



李巧兄, 赵纪运, 孙婧如, 等. 响应面优化桃木水热碳基固体炭燃料的制备[J]. 黑龙江农业科学, 2022(12):57-62, 69.

# 响应面优化桃木水热碳基固体炭燃料的制备

李巧兄, 赵纪运, 孙婧如, 刘润东, 付 鹏, 李治宇

(山东理工大学 农业工程与食品科学学院, 山东 淄博 255000)

**摘要:**为解决废弃桃木枝生物质带来的生态环境与土地占用等问题,通过对废弃桃木枝的资源化处理,提高其附加值,实现农林废弃物的资源化利用。开展了不同水热条件(温度:220~260 °C、初始压力:2~4 MPa、停留时间:1~2 h)下桃木枝水热碳化试验,利用响应面法对影响炭产率的3个主要因素即温度、初始压力、停留时间进行了优化设计,对水热碳能量产率进行了分析。结果表明,利用 Design-Expert 软件的 Box-Behnken 设计建立的响应面模型拟合程度较为良好(回归模型  $P < 0.0001$ , 其失拟项  $P = 0.2954$ )模型方程较为可靠( $R^2 = 0.9934$ ,  $R_{Adj}^2 = 0.985$ )。3个因素对于能量产率的影响水平为 A 温度 > C 停留时间 > B 初始压力。然后运用 Design-Expert 软件对桃树枝水热碳化的最优条件进行预测, A 温度为 220 °C, B 初始压力为 2.3 MPa, C 停留时间为 1 h 时,能量产率可达 53.57%。说明桃木水热碳化后热值保留率高,用于固体燃料效果显著,同时也探明了增强水热炭燃料性能的研究。

**关键词:**废弃桃木枝;水热碳化;响应面法;固体炭燃料

生物质是一种可再生能源,其被认为是一种在未来有效应对由于石油、天然气等化石能源的大量消耗而导致的能源短缺问题及环境污染问题的资源。至今,多种技术被应用于生物质资源的利用中,例如直接燃烧、生物质热解、发酵、气化技术、水热碳化等。其中水热碳化技术(HTC)是由1931年诺贝尔化学奖获得者 Bergius 所提出的,其原理是将纤维素类生物质在适当的水热条件下通过模拟天然煤的快速煤化过程以致转化为煤样材料<sup>[1]</sup>。一般来说,生物质在 HTC 过程中主要以脱水和脱羧反应为主导,除此之外还会有一些水解、浓缩聚合及芳香化反应作为副反应发生<sup>[2]</sup>,这些反应会使得生物质转化为能量密度更高的水热碳材料,从而可以寻找到一种替代天然煤的可能性。在围绕着水热碳化技术研究的很长一段时间中,也是主要围绕着如何提高产物的热值或获得特定的气化产物和液体产物所展开的。

黄秀菁<sup>[3]</sup>使用海带、浒苔及小球藻分别作为大型海藻(海带、浒苔)和微藻(小球藻)的代表作为原料进行 HTC 试验,研究发现,微藻基水热碳与大型海藻基水热碳相比有着更高的高位热值、固体产率及碳回收率,此外,3种水热液在甲烷潜

能测定中表现出了良好的性能,表明其非常适合用来生产甲烷。Zhao 等<sup>[4]</sup>研究发现烟草秸秆存在着大量浪费现象,随即对其进行了水热碳化(HTC)研究,发现随着 HTC 的温度和时间的增加,水热碳的碳含量、高位热值和能量产率都有着较为明显的增加,其中水热碳的含量可以上升到 46.5%~65.2%,较原料的 46.2%有着明显的提升。Gao 等<sup>[5]</sup>对桉树皮进行 HTC 试验,发现在 220~300 °C 和 2~10 h 的水热条件下,随着温度的升高,水热碳产率从 46.4%下降到 40.0%,而水热碳高位热值得到了明显升高,此外, O/C 和 H/C 显著下降,研究者分析这主要是与水热过程中的脱水、脱羧和脱甲烷反应有关,另一方面,在水热温度超过 220 °C 时,停留时间对于水热碳的燃烧性质的影响并不显著。Zhang 等<sup>[6]</sup>对水葫芦基水热碳的化学性质和燃烧特性等进行了研究,结果表明,高反应温度、长停留时间有助于提升水热碳的高位热值与能量致密化性能并降低 O/C 和 H/C,但会使水热碳收率有所下降。此外,还对 pH 对于水热碳的影响进行了研究,结果表明在酸或碱性环境中,水热碳的产率也有所下降,这可能是由于  $H^+$  与  $OH^-$  有助于改善小分子有机物与水溶剂之间的混溶性,使得更多的小分子有机物溶解于生物质中。由此可见,水热条件会影响碳化产物的性质,本研究选择利用响应面法优化水热碳化条件。

蜜桃作为一种常见的高消费量水果,其在种植过程中修剪下来的枝叶往往没有得到良好的利

收稿日期:2022-10-04

基金项目:山东理工大学科研启动基金(4041/520004,4041/418033)。

第一作者:李巧兄(2001—),女,本科生,专业为食品科学与工程。E-mail:3020242080@qq.com。

通信作者:李治宇(1988—),男,博士,讲师,从事生物质能研究。E-mail:lzy\_0997@163.com。

用。在山东省蒙阴县,由于近年来大力发展蜜桃产业,全县蜜桃种植面积已达 47 333 hm<sup>2</sup>,产量 98 万 t<sup>[7]</sup>,种植过程中产生的大量桃树枝生物质资源随意丢弃会占用土地,直接焚烧会对生态环境带来危害。因此,本研究就以蒙阴蜜桃树枝为原料,利用 Box-Behnken(BBD)方法的响应面分析,对其进行表征分析及水热碳化(HTC)试验,研究温度(220~260 °C)、初始压力(2~4 MPa)、停留时间(1~2 h)3 个因素对能量产率的交互作用,建立数学模型,探究桃树枝水热碳化的最适温度,为桃树类生物质的利用提供理论支持,实现农林废弃物的资源化利用。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料

本研究中使用的桃木来自山东省临沂市蒙阴县岱崮蜜桃,样品在 120 °C 下干燥 36 h,经高速多功能粉碎机(永康速锋工贸有限公司)粉碎后通过 80 目的筛子进行筛选,然后在 120 °C 下继续干燥 24 h,用密封袋保存备用。

### 1.2 试验设计

1.2.1 水热碳化试验 本研究中水热碳化试验在 100 mL 小型间歇式高压反应釜(北京五洲鼎创科技有限公司)中进行,首先,根据前期桃木水热碳化预试验,以能量产率为首要考察目标,兼顾水热炭产率和能量密度,综合确定了桃木水热碳化参数为:反应温度 220~260 °C,压力 2~4 MPa 和停留时间 1~2 h。具体的步骤如下:称取 3 g 桃树枝粉置于反应釜中,加入 30 g 超纯水,然后将反应釜密闭,用 N<sub>2</sub> 置换 3 次空气,然后往反应釜中通入不同压力 N<sub>2</sub> (2~4 MPa),开启反应釜加热程序升至不同温度(220~260 °C),经不同的停留时间(1~2 h)关闭加热程序,冷却后使用集气袋收集气体产物,将反应釜内产物取出称量,然后通过真空过滤分离水热液与固体产物(水热炭)。将固体产物置于 120 °C 下干燥 24 h 后收集称量备用。

1.2.2 响应面试验 根据单因素试验所得的数据作为响应面试验各项条件和因素设置的基础。设定水热碳化产物的能量产率(y)为响应值,选定温度为因素 A(选定为 220,240 和 260 °C),压力为因素 B(选定为 2,3 和 4 MPa),碳化时间为因素 C(选定为 1.0,1.5 和 2.0 h)。根据 Box-Behnken 的中心组合实验设计原理设计出了 3 因素 3 水平

响应面试验,并运用 Design-Expert 软件进行分析,进而得到桃树枝水热碳化关于能量产率的最佳条件。响应面试验设计如表 1 所示。

表 1 响应面试验设计表

水平	因素		
	A 温度/°C	B 压力/MPa	C 停留时间/h
-1	220	2	1.0
0	240	3	1.5
1	260	4	2.0

### 1.3 测定项目及方法

1.3.1 原料与产物表征 利用元素分析仪(德国 Elementar 公司, Vario EL Cube)对原料进行元素分析表征,工业分析仪(湖南三德科技股份有限公司, SDTGA 8000)对原料和产物进行表征,气相色谱仪(美国 Agilent Technologies 公司, 490 Micro GC)对气相产物进行分析。

1.3.2 计算公式 相关参数的计算公式

$$\text{水热炭得率}(\%) = \frac{\text{水热炭质量}}{\text{原料质量} + \text{超纯水质量}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{能量密度} = \frac{\text{水热炭 HHV}}{\text{原料 HHV}} \quad (2)$$

$$\text{能量产率} = \text{水热炭得率} \times \text{能量密度} \quad (3)$$

式中,HHV 为高位热值,单位 kJ·kg<sup>-1</sup>,通过测量获得。

### 1.4 数据分析

将试验所得数据导入 Design-Expert 12 采用响应面法进行分析。对不同试验条件(温度、停留时间、初始压力)所得数据分析其回归模型、拟合程度、最优条件等综合评判桃树枝水热碳化试验。

## 2 结果与分析

### 2.1 原料表征

利用元素分析仪与工业分析仪对干燥后的原料进行表征,其表征信息如表 2 所示。其中 C 含量高达 48.7%,这为固体燃料的制备提供了主要的能量来源。

从表 2 可以看出,桃树枝元素组成以 C、O 元素为主,C、O 元素可占桃树枝总元素的 90% 以上,其余为少量的 H、N、S 元素,这也就导致了桃树枝与其他生物质相比热值较低,相比直接燃烧,水热碳化法具有效用高,浪费少的优点,可以对桃树枝高值化利用,减少损耗。

表 2 桃树枝元素组成与物理性质

元素含量/%					工业成分含量/%				高位热值/(kJ·kg <sup>-1</sup> )
C	H	O	N	S	水分	灰分	挥发分	固定碳	
48.7	6.1	44.5	0.6	0.1	4.8	1.4	75.4	18.5	34050

## 2.2 响应面试验结果及模型分析

响应面试验结果如表 3 所示,当温度为 220 °C、初始压力 3 MPa、停留时间 1 h 时,水热炭燃料的能量产率最大,为 53.73%。采用 Design-Expert 软件对得到的能量产率的试验数据进行多元回归拟合,能量产率模型及分析结果如表 4 所示,经软件分析,得到二次多项回归模型方程为: $y=43.188-5.75625A+0.14B-0.39125C+0.8375AB+0.235AC+0.2725BC+2.2385A^2-0.699B^2+1.4235C^2$ ,其中: $y$  为能量产率,  $A$  为温度,  $B$  为初始压力,  $C$  为停留时间。

通过进一步对模型的分析可以看出,回归模型  $P<0.0001$  (极显著),其失拟项  $P=0.2954$  (不显著),说明该模型拟合程度良好,可以对响应值进行预测,同时模型的  $R^2=0.9934$ ,  $R_{Adj}^2=0.985$ ,说明 98.5% 的数据可用该模型解释,方程的可靠性较高<sup>[8]</sup>。而根据图 1 可以看出,各项水热碳化的试验数据基本都落在了中心线上,通过该响应模型预测出来的数值与实际测量数值较为接近,拟合程度较高。

表 3 响应面实验结果

试验号	A 温度/°C	B 初始压力/MPa	C 停留时间/h	$y$ 能量产率/%
1	220	2	1.5	50.90
2	260	2	1.5	38.08
3	220	4	1.5	49.70
4	260	4	1.5	40.23
5	220	3	1.0	53.73
6	260	3	1.0	41.38
7	220	3	2.0	51.85
8	260	3	2.0	40.44
9	240	2	1.0	44.22
10	240	4	1.0	43.76
11	240	2	2.0	43.52
12	240	4	2.0	44.15
13	240	3	1.5	42.38
14	240	3	1.5	43.36
15	240	3	1.5	43.44
16	240	3	1.5	43.23
17	240	3	1.5	43.53

表 4 能量密度模型回归分析结果

来源	离差平方和	自由度	均方	$F$	$P$
模型	301.9500	9	33.5500	117.5200	<0.0001
A 温度	265.0800	1	265.0800	928.5300	<0.0001
B 初始压力	0.1568	1	0.1568	0.5493	0.4827
C 停留时间	1.2200	1	1.2200	4.2900	0.0771
AB	2.8100	1	2.8100	9.8300	0.0165
AC	0.2209	1	0.2209	0.7738	0.4082
BC	0.2970	1	0.2970	1.0400	0.3417
A <sup>2</sup>	21.1000	1	21.1000	73.9100	<0.0001
B <sup>2</sup>	2.0600	1	2.0600	7.2100	0.0313
C <sup>2</sup>	8.5300	1	8.5300	29.8900	0.0009
残差	2.0000	7	0.2855		
失拟项	1.1300	3	0.3779	1.7500	0.2954
纯误差	0.8647	4	0.2162		
总和	303.9500	16			

$$R^2=0.9934, R_{Adj}^2=0.985$$

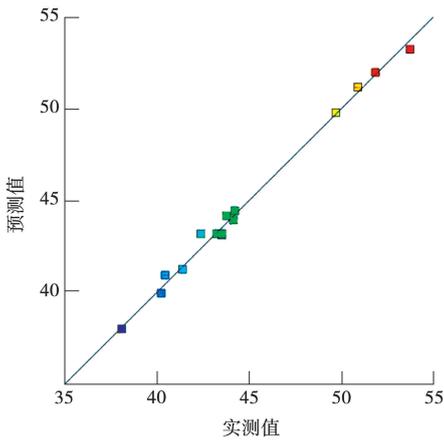


图1 水热炭能量产率实测值与预测值对比

从表4中还可以看出,一次项B、C对能量产率的影响并不显著( $P < 0.05$ ),而一次项A对能量产率的影响极其显著( $P < 0.0001$ ),从而可以得出各因素对能量产率影响的顺序:A温度>C停留时间>B初始压力。在二次项中 $A^2$ ( $P < 0.0001$ )达到极显著水平, $B^2$ ( $P = 0.0313$ )、 $C^2$ ( $P = 0.0009$ )达到显著水平。而在交互项中,只有温度与初始压力的交互项(AB)达到显著水平,其他交互项对能量产率影响并不显著<sup>[9]</sup>。

### 2.3 因素交互作用对能量产率的影响分析

响应面图和等高线图可以很好地反映影响因素之间的相互作用及对能量产率的影响。各个影响因素对能量产率影响的响应面图与等高线图如图2所示。

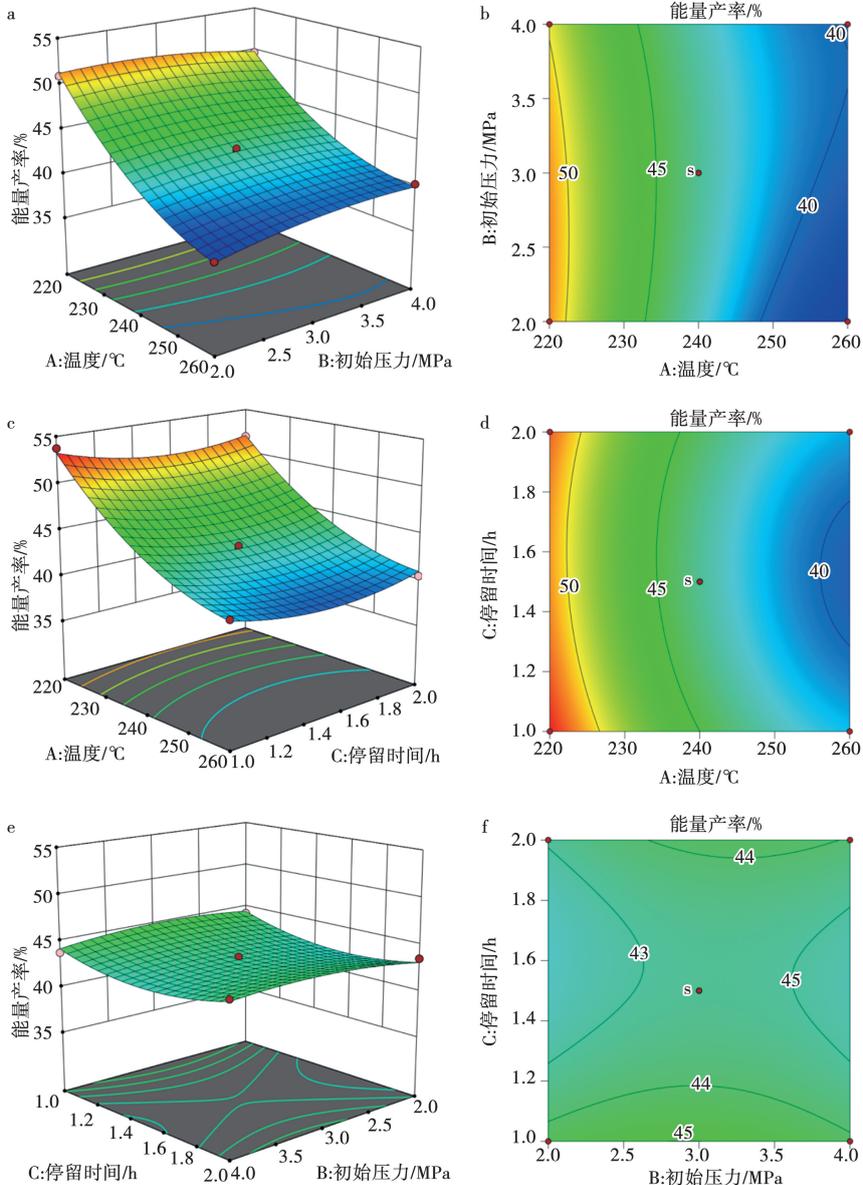


图2 两因素交互作用的响应面图和等高线图

2.3.1 温度和初始压力对能量产率的影响 从图 2a、b 可以看出,能量产率随温度的增加呈现出降低的趋势,温度作为影响水热碳化的关键参数在不同的温度下桃树枝各个成分都有着不同的水热反应。根据 Li 等<sup>[10]</sup>的研究发现,生物质的不同组分(纤维素、半纤维素、木质素)开始水热反应的温度并不相同,大致水热顺序为:半纤维素-纤维素-木质素。在温度处于较低水平时,能量产率随着初始压力的延长呈现出下降的趋势,而在温度处于较高水平时,能量产率随着初始压力的增加呈现出逐渐升高的趋势。从图 2a、b 中可以看出,由于初始压力对能量产率的影响并不明显,所以在途中能量产率随初始压力的变化而变化的较慢,造成这种现象的原因可能是温度区间选取较小,而当温度变化不大时,水热碳化所得到的水热炭的物理化学结构随着压力的变化而变化的很小<sup>[11]</sup>,在温度 220 °C、初始压力为 2 MPa 时能量产率达到最大,为 50.9%,可以看出温度和初始压力对能量产率的影响还是存在着交互作用。

2.3.2 温度和停留时间对能量产率的影响 从图 2c、d 中可以看出,除能量产率随着温度的增加呈现出降低的趋势外,由于停留时间对能量产率的影响并不显著,所以随着时间的增减,能量产率的变化并不是特别明显,但是还是呈现出了随着时间的增加先下降后上升的趋势,造成这种现象的原因有可能是时间区间较短,反应并不明显。在温度为 220 °C、停留时间为 1 h 时能量产率达到最大,为 53.73%。

2.3.3 初始压力和停留时间对能量产率的影响

如图 2e、f 所示,初始压力和停留时间对能量产率的影响并不显著,能量产率变化并不大。能量密度随着初始压力的增加呈现出先升高后降低的趋势,还随着停留时间的延长先下降后升高。而在这两个因素的交互作用中,由于能量产率变化波动较小,能量产率没有表现出明显的最高产率。此外,根据桃树枝水热碳化的气相产物气相色谱分析表明,CO<sub>2</sub> 是气相产物的主要成分,在各组试验产物中可达 98% 以上,此外还存在少量的甲烷、乙烷等成分,其中 CO<sub>2</sub> 的形成可能是源于水热碳化反应中的脱羧基反应,以及水热液中的糖类和有机酸的水解反应<sup>[12]</sup>。

## 2.4 验证性试验

运用响应面模型预测水热条件对于能量产率的影响,结果如图 3 所示,影响桃树枝水热碳化的 3 个因素(温度、初始压力、停留时间)在编码为 0 时

交互的最好,对能量产率与水热条件进行综合考虑,通过软件分析得出桃树枝水热碳化的最优条件:A 温度为 220 °C,B 初始压力为 2.3 MPa,C 停留时间为 1 h,此时预测能量产率可达 53.57%。在此水热条件下进行 3 次平行水热碳化试验,得到的能量产率分别为:52.97%、53.12% 和 54.11%,平均值为 53.4%,与预测值(53.57%)相近,可以看出重合性较好,具有一定的参考价值。

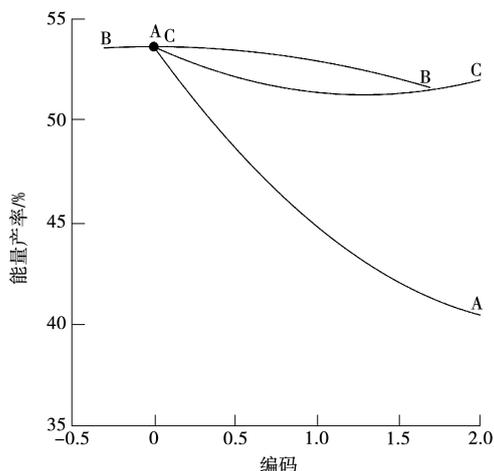


图 3 最优水热条件预测

## 3 讨论

本试验对桃树枝进行了水热碳化研究,选取对桃树枝水热碳化有主要影响的 3 个因素<sup>[13]</sup>(温度、初始压力、停留时间),利用响应面优化设计进行研究,计算获得的模型具有较好的拟合程度( $P < 0.0001$ )以及较高的可靠性( $R^2 = 0.9934$ ,  $R_{Adj} = 0.985$ )。由公式(1)~(3)可以看出能量产率实际上是与水热炭的 HHV 和水热炭得率有关,而温度、初始压力、停留时间分别都对这两者有影响<sup>[14-17]</sup>,其中温度作为水热碳化的关键因素,对桃树枝水热碳化的影响要远远大于其他因素<sup>[18]</sup>。例如,温度作为影响整个水热碳化试验的关键参数,一般来说其在升高时会提高水热炭的 HHV,但同时可能会降低水热炭的产率,所以并不能肯定提高温度会提高能量产率<sup>[19]</sup>,所以分析桃木水热碳化的最优条件是要综合考虑能量产率与水热条件。在大粒径厨余垃圾水热碳化制备炭燃料的研究中,严密等<sup>[20]</sup>试验结果表明,反应温度 250~300 °C 产生的水热炭的高热值为 24.48~26.9 MJ·kg<sup>-1</sup>,随着反应温度的提高,水热炭中炭含量上升,灰分含量下降,但唯一的不足是水热炭的产率减少。而在本试验中,在反应温度为 220 °C,反应时间 1 h 时能量产率已经达到 53.57%,产率高且其试验条件更

为温和,综合燃烧性能大幅提升。同时桃木经水热碳化后的高位热值远远大于厨余垃圾经水热碳化后产生的水热炭高位热值,且优于烟煤的热值范围<sup>[21]</sup>,从而能成为良好的固体燃料。周亦圆等<sup>[22]</sup>以桉树皮为原料,采用 HTC 试验制备水热焦时当温度为 300 ℃ 时,生物焦的得率为 40%,比 220 ℃ 时下降了 6.4%,而随着温度的上升其生物焦的得率在降低。从本研究结果中可以看出,在 220 ℃ 下以桃木为原料制备固体炭,其固体炭得率高,应用前景广泛,也减少因直接燃烧产生有毒有害气体对环境的污染和能量的损失。

在温度为 220 ℃、停留时间 1 h 时的能量产率最大,说明水热碳化后热值保留率高,用于固体燃料效果显著,同时也探明了增强水热炭燃料性能的研究。本文以蜜桃桃树枝为生物质的代表,着重分析了温度、初始压力、停留时间对水热碳化试验的影响,但水热炭的形成机制复杂,包括生物质原料组成成分复杂,对蜜桃桃树枝中纤维素形成水热炭值得进一步研究。

#### 4 结论

研究发现,选取的 3 个因素对桃树枝水热碳化影响程度依次为:A 温度>C 停留时间>B 初始压力。对能量产率与水热条件进行综合考虑,桃树枝水热碳化的最优条件:A 温度为 220 ℃,B 初始压力为 2.3 MPa,C 停留时间为 1 h,此时能量产率可达 53.57%。综上,水热碳化是桃木资源化的一种高效策略,反应的产物具有更好的燃料特性。

#### 参考文献:

- [1] 刘兆远. 基于响应面法污泥与玉米秸秆共水热制备低氯低碱燃料实验研究[D]. 吉林:东北电力大学,2022.
- [2] 刘路. 水热碳化在废弃生物质资源化中的应用研究进展[J]. 当代化工研究,2020(22):131-132.
- [3] 黄秀菁. 大型海藻和微藻的水热碳化产物特性比较分析[J]. 厦门大学学报(自然科学版),1999(1):4.
- [4] ZHAO M, ZHANG K, WANG J, et al. Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application [J]. *Bioresource Technology Biomass Bioenergy Biowastes Conversion Technologies Biotrans formations Production Technologies*,2016,220:305-311.
- [5] GAO P, ZHOU Y Y, MENG F, et al. Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization [J]. *Energy*, 2016, 97: 238-245.
- [6] ZHANG C, MA X, CHEN X, et al. Conversion of water hyacinth to value-added fuel via hydrothermal carbonization [J].

- Energy*,2020,197:117193.
- [7] 李守才. 2021 年蒙阴蜜桃监测价格分析[J]. *果树实用技术与信息*,2022(6):5.
- [8] KUTLU O, KOCAR G. Upgrading lignocellulosic waste to fuel by torrefaction: characterisation and process optimization by response surface methodology [J]. *International Journal of Energy Research*,2018,42(15):4746-4760.
- [9] 李学琴, 时君友, 元伟, 等. 响应面法优化生物质基固体酸催化剂的制备[J]. *太阳能学报*,2015,36(5):1029-1033.
- [10] LI J, ZHAO P, LI T, et al. Pyrolysis behavior of hydrochar from hydrothermal carbonization of pinewood sawdust [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 146:104771.
- [11] HEIDARI M, DUTTA A, ACHARYA B, et al. A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion-Science Direct [J]. *Journal of the Energy Institute*,2019,92(6):1779-1799.
- [12] 黄玉莹, 袁兴中, 李辉, 等. 稻草的水热碳化研究[J]. *环境工程学报*,2013,7(5):1963-1968.
- [13] de JAGER M, SCHRÖTER F, WARK M, et al. The stability of carbon from a maize-derived hydrochar as a function of fractionation and hydrothermal carbonization temperature in a Podzol [J]. *Biochar*,2022,4(1):1-12.
- [14] JABEEN S, GAO X P, HAYASHI J I, et al. Effects of product recovery methods on the yields and properties of hydrochars from hydrothermal carbonization of algal biomass [J]. *Fuel*,2023,332. DOI:10.1016/j.fuel.2022.126029.
- [15] 洪千惠, 刘霞, 唐龙飞, 等. 农林废弃生物质与煤共气化灰渣的理化特性研究进展[J]. *燃料化学学报*,2022,50(6):641-651.
- [16] 王一宁, 石岩, 李恒, 等. 生物质废弃物水热碳化资源化应用研究进展[J]. *中外能源*,2022,27(9):23-29.
- [17] 张刘方. 带有缺失数据的稳健 Box-Behnken 设计[D]. 桂林:广西师范大学,2022.
- [18] CHENG C, GUO Q H, DING L, et al. Upgradation of coconut waste shell to value-added hydrochar via hydrothermal carbonization: parametric optimization using response surface methodology [J]. *Applied Energy*,2022,327. DOI:10.1016/j.apenergy.2022.120136.
- [19] JUDITH J A, SÁNCHEZ M E, JORGE C E, et al. Hydrothermal carbonization of biomass and waste: a review [J]. *Environmental Chemistry Letters*,2022,20(1):211-221.
- [20] 严密, 朱高俊, 胡卿, 等. 大粒径厨余垃圾水热碳化制备炭燃料[J]. *环境科学学报*,2022(4):268-275.
- [21] WANG Z, LIANG D, LIKE Y, et al. Pyrolysis characteristics of large-scale bituminous coal [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*,2021(11):105060.
- [22] 周亦圆, 孟方, 刘振涛, 等. 废弃桉树皮水热碳化制备生物质基水热焦[J]. *材料导报*,2015(S1):344-347.

(下转第 69 页)