料化品质评价指标

单纯的利用炭产量、水分、挥发分等 13 个秸秆炭测试参数评价秸秆炭的品质，过于片面，且各参数之间相互影响较大，单一评价并不准确，将 13 项秸秆炭测试参

数和燃烧特性特征值进行整理计算后，选出秸秆炭燃料比、碳氢原子含量比、碱性指数、高位发热量和无量纲综合燃烧指数 Z 这 5 项评价指标，用以评价秸秆炭的能源化利用品质，计算结果见表 7。

燃料比是指固定碳与挥发分之比，常用来表征煤化程度，秸秆原料的燃料比为 0.16，经过热解炭化后秸秆炭的燃料比均值为 1.28，比秸秆有大幅度的提升，随着秸秆炭燃料比的提高，生产出来的秸秆炭煤化程度也越高。与燃料比类似，O/C、H/C 和(O+N)/C 的原子比可以作为秸秆炭的煤化程度的指标，判定秸秆炭的稳定性、芳香度以及极性。热解炭化后的秸秆炭与秸秆相比较，O/C、H/C 和(O+N)/C 的原子比分别为由 0.82、0.09、0.85 降低到 0.15、0.05、0.002，O/C 和 H/C 的原子比越低，秸秆炭的碳化程度越高，芳香度高，极性越弱。高温使秸秆表面的 O 大量被去除，使热解得到的秸秆炭表面呈碱性且亲水性较差^[33]，形成的秸秆炭结构更稳定，芳香环更多，能获得更高的燃烧热值。碱性指数 AI 是评价燃料结渣和熔融特性的重要指标，是单位能量热值所对应燃料中 K₂O 和 Na₂O 的量，当 AI≥0.34 时，燃料在热化学转换利用过程中就会出现熔融现象^[34]，对设备的腐蚀破坏影响很大，16 组秸秆炭的 AI 均大于 0.34，说明生产的秸秆炭在燃烧过程中会发生熔融结渣现象，可通过对秸秆的预处理、炭化工艺优化等方法减少 K、Na 等碱金属在热解炭化过程中向固相秸秆炭中的迁移，以降低秸秆炭中碱金属的含量，延长秸秆炭燃烧设备的使用寿命。

表 7 热解炭品质评价指标计算结果

Table 7 The calculated results of pyrolysis carbon quality evaluation index								
样品编号 Sample No.	燃料比 Fuel ratio	H/C	O/C	(O + N)/C ×10 ³	碱性指数 AI	高位热值 HHV Higher Heating Value/(MJ·kg ⁻¹)	前后期燃烧时间比值 Pre-and post-combustion time ratio $\Delta t_q/\Delta t_h$	燃烧指数 Z Combustion index $Z/\times 10^{-2}$
TEST-01	1.68	0.037	0.134	0.991	0.484	23.28	1.47	0.69
TEST-02	1.33	0.053	0.280	3.241	0.389	23.10	1.11	0.68
TEST-03	0.47	0.061	0.144	2.944	0.437	23.49	0.68	0.51
TEST-04	1.51	0.054	0.178	1.792	0.352	25.86	1.69	0.88
TEST-05	0.54	0.050	0.141	2.081	0.361	22.62	1.05	0.49
TEST-06	1.71	0.046	0.133	2.153	0.431	24.48	0.46	0.23
TEST-07	0.60	0.042	0.093	1.037	0.419	26.73	1.42	1.00
TEST-08	1.98	0.044	0.247	3.959	0.387	25.17	1.21	0.55
TEST-09	1.33	0.056	0.092	1.187	0.408	26.11	1.22	0.67
TEST-10	0.72	0.069	0.127	2.628	0.345	25.56	2.03	1.28
TEST-11	1.03	0.047	0.100	1.136	0.341	24.12	0.89	0.53
TEST-12	0.78	0.070	0.156	2.636	0.366	27.08	1.05	0.72
TEST-13	1.34	0.041	0.076	1.386	0.531	23.32	0.93	0.41
TEST-14	0.76	0.036	0.088	0.935	0.542	21.23	0.81	0.48
TEST-15	2.24	0.035	0.308	3.948	0.347	23.95	0.72	0.33
TEST-16	2.91	0.032	0.115	0.938	0.361	25.74	0.36	0.17

前后期燃烧时间比值 $\Delta t_q/\Delta t_h$ 可用于衡量秸秆炭的燃烧反应活性， $\Delta t_q/\Delta t_h$ 比值越大，越多的挥发分集中在前期燃烧，秸秆炭中易燃组分相对含量越高，秸秆炭燃烧性能越好，燃烧反应活性越高^[35]。 $\Delta t_q/\Delta t_h$ 比值越小，越多的固定碳集中在后期燃烧用时越短，秸秆炭燃烬性能越好。试验生产的秸秆炭 $\Delta t_q/\Delta t_h$ 平均比值在 1.07。全晓波^[27]，马腾等^[36]研究表明无量纲综合燃烧指数 Z 可以

从着火、燃烧和燃烬三方面综合评价秸秆炭的燃烧性能， Z 值越高，秸秆炭的综合燃烧反应性能越好，褐煤的 Z 值约为 1.0，16 组工艺试验生产的秸秆炭 Z 值平均为 0.57，但各组秸秆炭的 Z 值差异较大，说明不同工艺条件参数下生产的秸秆炭品质大为不同，可以通过无量纲综合燃烧指数 Z 反向调控生产工艺，提高秸秆炭的能源化利用率。

2.1.2 灰色关联分析法

玉米秸秆的高品质炭化工艺较优组合针对不同评价指标有不同的选择, 如何得到最佳的工艺组合, 通过极差分析法和方差分析法并不能完全确定, 只能找到一个范围, 如玉米秸秆炭化工艺在炭化温度取第三水平的时候较优, 且各因素之间存在交互影响, 还需要借助灰色关联分析法和综合品质评分法确定较优组合。

灰色系统理论提出了对各因素进行灰色关联度分析的概念, 可以避免方差分析和回归分析中的不足, 是对动态过程发展态势的量化分析, 可以用来衡量炭化工艺过程对秸秆炭产量和秸秆炭品质之间的关联程度。炭产量是高品质燃料秸秆炭生产工艺的主要评价指标, 产量永远是一项技术市场化应用的重中之重。选取炭产量为参考数列, 燃料比、原子含量比、碱性指数、高位热值和燃烧指数 Z 为比较数列。

对参考数列和比较数列进行无量纲化处理, 计算各比较数列 2 级最大差值、2 级最小差值和绝对差值后, 求解参考数列与比较数列的灰色关联系数, 计算各比较数列的关联度, 见表 8。

2.1.3 秸秆炭综合品质评分

对各关联度进行归一化处理后, 得到每项指标的权重值, 并对 16 组秸秆炭的品质评价指标进行加权计算其品质评价综合评分, 一同列入表 8。5 个评价指标对秸秆炭的品质影响程度依据关联度由大到小的排序为: $Z > H/C > FR > AI > HHV$, 燃烧指数 Z 是评价秸秆炭能源化利用的最重要评价指标。

表 8 无量纲化参考序列与比较列的绝对差

Table 8 Absolute difference between the nondimensionalize reference sequence and the comparison column

样品编号 Sample No.	燃料比 Fuel ratio	H/C	碱性指 Alkaline index	高位热值 Higher heating value	燃烧指数 Z Combustion index Z	综合评分 Compre- hensive evaluation
TEST-01	0.870	0.573	0.697	0.483	0.946	5.274 2
TEST-02	0.749	0.486	0.454	0.299	0.670	5.149 3
TEST-03	0.424	0.595	0.344	0.170	0.577	4.867 7
TEST-04	0.769	0.590	0.857	0.345	0.598	5.841 7
TEST-05	0.601	0.940	0.714	0.660	0.859	4.731 2
TEST-06	0.651	0.691	0.450	0.333	0.722	5.353 8
TEST-07	0.524	0.532	0.537	0.441	0.701	5.737 8
TEST-08	0.625	0.982	0.821	0.484	0.997	5.715 5
TEST-09	0.887	0.581	0.613	0.358	0.793	5.732 3
TEST-10	0.595	0.793	0.261	0.193	0.627	5.876 7
TEST-11	0.640	0.607	0.377	0.314	0.725	5.204 7
TEST-12	0.732	0.783	0.374	0.367	0.904	5.971 0
TEST-13	0.716	0.646	0.265	0.266	0.957	5.048 8
TEST-14	0.724	0.752	0.361	0.828	0.921	4.477 1
TEST-15	0.534	0.796	0.940	0.467	0.779	5.483 5
TEST-16	0.385	0.973	0.548	0.249	0.707	5.983 6
关联度 Degree of association	0.652	0.707	0.538	0.391	0.780	
排序 Sort	3	2	4	5	1	
权重 Weighted value	0.33	-0.27	0.20	0.39	0.36	

通过加权计算出的秸秆炭品质综合评分来看, 玉米秸秆炭化工艺试验中, 第 16 组工艺试验生产的玉米秸秆炭的综合品质评分最高, 为 5.983 6, 第 12 组次之, 综合品质评分为 5.971 0, 第 10 组再次之, 综合品质评分为 5.876 7, 这 3 组工艺试验生产的玉米秸秆炭品质相近。结合前文极差分析结果, 考虑产量和综合品质评分两项, 玉米秸秆炭化工艺的较优组合方案为 $A_3B_4C_1$, 基于连续式作物秸秆分段均匀炭化多联产生生产系统生产的高产量、高品质燃料化玉米秸秆炭的较优生产工艺为: 物料为铡切后的玉米秸秆 (2 cm), 五段炭化温度都为 600 °C, 炭化时间为 60 min。

2.2 响应面优化试验

利用 Central Composite Designs (CCD) 中心复合试验设计, 设计炭化工艺响应曲面优化试验, 正交试验结果中粒度为铡切后的秸秆更好, 且对工艺影响最小, 所以只选炭化温度和炭化时间为试验因素, 以秸秆炭产量和燃烧指数 Z 为响应值, 设计二因素的 CCD 试验。根据上述正交试验的 2 种分析方法, 确定二因素的中心水平为炭化温度 600~700 °C, 炭化时间 50~60 min, 因素设计水平、具体参数及实验结果如表 9 所示。表 9 中, 共 8 组析因试验, 中心点实验进行 5 组, 用以估计试验误差^[37]。

表 9 响应面设计与试验结果

Table 9 Response surface design and results

试验序号 No.	炭化温度 Carbonization temperature/°C	炭化时间 Carbonization time/min	秸秆炭产量 Carbon yield Y/%	燃烧指数 Combustion index $Z/\times 10^{-2}$
1	650	55	43.62	0.656 2
2	650	62.071 07	41.85	0.668 9
3	720.710 7	55	43.28	0.620 4
4	650	55	43.5	0.675 5
5	650	55	43.36	0.647 3
6	579.289 3	55	49.69	0.603 4
7	650	47.928 93	49.54	0.664 9
8	600	50	53.13	0.723 7
9	650	55	42.89	0.638 1
10	700	60	53.02	0.702 1
11	700	50	40.66	0.587 6
12	600	60	38.22	0.531 5
13	650	55	42.8	0.661 7

采用 Design-Expert8.0 软件对所得数据进行多元回归分析, 分别采用 Modified、Design Model、Mean、Linear、2F1、Quadratic 模型对数据进行拟合分析, 对于响应值秸秆炭产量, Modified 模型拟合效果显著, 响应值与 2 因素进行多元拟合, 该模型对应的回归方程 (1) 为:

$$Y = 43.23 - 2.27A - 2.72B + 6.82AB + 1.67A^2 + 1.27B^2 + 2.08A^2B + 2.85AB^2 \quad (1)$$

为了检验方程的准确性, 对秸秆炭产量的数学模型进行方差分析, 结果见表 10。

由表 10 可知, 秸秆炭产量的显著性检验 $F=317.76$, 该模型效应极其显著 ($P < 0.000 1$), 该模型的失拟项 $P=0.555 0 > 0.05$, 模型失拟不显著, 说明残差由随机误差引起, 模型能较好的反应数据, 调节确定系数为

0.994 6, 说明模型能反应 99.46% 的响应值变化, 该模型的拟合度较高, 能很好的说明秸秆炭产量与炭化温度和炭化时间的关系, 因此可以用 Modified 模型对秸秆炭产量进行预测和分析。表 10 中数据显示, 各个因素之间存在交互作用, 一次项、交互项、二次项、二次交互项都很显著。

表 10 秸秆炭产量回归模型的方差分析

方差来源 Source of variance	平方和 Sum of squares	自由度 Degree of freedom	均方根 Mean square	<i>F</i>	<i>P</i>
模型 Model	266.22	7	38.03	317.76	<0.000 1
<i>A</i>	20.54	1	20.54	171.65	<0.000 1
<i>B</i>	29.57	1	29.57	247.05	<0.000 1
<i>AB</i>	185.91	1	185.91	1 553.33	<0.000 1
<i>A</i> ²	19.34	1	19.34	161.59	<0.000 1
<i>B</i> ²	11.26	1	11.26	94.10	0.000 2
<i>A</i> ² <i>B</i>	8.66	1	8.66	72.39	0.000 4
<i>AB</i> ²	16.23	1	16.23	135.61	<0.000 1
残差 Residual	0.60	5	0.12		
失拟项 Lack of fit	0.06	1	0.06	0.41	0.555 0
纯误差 Pure error	0.54	4	0.14		
总和 Total	266.82	12			
标准偏差 Standard deviation	0.35	拟合度 R-Squared	0.997 8		
平均值 Mean	45.04	校正确定系数 Adjusted <i>R</i> ²	0.994 6		
变异系数 CV /%	0.77	确定系数 Predictive <i>R</i> ²	0.983 4		
误差平方和 Predicted residual error sum of square	4.44	信噪比 Adeq precision	54.939 1		

对于响应值燃烧指数 *Z*, Modified 模型拟合效果显著, 响应值与两个因素进行多元拟合, 得到对应的回归方程 (2) 为:

综合燃烧指数

$$Z=0.66+0.006A+0.0014B+0.077AB-0.023A^2+0.0048B^2-0.021A^2B+0.0026AB^2 \quad (2)$$

对秸秆响应值燃烧指数的数学模型进行方差分析, 燃烧指数的显著性检验 $F=25.42$, 该模型效应显著 ($P=0.001\ 3$), 该模型的失拟项 $P=0.767\ 99>0.05$, AB^2 交互项不显著, 去除不显著项 AB^2 , 得到优化后的回归方程为:

综合燃烧指数

$$Z=0.66+0.0073A+0.0014B+0.077AB-0.023A^2+0.0048B^2-0.021A^2B \quad (3)$$

为了检验方程的准确性, 对燃烧指数 *Z* 的数学模型进行方差分析, 结果见表 11。

由表 11 可知, 显著性检验 $F=34.99$, 该模型效应极其显著 ($P=0.000\ 2$), 该模型的失拟项 $P=0.921\ 3>0.05$,

模型失拟不显著, 说明残差由随机误差引起, 模型能较好的反应数据, 调节确定系数为 0.9434, 说明模型能反应 94.44% 的响应值变化, 该模型的拟合度较高, 能很好的说明燃烧指数与炭化温度和炭化时间的关系, 因此可以用 Modified 模型对秸秆炭燃烧指数进行预测和分析。各个因素之间存在交互作用, 一次项、交互项、二次项都显著。

表 11 燃烧指数 *Z* 回归模型的方差分析

方差来源 Source of variance	平方和 Sum of squares	自由度 Degree of freedom	均方根 Mean Square	<i>F</i>	<i>P</i>
模型 Model	0.029 0	6	0.004 9	34.99	0.000 2
<i>A</i>	0.000 4	1	0.000 4	3.05	0.131 3
<i>B</i>	0.000 0	1	0.000 01	0.057	0.819 3
<i>AB</i>	0.024 0	1	0.024 0	167.49	<0.000 1
<i>A</i> ²	0.003 6	1	0.003 6	25.58	0.002 3
<i>A</i> ² <i>B</i>	0.000 2	1	0.000 2	1.13	0.328 6
<i>AB</i> ²	0.000 9	1	0.000 9	6.19	0.047 3
残差 Residual	0.000 9	6	0.000 1		
失拟项 Lack of Fit	0.000 0	2	0.000 02	0.084 0	0.921 3
纯误差 Pure Error	0.000 8	4	0.000 2		
总和 Total	0.03	12			
标准偏差 Standard Deviation	0.012 0	拟合度 R-Squared	0.972 2		
平均值 Mean	0.944 7	校正确定系数 Adjusted <i>R</i> ²	0.944 4		
变异系数 CV/%	1.265 9	确定系数 Predictive <i>R</i> ²	0.936 0		
误差平方和 Predicted residual error sum of square	0.002 2	信噪比 Adeq precision	22.105 0		

炭化温度和炭化时间对响应值秸秆炭产量 *Y* 和燃烧指数 *Z* 间都存在交互作用, 两个因素对响应值的影响如图 2 和图 3 所示。根据方差分析得到的数据, 进行炭化工艺参数的响应曲面优化分析, 理论上取两个响应值的最大值最优, 但实际过程中无法同时取得最大值, 通过响应曲面优化后得到一组生产高品质秸秆炭的工艺条件: 炭化温度 600 ℃, 炭化时间 50 min, 秸秆炭产量 *Y* 为 53.05%, 燃烧指数 *Z* 为 0.726 6。

2.3 验证对比试验分析

为了检验优化模型所预测结果的可靠性, 利用炭化设备进行验证试验, 取 3 次重复, 3 次所得秸秆炭产量 *Y* 分别为 53.12%, 52.98%, 53.07%, 燃烧指数 *Z* 值为 0.719 8, 0.726 7, 0.723 5, 3 次重复平均值分别为 53.06% 和 0.723 3, 与模型与测试非常接近, 可见模型对于高品质燃料化秸秆炭的预测是稳定一致的。因此, 玉米秸秆制备高品质燃料化秸秆炭的响应模型有效, 最佳热解条件可信。

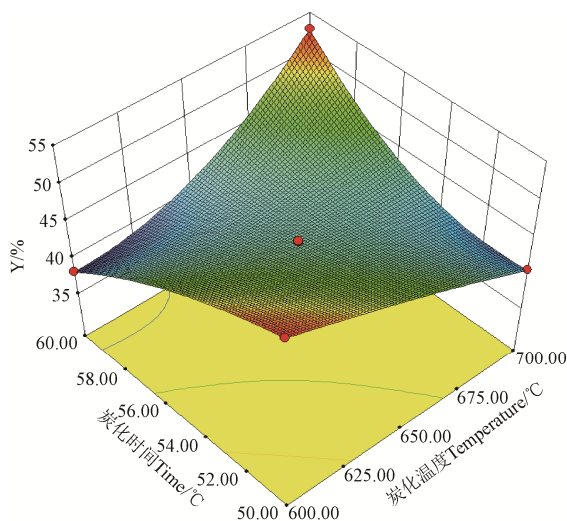


图2 秸秆炭产率Y响应曲面图

Fig.2 Response surface of straw carbon yield

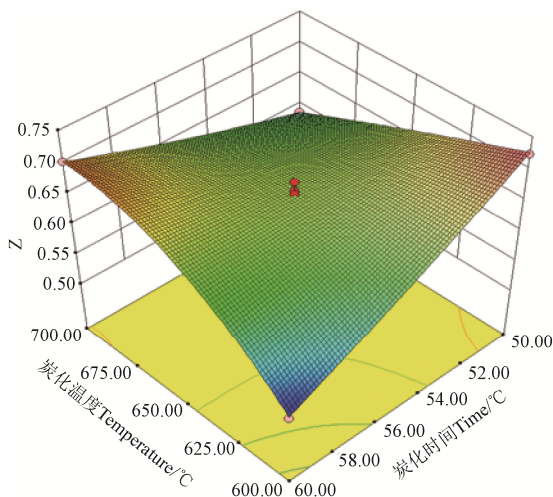


图3 燃烧指数Z响应曲面图

Fig.3 Response surface of combustion index Z

将优化后的最优秸秆炭化工艺稳定生产的玉米秸秆炭,与秸秆原料、褐煤、烟煤、无烟煤的热工特性和燃烧特性参数进行对比分析,参数见表12所示。秸秆热解炭化后燃料燃烧特性的品质得以提升,C元素含量提高近2倍,H元素含量降1/3,故其H/C比由秸秆的0.0852降低为0.0164,接近于半焦0.0181的煤化程度;秸秆炭化后固定碳含量升高,挥发分含量降低,燃料比由秸秆的0.16提高为2.02,和烟煤的燃料比1.98相差不大;而从前后燃烧时间分析可知,秸秆原料的后期燃烧时间远远大于前期燃烧时间,是由于秸秆原料中挥发分占比较高的原因,而炭化后的秸秆炭后期燃烧时间要小于前期燃烧时间,且其无量纲综合燃烧指数Z值有较大幅度的提高,与三种煤相比秸秆炭的燃烬温度较低,说明炭化后的秸秆炭燃烧性能得到提升。

经过优化后的炭化工艺生产的秸秆炭整体燃烧品质上有大幅度的提升,接近于烟煤和无烟煤的燃烧品质,与市面上购买的烧烤炭品质比较,其燃烧品质远远优于市面上购买的烧烤炭。利用连续式分段炭化设备优

化后的炭化工艺生产的能源化利用秸秆炭可市场化推广并实现盈利。

表12 煤、秸秆、秸秆炭热工特性和燃烧特性参数

Table 12 Thermal and combustion characteristics of coal, straw and biochar

项目 Item	半焦 Semicoke	无烟煤 Anthracite	烟煤 Bitumite	玉米秸 秆 CS	玉米秸秆 炭 CSC
Cad/ %	93.71	92.98	73.03	46.95	83.90
Had/ %	1.7	2.7	3.8	4	1.38
Oad/ %	3.23	2.64	13.99	38.3	5.11
Nad/ %	1.03	1.16	1.12	1.43	2.00
Sad/ %	0.34	0.53	0.86	0.46	0.42
#高位热值 HHV/(MJ·kg ⁻¹)	27.66	30.39	31.60	15.63	24.66
挥发分 Volatile/ %	8.44	6.34	23.32	78.33	30.77
灰分 Ash/ %	9.24	21.39	20.62	1.72	5.67
固定碳 Fixed carbon/ %	75.11	71.39	46.09	12.80	62.04
燃料比 Fuel ratio	8.9	11.26	1.98	0.16	2.02
水分 Moisture/ %	7.21	0.88	9.97	7.15	1.53
T ₁ / °C	458	503	332	240	374.84
T _{max} / °C	627	647	507	28.92	456.5
T ₂ / °C	863	820	666	485.79	499.41
V _{max} /(%·min ⁻¹)	-5.62	-6.7	-6.16	-6.48	-7.33
* t ₁ /min	24.5	26.5	18.5	22.05	35.86
* t _{max} /min	31.5	33	25.5	28.92	44.23
* t ₂ /min	42.5	45	31	47.18	48.76
Δt _q /min	7	6.5	7	6.87	8.37
Δt _h /min	11	12	5.5	18.26	4.53
Δt _q /Δt _h	0.636 4	0.541 7	1.272 7	0.376 2	1.847 7
燃烧指数 Z	0.189 6	0.133 8	0.721 7	0.408 2	0.821 9
Combustion index Z/×10 ⁻²	0.189 6	0.133 8	0.721 7	0.408 2	0.821 9

注: #由文献低位热值通过经验公式计算所得 HHV=LHV+206H+23M

*由文献^[32]图表中 TG-DTG 曲线估算所得。

Note: # The higher heating value is calculated by the empirical formula of the lower heating value in literature, HHV=LHV+206H+23M

*The data were estimated by the TG-DTG curve in the literature charts.

3 结 论

1) 高品质秸秆炭生产工艺试验通过对16组正交试验的极差分析,发现温度是影响本炭化工艺的最重要因素,粒径在0.5~2 cm之间的变化对本炭化工艺影响可忽略,利用灰分关联分析法对5个秸秆炭品质评价指标进行重要性排序,并得到权重赋值的综合评分,第16组和12组试验获得较高的综合评分,得到较优工艺参数为炭化温度500 °C、炭化时间50 min、秸秆粒度2 cm。

2) 通过 CCD 试验设计优化工艺条件,在平衡满足两个响应值最大值时,预测最佳工艺参数为:铡切后的玉米秸秆,经600 °C保温炭化50 min可以得到秸秆炭产量为53.05%,其燃烧指数Z为0.7266。经验证试验表明,试验值与预测值相差不足0.2%,拟合模型和响应曲面优化法准确可行。由最佳工艺条件生产的秸秆炭品质得到大幅度提升,接近烟煤和无烟煤的燃烧品质,并优于烧烤炭,该工艺市场化前景较好。

3) 该分析方法大大减少了试验次数,选择出合适的燃料化秸秆炭品质评价指标,在节约原料和能源成本的前提下,快速摸清了高品质能源化秸秆炭的生产工艺参

数, 便于连续式作物秸秆分段均匀炭化多联产生生产系统的市场化快速推广应用。另外, 使用本文的试验设计及数据分析方法还可以为定向调控生产以秸秆为原料的吸附炭和肥料炭的秸秆炭化工艺提供数据支撑。

4) 本文对所生产的燃料化秸秆炭的检测指标多集中在燃烧特性分析上, 对 NO_x 和 SO_2 的排放量等指标未纳入考虑, 为精准调控燃料化秸秆炭的品质, 在此方面建立快速统一的试验及分析方法是下一步的研究方向。

【参 考 文 献】

- [1] 国家统计局. 2018 年中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2018.
- [2] 国家可再生能源中心, 国家发展和改革委员会能源研究所. 中国可再生能源产业发展报告 2018[M]. 北京: 中国经济出版社, 2018.
- [3] 毕于运, 高春雨, 王红彦, 等. 农作物秸秆综合利用和禁烧管理国家法规综述与立法建议[J]. 中国农业资源与区划, 2019, 40(8): 1-10.
Bi Yuyun, Gao Chunyu, Wang Hongyan, et al. A summarization of the national regulation on crop straw utilization and burning prohibition and the corresponding legislative proposals[J]. Chinese Journal of Agricultural Resources and Regional Planning, 2019, 40(8): 1-10. (in Chinese with English abstract)
- [4] 中华人民共和国大气污染防治法. 中国人大网. http://www.npc.gov.cn/npc/xinwen/2018-11/05/content_20.
- [5] 张伟明, 陈温福, 孟军, 等. 东北地区秸秆生物炭利用潜力、产业模式及发展战略研究[J]. 中国农业科学, 2019, 52(14): 2406-2424.
Zhang Weiming, Chen Wenfu, Meng Jun, et al. Study of straw-biochar on utilization potential, industry model and developing strategy in northeast China[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2019, 52(14): 2406-2424. (in Chinese with English abstract)
- [6] 于丰宁. 东三省新型秸秆炭化技术简析[J]. 科技风, 2019, (7): 117.
- [7] 张阿凤, 潘根兴, 李恋卿. 生物黑炭及其增汇减排与改良土壤意义[J]. 农业环境保护, 2009, 28(12): 2459-2463.
Zhang Afeng, Pan Genxing, Li Lianqing. Biochar and the effect on C stock enhancement, emission reduction of greenhouse gases and soil reclamation[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(12): 2459-2463. (in Chinese with English abstract)
- [8] 霍丽丽, 姚宗路, 赵立欣, 等. 典型农业生物炭理化特性及产品质量评价[J]. 农业工程学报, 2019, 35(16): 249-257.
Huo Lili, Yao Zonglu, Zhao Lixin, et al. Study on straw multi-use potential in China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(16): 249-257. (in Chinese with English abstract)
- [9] 赵凌宇, 王延华, 杨浩, 等. 木屑和稻秆基生物质炭对汞的吸附特性比较[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(3): 556-562.
Zhao Lingyu, Wang Yanhu, Yang Hao, et al. Adsorption of Hg (II) by biochars produced from sawdust and rice straw[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(3): 556-562. (in Chinese with English abstract)
- [10] 朱修玥. 秸秆废弃物处理与生物质炭化产业发展探讨[D]. 南京: 南京农业大学, 2017.
Zhu Xiuyue. Discussion on Straw Waste Treatment and Development of Biomass Carbonization in Dusty[D]. Njing: Njing Agricultural University, 2017. (in Chinese with English abstract)
- [11] 丛宏斌, 赵立欣, 姚宗路, 等. 我国生物质炭化技术装备研究现状与发展建议[J]. 中国农业大学学报, 2015, 20(2): 21-26.
Cong Hongbin, Zhao Lixin, Yao Zonglu, et al. Research status of biomass carbonization technical equipment and proposals for its development in China[J]. Journal of China Agricultural University, 2015, 20(2): 21-26. (in Chinese with English abstract)
- [12] Gronnow MJ, Budarin VL, Ondřej Mašek, et al. Torrefaction/biochar production by microwave and conventional slow pyrolysis-comparison of energy properties[J]. GCB Bioenergy, 2013, 5: 144-152.
- [13] Ondrej Masek, Peter Brownsort, Andrew Cross. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar[J]. Fuel, 2013, 103, 151-155.
- [14] Funke Axel, Ziegler Felix. Heat of reaction measurements for hydrothermal carbonization of biomass[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(16): 7595-7598.
- [15] 张巍. 生物质秸秆炭化炉的结构设计与试验研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2013.
Zhang Wei. Design and Experiment Study of Biomass Carbonization Furnace Structure[D]. Shihezi: Shihezi University, 2013. (in Chinese with English abstract)
- [16] 胡燕, 尹文庆, 李骅, 等. 热辐射式秸秆炭化炉及其控制系统设计[J]. 浙江农业学报, 2015, 27(1): 110-116.
Hu Yan, Yin Wenqing, Li Hua, et al. The design of crop straw carbonization furnace and its control system[J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2015, 27(1): 110-116. (in Chinese with English abstract)
- [17] 丛宏斌, 赵立欣, 姚宗路, 等. 内加热连续式生物质炭化设备的研制[J]. 太阳能学报, 2014, 35(8): 1529-1535.
Cong Hongbin, Zhao Lixin, Yao Zonglu, et al. Development of internal heating continuous type biomass carbonization

- equipment[J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2014, 35(8): 1529-1535. (in Chinese with English abstract)
- [18] 黄宇. 直立连续式生物质炭化设备研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2018.
- Huang Yu. Study on Upright and Continuous Biomass Carbonization Equipment[D]. Wuhan: Huazhong Agriculture University, 2018. (in Chinese with English abstract)
- [19] 兰珊. 回转连续式炭化设备关键部件的设计与试验研究[D]. 大庆: 黑龙江八一农垦大学, 2018.
- La Shan. Design and Test of Key Parts of Rotary Continuous Carbonization Equipment[D]. Daqing: Heilongjiang Bayi Agricultural University, 2018. (in Chinese with English abstract)
- [20] 袁艳文, 田宜水, 赵立欣, 等. 卧式连续生物炭炭化设备研制[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(13): 203-210.
- Yuan Yanwen, Tian Yishui, Zhao Lixin, et al. Design and manufacture of horizontal continuous biomass carbonization equipment[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2014, 30(13): 203-210. (in Chinese with English abstract)
- [21] 王冠. 东北地区典型生物质原料热解特性及热解工艺优化实验研究[D]. 大庆: 黑龙江八一农垦大学, 2014.
- Wang Guan. Study on Pyrolysis Characteristics and Process Optimization of the Typical Biomass Feedstock in Northeast China[D]. Daqing: Heilongjiang Bayi Agricultural University, 2014. (in Chinese with English abstract)
- [22] 赵立欣, 贾吉秀, 姚宗路, 等. 生物质连续式分段热解炭化设备研究[J]. *农业机械学报*, 2016, 47(8): 221-226+220.
- Zhao Lixin, Jia Jixiu, Yao Zonglu, et al. Equipment for biomass continuous grading pyrolysis[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2016, 47(8): 221-226+220. (in Chinese with English abstract)
- [23] 陈建原, 孙学信. 煤的挥发分释放特性指数及燃烧特性指数的确定[J]. *动力工程*, 1987(5): 13-18
- [24] 魏兆龙, 郭朝令. 煤种燃烧稳定性实验研究[J]. *锅炉技术*, 1999, 30(10): 6-9.
- [25] 高正阳, 方立军. 混煤燃烧特性的热重试验研究[J]. *动力工程*, 2002, 22(3): 1764-1767, 1749.
- Gao Zhengyang, Fang Lijun. Retrofit of domestic single-furnace once through boiler into controlled circulating boiler[J]. *Power Engineering*, 2002, 22(3): 1764-1767, 1749. (in Chinese with English abstract)
- [26] 韩洪樵, 王涤非. 用快速加热天平研究煤的可燃性指标[J]. *工程热物理学报*, 1990, 11(3): 342-345.
- [27] 仝晓波, 申春梅, 吴少华, 等. 煤拔头半焦燃烧特性[J]. *过程工程学报*, 2009, 9(5): 897-903.
- Tong Xiaobo, Shen Chunmei, Wu Shaohua, et al. Combustion characteristics of char from coal topping process[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2009, 9(5): 897-903. (in Chinese with English abstract)
- [28] 农业农村部规划设计研究院, 江苏正昌集团公司, 北京盛昌绿能科技有限公司. 生物质固体成型燃料试验方法: NY/T 1881-2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [29] 牛文娟. 主要农作物秸秆组成成分和能源利用潜力[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
- Niu Wenjuan. Physicochemical Composition and Energy Potential of Main Crop Straw and Stalk[D]. Beijing: China Agriculture University, 2015. (in Chinese with English abstract)
- [30] 朱锡峰. 生物质热解原理与技术[M]. 北京: 中国科学技术大学出版社, 2012.
- [31] 甘萍香. 褐煤、烟煤、无烟煤及其混煤的燃烧特性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- Gan Pingxiang. Study on Combustion Characteristics of Blended Coals Which Formed By Lignite, Bituminous Coal, Anthracite[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013. (in Chinese with English abstract)
- [32] 张锦萍, 王长安, 贾晓威, 等. 半焦-烟煤混燃特性及动力学分析[J]. *化工学报*, 2018, 69(8): 3611-3618.
- Zhang Jinping, Wang Chang'an, Jia Xiaowei, et al. Co-combustion characteristics and kinetic analysis of semi-coke and bituminous coal[J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(8): 3611-3618. (in Chinese with English abstract)
- [33] 温宏炎, 张玉明, 纪德馨, 等. 油泥焦与褐煤共燃特性及动力学[J]. *化工学报*, 2020, 71(2): 755-765.
- Wen Hongyan, Zhang Yuming, Ji Dexin, et al. Co-combustion of oil sludge char and brown coal: characteristics and kinetics[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(2): 755-765. (in Chinese with English abstract)
- [34] Li Lei, Quinlivan PA, Knappe DRU. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution[J]. *Carbon*, 40: 2085-2100.
- [35] Bruhn Annette, Dahl Jonas, Nielsen Henrik Bangs, et al. Bioenergy potential of *Ulva lactuca*: Biomass yield, methane production and combustion[J]. *Bioresour Echnology*, 2011, 2(3): 2595-2604
- [36] 马腾, 郝彦辉, 姚宗路, 等. 秸秆水热生物炭燃烧特性评价[J]. *农业机械学报*, 2018, 49(12): 340-346.
- Ma Teng, Hao Yanhui, Yao Zonglu, et al. Evaluation on combustion characteristics of straw hydrothermal biochar[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery*, 2018, 49(12): 340-346. (in Chinese with English abstract)
- [37] 司慧萍, 武振东, 陈杰, 等. 响应面法优化水稻秸秆炭化工艺参数[J]. *农机化研究*, 2016, 38(8): 222-226.

Experimental study on optimization of directional regulation process on straw biochar

Wang Guan^{1,2}, Zhao Lixin², Meng Haibo^{2*}, Xu Yang¹, Cong Hongbin², Zhang Ying²

(1. College of Engineer, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 2. Academy of Agricultural Planning and Engineering, Key Laboratory of Energy Resource Utilization from Agricultural Residues, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China)

Abstract: China is rich in crop straw resources, but straw burning is serious and resource utilization is not high. To solved the ecological pollution and resource waste caused by straw burning, and let straw carbonization equipment market promotion. The orthogonal experiment of carbonization process was designed according to the literature and the results of preliminary experiment. The straw biochar produced by process test was analyzed. The thermal characteristic parameters and combustion characteristic parameters were calculated. Straw biochar yield, fuel ratio, hydrocarbon atomic ratio, alkalinity index, high calorific value and dimensionless comprehensive combustion index Z were used as quality evaluation indexes for high quality straw biochar. Grey correlation analysis method and comprehensive quality score method were used to analyze the evaluation indexes and influencing factors, and the response surface method designed by CCD experiment was used to optimize the production process of straw biochar directional regulation. The experiment provides a theoretical basis for improving the energy utilization rate of straw and provides a large number of data support for the popularization and application of continuous straw carbonization equipment. The results showed that temperature was the primary factor affecting the quality of straw biochar. The five evaluation indexes of straw biochar quality except the yield of straw biochar were ranked as follows: $Z > H/C > FR > AI > HHV$, the quality of straw biochar produced by the equipment is stable and close to the burning quality of bituminous coal. In the orthogonal experiment, the experiment in group 16 and group 12 obtained a higher comprehensive score, and the optimal process parameter combination was $A_3B_4C_1$. CCD test results after response surface optimization, in the balance of the two response values to meet the maximum, the predicted optimal process parameters are: cut after the corn straw, after 600 °C thermal carbonization for 50 min, the production of straw biochar output is 53.05%, its combustion index Z is 0.726 6. The empirical test showed that the difference between the experimental value and the predicted value was less than 0.2%, the fitting model and the response surface optimization method were accurate and feasible, and the combustion quality of straw biochar produced by the optimal carbonization process was greatly improved. The C content and H/C of straw biochar produced under the best technological conditions are increased by nearly 2 times, which is closed to the combustion quality of bituminous coal and anthracite, and far better than the barbecue biochar purchased in the market. Through the carbonization process in this study, the utilization quality of straw biochar can be controlled directionally, forming a reproducible and generalized quasi-directional regulation method of high quality fuelized straw biochar. The analysis methods greatly reduce the experiment times, choose the appropriate fuel straw biochar quality evaluation index, and on the premise of saving the cost of raw materials and energy, quick understanding of high quality energy straw biochar production process parameters, facilitate continuous piecewise uniform crop straw carbonization market-oriented all-round production system of rapid popularization and application. In addition, the experimental design and data analysis method in this paper can also provide data support for the production of straw carbonization process using straw as raw material for adsorption and fertilizer carbon.

Keywords: biochar; straw; optimization; high quality; fuelization; directional control