

生物质燃料颗粒热压成型过程分析

张守玉^{1,2}, 黄健添^{1,2}, 郎 森¹, 张邢佳¹, 陈旭阳¹, 梁 宁¹, 吕邦勇¹, 杨楚轲¹, 胡 南³,
吴玉新⁴, 吕俊复^{2,4}

(1. 上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093; 2. 怀柔实验室山西研究院, 山西 太原 030032; 3. 长春工程学院, 吉林 长春 130012; 4. 清华大学 能源与动力工程系, 北京 100084)

摘 要:“双碳”战略下, 生物质因其可再生、低污染和“零”碳排等优点而备受关注。生物质成型制备燃料颗粒能有效地解决其结构松散、能量密度低等问题, 可用作化石燃料的替代品, 对于新型能源体系的建设具有重要意义。笔者概述了生物质热压成型过程的影响因素, 分析并探讨了热压成型过程中生物质颗粒的演变行为和结合机制。生物质成型工艺主要包括冷压成型和热压成型。与冷压成型相比, 热压成型能耗较低, 制得成型燃料品质较高。生物质含水率(4%~15%)对其成型燃料密度影响较大, 成型温度(70~150 ℃)影响较小, 成型压力(60~130 MPa)和原料粒度(< 2.5 mm)对其成型燃料密度的影响因生物质种类不同而存在较大差异。生物质热压成型过程中纤维素主要起骨架支撑作用, 半纤维素、木质素则起到黏结剂作用。在热压成型的微观过程中, 生物质颗粒经惯性移动后黏弹塑性变形, 形成机械互锁。脆性颗粒破碎后释放出天然黏性成分, 在水分、温度和压力的共同作用下形成颗粒间桥接。机械互锁和桥接缩小了生物质分子间的距离, 促进了分子间作用力的产生。在对生物质热压成型机制认识的基础上, 利用不同生物质掺混或水热等预处理手段对生物质组分进行调控可提高燃料颗粒的品质。利用分子动力学手段对生物质成型过程进行仿真模拟, 可获得生物质组分分子间的键合机制, 有利于进一步探究生物质热压成型机制, 对生物质成型燃料乃至成型材料的制备有着重要的指导意义。

关键词: 生物质; 成型; 分子间作用力; 机械互锁; 桥接

中图分类号: TK6 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2024)02-1123-15

Analysis on hot briquetting mechanism of biomass fuel pellets

ZHANG Shouyu^{1,2}, HUANG Jiantian^{1,2}, LANG Sen¹, ZHANG Xingjia¹, CHEN Xuyang¹, LIANG Ning¹,
LÜ Bangyong¹, YANG Chuke¹, HU Nan³, WU Yuxin⁴, LÜ Junfu^{2,4}

(1. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Shanxi Research Institute of Huairou Laboratory, Taiyuan 030032, China; 3. Changchun Institute of Technology, Changchun 130012, Jilin, China; 4. Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Under the carbon peaking and carbon neutrality strategy, biomass has attracted much attention due to its characteristics of regeneration, low pollution and zero carbon emissions. The imperfections of biomass, such as the loose structure and low energy density, can be effectively solved by briquetting, and the resulted fuel pellets can be used as a substitute for fossil fuels, which is of great significance for the construction of new energy system. In the paper, the influencing factors of the hot briquetting process of biomass were summarized, and the evolution behavior and binding mechanism of biomass particles during the hot briquetting process were analyzed and discussed. Biomass briquetting process mainly in-

收稿日期: 2023-12-06 修回日期: 2024-01-10 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.ZZ23.1657

基金项目: 国家自然科学基金重点国际(地区)合作研究资助项目(51761125011); 吉林省自然科学基金资助项目(YDZJ202101ZYTS180)

作者简介: 张守玉(1971—), 男, 吉林集安人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: zhangsy-guo@163.com

引用格式: 张守玉, 黄健添, 郎森, 等. 生物质燃料颗粒热压成型过程分析[J]. 煤炭学报, 2024, 49(2): 1123-1137.

ZHANG Shouyu, HUANG Jiantian, LANG Sen, et al. Analysis on hot briquetting mechanism of biomass fuel pellets[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(2): 1123-1137.



移动阅读

cludes cold briquetting and hot briquetting. Compared with cold briquetting process of biomass, hot briquetting with lower energy consumption can produce the biomass fuel pellets with higher quality. The moisture content (4%–15%) of the raw biomass has greater influence, the briquetting temperature (70–150 °C) has relatively smaller effect on the density of the fuel pellets, and the briquetting pressure (60–130 MPa) and the particle size (< 2.5 mm) of the raw material show the different impact on the density of the fuel pellets from different biomass. During the hot process, cellulose mainly plays the role of supporting skeleton, hemicellulose and lignin play the role of binder. In the microcosmic process of hot briquetting process, the inertia movement and subsequent viscoelastic-plastic deformation of the biomass particles occur and the mechanical interlock is formed between the particles. The brittle particles are broken and the natural viscous components are released, and thus, the bridge linkage between the particles is formed under the integrated effects of moisture, temperature and pressure. Mechanical interlocking and bridging reduce the distance between biomass molecules and promote the generation of intermolecular forces. Based on the above-mentioned mechanism of the hot briquetting of biomass, the quality of the resulted fuel pellets can be improved by biomass component adjustment, biomass blending or hydrothermal pretreatment. In the future, the molecular dynamics simulation method will be used to investigate the biomass briquetting process to obtain the molecular bonding mechanism of biomass components, which is conducive to further exploring the hot briquetting mechanism of biomass, and provide important guiding significance for the preparation of fuel pellets and molding materials from biomass.

Key words: biomass; briquetting; intermolecular forces; mechanical interlocking; bridging

第二次工业革命以来,人类社会对于化石燃料的大量使用使得全球温度上升速度加快。到 2021 年全球化石燃料消耗量为 350 EJ^[1],而全球平均气温较工业化前上升了 1.1 °C^[2]。面对化石燃料的枯竭及气候问题的突出,寻找化石燃料替代品迫在眉睫。生物质作为可再生的碳基资源,具有来源广、污染低和“零碳”排放等优点^[3],发展生物质能源对于建设新型能源体系以及实现“碳达峰”、“碳中和”目标具有重要意义^[4-6]。

然而,生物质本身结构疏松,运输和储存成本高,阻碍了其进一步开发利用^[7]。生物质成型处理可将生物质转变为能量密度高、形状规则、结构致密的成型燃料,在降低运输储存成本的同时有利于后续的燃烧、气化、热解等热化学转化过程^[8-12],有利于生物质资源的高效利用。

成型燃料的品质受工艺参数和生物质组分(纤维素、半纤维素与木质素等)影响,通过生物质成型机理的探索,可为低成本、高品质成型燃料的制备提供指导^[13]。针对生物质成型机理,国内外学者对生物质压缩过程做了大量研究,构建了生物质颗粒流变和传热等模型^[14-15],并提出了生物质颗粒间的结合机制如机械互锁、桥接和分子间作用力等^[16]。在压力、水分和温度的作用下,生物质颗粒间的结合机制被激活并共同作用,促使生物质颗粒紧密分布,从而得到致密、规则的成型燃料颗粒。通过对成型微观机理的深入研究,不仅可深入了解成型过程中压力和热量的作用规律,而且能够确定成型的关键组分,为成型燃料性能的调节和提高提供新的理论指导和依据^[17],有助于推

动宏观成型工艺进一步发展。

目前,生物质热压成型工艺和机理的系统总结较少,因此,笔者首先概述了生物质及成型过程的影响因素,重点阐述了生物质成型过程中微观颗粒的演变行为及其结合机制,并在分子层面分析并讨论了生物质的热压成型机制,旨在为低成本、高品质生物质成型工艺的开发提供理论指导与支撑。

1 生物质成型工艺及影响因素

根据有无外部热源生物质成型工艺可分为热压成型和冷压成型^[18-19],主要包括粉碎、干燥、压缩等工艺流程^[20]。生物质成型中存在 2 类影响因素:一类是生物质组分;另一类是粒度、含水率、成型温度和成型压力等工艺参数^[21]。生物质成型工艺流程及影响因素如图 1 所示。

1.1 生物质成型工艺

冷压成型是在常温下对生物质进行压缩,压缩过程中原料颗粒与壁面或彼此之间摩擦产热,生物质受热软化并在压力作用下成型^[18];热压成型则利用外部热源对生物质加热,成型温度较高,使生物质能够充分软化,易受力变形,从而减小对成型设备的磨损^[22]。李安心等^[23-25]以水稻秸秆为研究对象分别进行冷压成型与热压成型试验,发现冷压成型燃料品质差、能耗高,而热压成型能耗低、原料适应范围广,可一定程度上降低生产成本。周春梅等^[26]对比分析了玉米秸秆冷压成型、加黏结剂冷压成型及热压成型结果,发现热压成型及加黏结剂冷压成型效果明显优于冷压

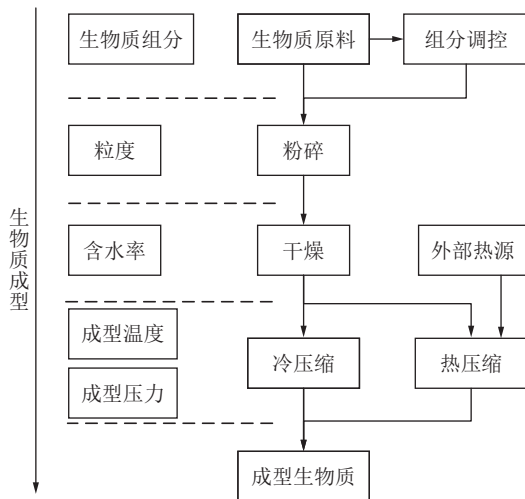


图1 生物质成型工艺流程及影响因素

Fig.1 Process and influencing factors of biomass briquetting

成型,综合考虑成型效果及能耗情况,应优先选择热压成型工艺。

1.2 生物质热压成型影响因素

成型燃料的品质可通过其物理性能和燃烧特性评判,物理性能主要有密度和机械强度(抗压强度、抗滚碎强度和抗跌碎强度)^[27];燃烧特性包括热值、综合燃烧系数^[28]等指标。通过对影响因素与成型燃料品质间的关联规律研究可探索优质成型燃料的制备途径。

1.2.1 工艺参数对生物质热压成型的影响

与生物质组分相比,工艺参数对生物质成型过程的影响研究路径主要分2步:第1步是单因素试验,

即通过控制单一变量研究各工艺参数对成型燃料性能的影响,根据相关影响趋势可对工艺参数进行定性分析,并获得其推荐取值范围;第2步是多因素试验,如响应面试验法,即在单因素试验的基础上考察多个工艺参数对成型燃料指标的影响,可分析不同成型工艺参数间的交互作用,并获得各工艺参数对成型燃料性能的影响程度大小,从而得到成型过程的最优工艺参数组合。

迄今,单工艺参数对生物质成型过程的影响已有大量研究,相关结果见表1。然而,生物质成型过程中各工艺参数的影响作用并不是独立的,而是彼此之间存在着协同作用,利用响应面试验可探究2个工艺参数相互作用对生物质成型的影响。OKOT等^[33]研究了工艺参数对玉米芯成型燃料的影响,发现水分和成型温度间存在相互作用,认为水分的存在有利于生物质颗粒之间的传热,能够充分发挥成型温度的有利作用。王功亮等^[34]研究了玉米秸秆成型时也得到相同的结论,但其认为水分的存在降低了木质素的软化温度,有利于生物质在较低温度下成型。戴伟等^[35]对向日葵秸秆成型参数进行了优化,发现成型压力与成型温度、含水率间存在交互作用,认为合适的温度能使生物质软化,适量的水分则减少颗粒间摩擦,从而降低了生物质成型所需的压力。柳恒饶等^[36]研究了晚松成型特性,发现原料粒度分别与成型温度、含水率间存在相互作用,认为生物质受热软化或水分的润滑作用可增大颗粒的流动性,从而降低其对粒度的依赖程度。

表1 工艺参数对生物质成型的影响^[21, 29-32]Table 1 Effect of technological parameters on biomass briquetting process^[21, 29-32]

工艺参数	有利影响	不利影响
粒度	随着粒度的减小:① 增强颗粒填充和流动性;② 增加颗粒接触面积,有利于颗粒间的桥接,促进分子间作用力的形成	当粒度过小:① 生产成本增加;② 易设备堵塞和粉尘污染
含水率	随着含水率的增加:① 降低木质素的玻璃化转变温度、促进淀粉凝胶化、蛋白质变质;② 增加颗粒间接触面积;③ 降低颗粒间摩擦力,促进颗粒流动	当含水率过高:① 升温速率缓慢;② 蒸汽排出困难;③ 抗压缩性提高
成型温度	随着成型温度的升高:① 有助于生物质软化,易于压缩成型;② 增强半纤维素、蛋白质和淀粉等天然粘结剂的黏结活性;③ 促使木质素软化甚至流动,填补颗粒间隙,冷却后形成固体桥接	当成型温度过高:① 易发生热解,甚至炭化;② 能耗增加
成型压力	随着成型压力的增大:① 颗粒间距缩小;② 促进颗粒发生弹性和塑性形变;③ 挤出生物质中的天然黏结成分	当成型压力过高:① 能耗增加;② 设备磨损加剧

表2总结了常见生物质热压成型工艺参数的推荐取值范围及其对成型燃料密度的影响排序,由表2可知,含水率推荐范围为:4%~15%,成型温度推荐范围为:70~150℃,成型压力推荐范围为:60~130 MPa,粒度推荐范围为:<2.5 mm。生物质含水率对成型颗粒密度的影响排序相对靠前,而成型温度影响排序则

相对靠后,表明热压成型过程中水分的作用发挥区间优先于成型温度;而成型压力与原料粒度对不同种类生物质的影响程度存在较大差异,其原因可能是不同生物质中纤维素、半纤维素、木质素等组分含量不同所致。因此,有必要研究生物质组分在成型过程中的作用机制。

表 2 常见生物质热压成型工艺参数的推荐取值范围及对成型燃料密度的影响排序
Table 2 Value range and influencing order of the hot briquetting parameters of common biomass

原料	含水率/%	成型温度/℃	成型压力/MPa	粒度/mm	各工艺参数对密度影响排序	文献
油松	4 ~ 9	90 ~ 130	70.00 ~ 110.00	0.16 ~ 1.25	—	[37]
国槐	4 ~ 8	70 ~ 130	90.00 ~ 110.00	0.16 ~ 2.50	含水率 > 成型压力 > 成型温度 > 粒度	[38]
海棠	4 ~ 8	90 ~ 130	90.00 ~ 110.00	0.16 ~ 2.50	含水率 > 成型压力 > 粒度 > 成型温度	[38]
柠条	5 ~ 13	80 ~ 150	60.00 ~ 120.00	< 0.16	粒度 > 含水率 > 成型压力 > 成型温度	[39-40]
桉树	10 ~ 15	90 ~ 120	64.95 ~ 77.95	1 ~ 2	—	[41]
向日葵	4 ~ 10	70 ~ 130	70.00 ~ 110.00	0.16 ~ 2.50	含水率 > 成型压力 > 成型温度 > 粒度	[38]
玉米秸秆	6 ~ 10	130 ~ 150	130.00	—	成型压力 > 含水率 > 成型温度	[42]
谷子秸秆	6 ~ 10	70 ~ 100	70.00 ~ 110.00	< 0.63	粒度 > 含水率 > 成型压力 > 成型温度	[43]
荞麦秸秆	6 ~ 10	90 ~ 130	90.00 ~ 110.00	0.16 ~ 1.20	粒度 > 含水率 > 成型温度 > 成型压力	[44]

注：表中“—”代表此项在该文献中未提及，表3同。

如前所述,生物质成型燃料品质有多个评判指标,而响应面试验仅能对其中某一指标进行工艺参数优化,至于多指标的工艺参数组合则可通过数学统计方法进一步优化得到。ZHANG 等^[13]基于马氏距离法对谷糠成型工艺参数进行了优化,确定了多指标同时达到或接近最优值的参数组合。钱晓亮等^[45]基于渴求函数法和多种群遗传算法把多指标值转化为渴求值,通过设定权重及求几何平均值得到总体渴求函数式,并用于优化玉米秸秆炭与油松混合成型燃料的制备

工艺参数。然而,由于多指标值数学统计方法复杂且实验需求量大,目前大部分研究仍以成型燃料密度作为评判指标。金淘等^[46]研究了红麻秆无胶碎料板密度和其他物理性能间的关系,发现红麻秆无胶板的静曲强度、内结合强度均随密度的增大呈上升趋势,而吸水厚度膨胀率随密度的增大呈明显下降趋势。目前,对于成型燃料密度与其他指标之间关联的研究仍然较少。表 3 给出了常见生物质工艺参数最优组合及其成型燃料性能。

表 3 常见生物质热压成型工艺参数优化值及结果
Table 3 Optimal values and results of hot briquetting process parameters of common biomass

原料	含水率/ %	成型温度/ ℃	成型压力/ MPa	粒度/ mm	密度/ (g · cm ⁻³)	抗滚碎强度/ %	抗跌落强度/ %	文献
油松	5.15	130.0	96.88	0.16 ~ 0.63	1.089	99.33	99.79	[37]
国槐	5.00	130.0	100.00	0.63 ~ 1.25	1.153	—	—	[38]
晚松	10.42	131.0	65.00	1.00	1.020	—	98.86	[36]
柠条	8.00	130.0	120.00	< 0.63	1.152	—	—	[40]
海棠林木	5.00	127.6	128.32	0.63 ~ 1.25	1.056	99.95	99.98	[47]
毛竹	15.00	125.0	20.00	< 0.38	1.110	95.50	—	[48]
荞麦秸秆	5.00	130.0	90.00	0.16 ~ 0.63	1.170	—	—	[44]
谷子秸秆	10.70	97.0	107.00	< 0.16	1.180	99.75	99.77	[49]
向日葵秸秆	5.80	128.8	114.00	0.63~1.25	1.030	98.75	99.76	[35]
水葫芦	12.00	100.0	119.37	0.58	1.362	—	—	[50]
玉米秸秆	17.00	110.8	51.00	0.15~1.18	1.031	—	—	[34]

1.2.2 生物质组分对生物质热压成型的影响

生物质由木质素、纤维素、半纤维素、淀粉、蛋白质等组分构成,不同生物质中各组分含量不同,对大多数生物质而言,木质素、纤维素和半纤维素 3 组分占其总质量的 90% 以上^[51]。不同组分会对生物质热压成型起或大或小的作用,SETTER 等^[52]向咖啡豆壳

中添加 10%~50% 木质素,发现制得成型燃料的物理性能得到了改善。SONG 等^[53]将脱除了部分半纤维素和木质素的木材进行成型处理,发现成型材料机械性能显著提高,认为纤维素是成型过程中影响其机械性能的关键组分。BRIGGS 等^[54]研究发现成型燃料颗粒的机械强度随蛋白质含量的提高而增加。

BOROWSKI 等^[55]报道了淀粉的高热值以及其化学和结构特性可提高成型燃料的燃烧和物理性能。刘思梦等^[4]研究水热处理过程中棉杆 3 组分衍变对其成型燃料物理性能的影响,发现纤维素在棉杆成型燃料中起到骨架支撑的作用。KALIYAN 等^[56]研究表明,热压成型过程中半纤维素和木质素软化、淀粉糊化、蛋白质塑化,冷却后可形成固体桥接,发挥黏结剂作用。

当生物质中天然黏结剂不足或成型条件有限时,可加入额外的黏结剂改善成型燃料品质标准^[57]。黏结剂主要分为无机黏结剂和有机黏结剂。常见无机黏结剂有黏土、膨润土、高岭石等,其黏结效果比有机黏结剂好,但存在燃料热值降低、灰分增加等问题^[58]。有机黏结剂常采用富含生物质天然黏结成分的废弃物,其用于改善生物质成型的同时,实现了废弃物再利用,如造纸行业产生的磺酸盐木质素、亚硫酸盐和木质素磺酸盐废液^[59-61],以及淀粉和果胶含量高的农林废弃物^[62]等。

目前,生物质组分对成型燃料品质影响研究多集中在单组分,而成型过程中多组分之间是否存在协同作用,以及协同作用对成型燃料品质影响研究较少,需要进一步深入探究。

2 生物质热压缩过程成型机理

从生物质压缩成型的微观领域来探究其热压成型机理,有利于深入了解工艺参数与生物质组分在热压成型过程中具体的作用机制,从而推动宏观成型工艺进一步发展。生物质热压成型过程中伴随着颗粒的流变及传热,从而激活颗粒的结合机制,促进生物质成型。

2.1 热压缩过程及过程模型

生物质热压缩过程可分为 3 个阶段:初始阶段、压缩阶段及松弛阶段。在初始阶段,原料颗粒由于惯性力而重新排列,空气及水分被挤出,此时大部分原料颗粒仍保持其原始形状^[14];在成型阶段,随着压力的不断增加,颗粒相互挤压并向周围缝隙变形延伸,形成机械互锁与嵌合,且随着颗粒间距变小而产生更强的分子间作用力。同时,一些脆性颗粒会被压扁碎裂,生物质细胞结构被破坏而释放出木质素、半纤维素、蛋白质、淀粉等天然黏结剂成分,在水分、温度和压力的共同作用下,这些天然黏结剂可形成颗粒间的桥接发挥其黏结作用而促进生物质成型^[56]。此时,黏弹塑性变形成为该阶段的主要特征,也是成型过程能量消耗的主要影响因素^[63];在松弛阶段,当压力撤去后成型燃料会发生应力松弛和蠕变,其内部总应力下降,弹性形变转化为塑性形变,因此,生物质成型燃料的密度随静置时间的增加先减小后趋于稳定^[64]。

生物质成型过程的相关模型主要分为 2 类:一类是黏弹塑性模型,另一类是传热模型。黏弹塑性模型是基于流变学原理,通过组合弹簧(弹性)、摩擦(塑性)和阻尼(黏性)单元得到的本构模型,可用于揭示和预测不同成型条件下成型压力对颗粒形变的影响^[63]。由于初始阶段原料颗粒基本不发生变形,因此通常在成型及松弛阶段建立相应模型。LI 等^[14]构建了非线性黏弹塑性模型来描述樟子松锯末、尾叶桉木屑和金针菇栽培残渣的成型阶段,发现成型颗粒的体积膨胀率、密度、硬度受弹塑性模量和黏性系数的影响。FABORODE 等^[65]开发了一个五元黏弹塑性模型,用于分析大麦秸秆压缩后的松弛阶段。现有黏弹塑性模型通常分阶段构建,而在实际压缩过程中,各个阶段间很难有明显的界限^[66]。NIELSEN 等^[64]建立 SLS-Maxwell 模型来评估不同粒径和压缩速度下松木颗粒的力学和流变性能,该模型既能模拟压缩效应,又能模拟应力松弛效应,实现模型的多阶段应用。

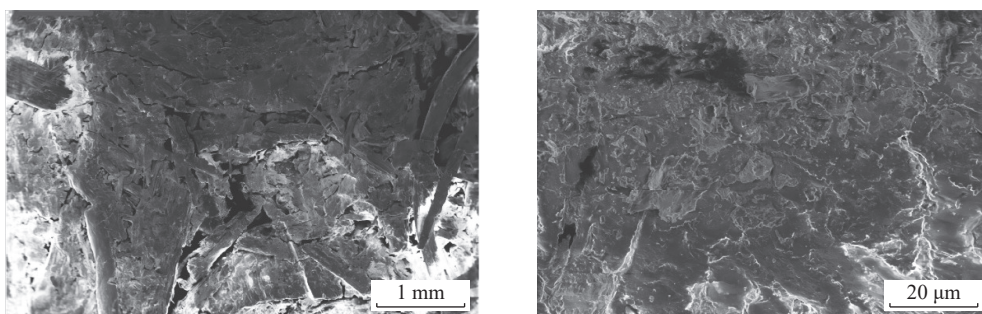
传热模型可用于模拟生物质压缩过程中的温度变化,探究颗粒温升和传热特性的演化规律^[67]。张颖男等^[15]利用离散元软件 EDEM 构建了油松的传热模型,并进行热压成型仿真模拟,发现模具内颗粒温度上升速率的快慢与微观接触程度有关,宏观压缩程度越大,温度上升速度越快;热量传递的速度与温差相关,然而最终所需传热时间相近。李玉迪等^[68]也基于 EDEM 离散元分析软件,建立了生物质热压过程中的传热模型,以探究不同模具直径和保压时间对生物质热压成型的影响,发现随着模具直径增大,虽然模具与生物质燃料接触面积增大,但燃料芯部温度却呈降低趋势。传热过程分析表明,合理设置成型后的保压时间对燃料成型效果及节能具有积极意义。

2.2 生物质成型过程中原料颗粒的结合机制

生物质颗粒间的结合机制主要包括:机械互锁、颗粒间的桥接和分子间作用力,其在热压成型过程中被激活并共同作用。

2.2.1 机械互锁

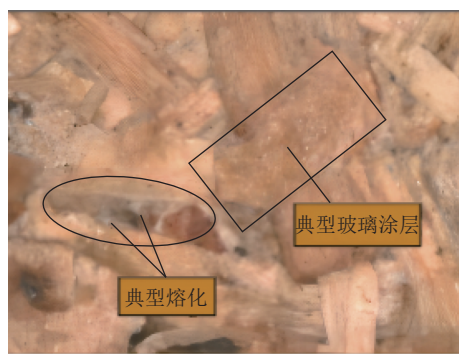
生物质成型过程中,原料颗粒受热软化并受力挤压发生移动和变形,在应力方向上,颗粒向四周延展,相邻颗粒间相互啮合形成机械互锁;在垂直应力方向上,颗粒变薄,颗粒层之间以贴合的形式相互嵌合。机械互锁结构使得颗粒间的分离需要破坏颗粒的本体结构,同时颗粒层间的嵌合大大增加了径向的摩擦力,因此,成型生物质的径向抗拉强度得到增强,而轴向的抗拉强度要弱于径向^[69]。TUMULURU 等^[70]利用扫描电子显微镜观察落叶松、玉米秸秆和柳枝混合成型物,发现大小颗粒相互间形成明显的机械互锁。如图 2 所示。

图 2 玉米秸秆/柳枝稷/黑松混合成型燃料的表面结构^[70]Fig.2 Surface structure of the corn stover/switchgrass/lodgepole pine blended briquette^[70]

2.2.2 颗粒间的桥接

颗粒间的桥接根据相态可分为液体桥和固体桥。液体桥是由可自由移动液体如水、生物油等形成,能够产生液桥力联接不同颗粒。液桥力主要由毛细管负压力与流体表面张力组成^[71],受到颗粒间距、粒径和黏度等参数影响。刘海红等^[72]构建了液体桥模型并分析了静态液桥力的影响因素,发现液桥力随颗粒间距的增加而减小,随颗粒粒径增加而增大。LIU 等^[73]将生物质经水热处理后成型,发现成型颗粒具有较高的机械强度,并将之归因于水热过程中产生的生物油在原料颗粒成型过程中形成的液体桥所致,认为生物油黏度比水高,由其产生的液桥力更大。

固体桥是由原料中天然或人为加入的黏结剂在一定条件下产生玻璃涂层联接不同颗粒而形成的固态桥接,如图 3 所示,其是在高压和高温下黏结剂分子在接触点处从一个颗粒扩散到另一个颗粒而形成,也可由于化学反应、黏结剂硬化和熔融组分固化而在颗粒间形成,还可以由液体桥溶液受热蒸发后溶剂结晶析出而形成^[74]。KALIYAN 等^[56]利用电子扫描显微和荧光光学显微技术分析玉米秸秆成型产物的微观结构,发现木质素、半纤维素、淀粉、蛋白质等黏结剂形成的固体桥是颗粒结合的主要形式,而水分和温度是激活这些组分黏结作用的关键因素。

图 3 玉米秸秆成型燃料横截面结构^[74]Fig.3 Surface structure of cross-section of corn stover briquette^[74]

2.2.3 分子间作用力

无论是发生机械互锁,还是产生桥接,随着生物质的压缩,颗粒会朝着间隙更小、接触面积更大的趋势发展。当颗粒间距足够近($< 0.1 \mu\text{m}$)时,分子间作用力(氢键、范德华力等)才能有效发挥吸引力作用,从而促进颗粒间的结合^[56]。然而,这种从颗粒层面、物理机械角度考虑分子间作用力的观点忽略了很多细节,如分子间作用力的类型、来源和作用间距等。分子的化学结构决定了分子间作用力的类型,不同类型的分子间作用力则会影响颗粒结合的效果,如氢键的结合强度要大于范德华力,可导致更好的稳定性^[72];同时,氢键键长较范德华力短,分子间距更小^[75]。因此,相较于从颗粒层面考虑的机械互锁及桥接,分子间作用力需要从更微观的化学分子结构的角度来分析生物质的成型过程。

通过光学或电子显微镜等检测手段虽然可以观察到生物质成型燃料中存在的机械互锁及桥接等物理结构,但因为相关结合机制不仅涉及机械层面,还涉及到分子层面,简单的利用视觉评估或标准测试难以对相关过程进行定量分析,也难以对相关的产生机制进行解释^[76]。颗粒间的机械互锁与桥接本质上是分子内与分子间相互作用的结果,分子力的作用有可能是生物质能够成型的根本原因^[77]。从分子结构的角度确定、量化分子中的活性官能团间的作用力用来描述成型的微观键合机制^[78]。因此,从颗粒层面上出发一定程度上难以充分解释生物质成型过程的确切机制,需要从生物质组分的分子结构出发通过分子间作用力分析对生物质成型机制进行深入研究。

3 生物质 3 组分分子间键合作用

生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素 3 组分组成,通过对生物质 3 组分分子结构进行深入分析,探究分子间作用力对生物质成型的键合作用机制,为高品质生物质成型燃料的制备工艺参数的确定提供指导。

3.1 生物质3组分分子结构

3.1.1 纤维素分子结构

如图4(a)所示,纤维素是由D-葡萄糖与 β -1,4糖苷键连接而成的链状高分子聚合物,聚合度在1 000~30 000。糖苷键两侧葡萄糖呈 180° 交替变化^[78],因此常以纤维二糖作为纤维素的单体化合物^[79]。每个纤维二糖中含6个活泼羟基($-\text{OH}$)、4个醚键($\text{C}-\text{O}-\text{C}$),

易在纤维素分子内和分子间形成氢键。分子内氢键利于稳定糖苷键,分子间氢键可连接其他纤维素形成的“纤维素片”^[76]其结构如图4(b)。“纤维素片”通过氢键、范德华力和疏水相互作用形成纤维素晶体^[76,78],其纤维素的结晶度为65%~95%^[80],结晶纤维素具有较高密度,为 1.588 g/cm^3 ^[81],而非结晶的无定形纤维素分子链排列无序^[82],密度较结晶纤维素小10%~20%^[83]。

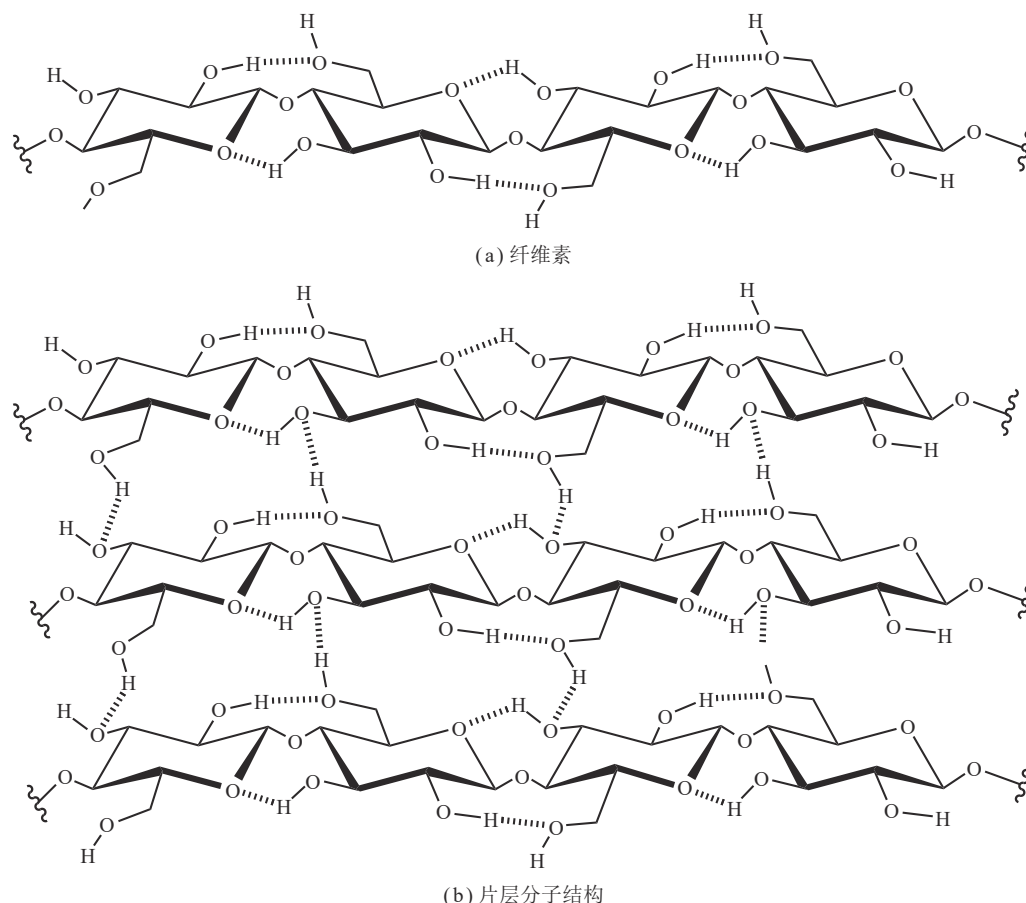


图4 纤维素及其片层分子结构^[84]

Fig.4 Molecular structure of cellulose and cellulose sheets^[84]

3.1.2 半纤维素分子结构

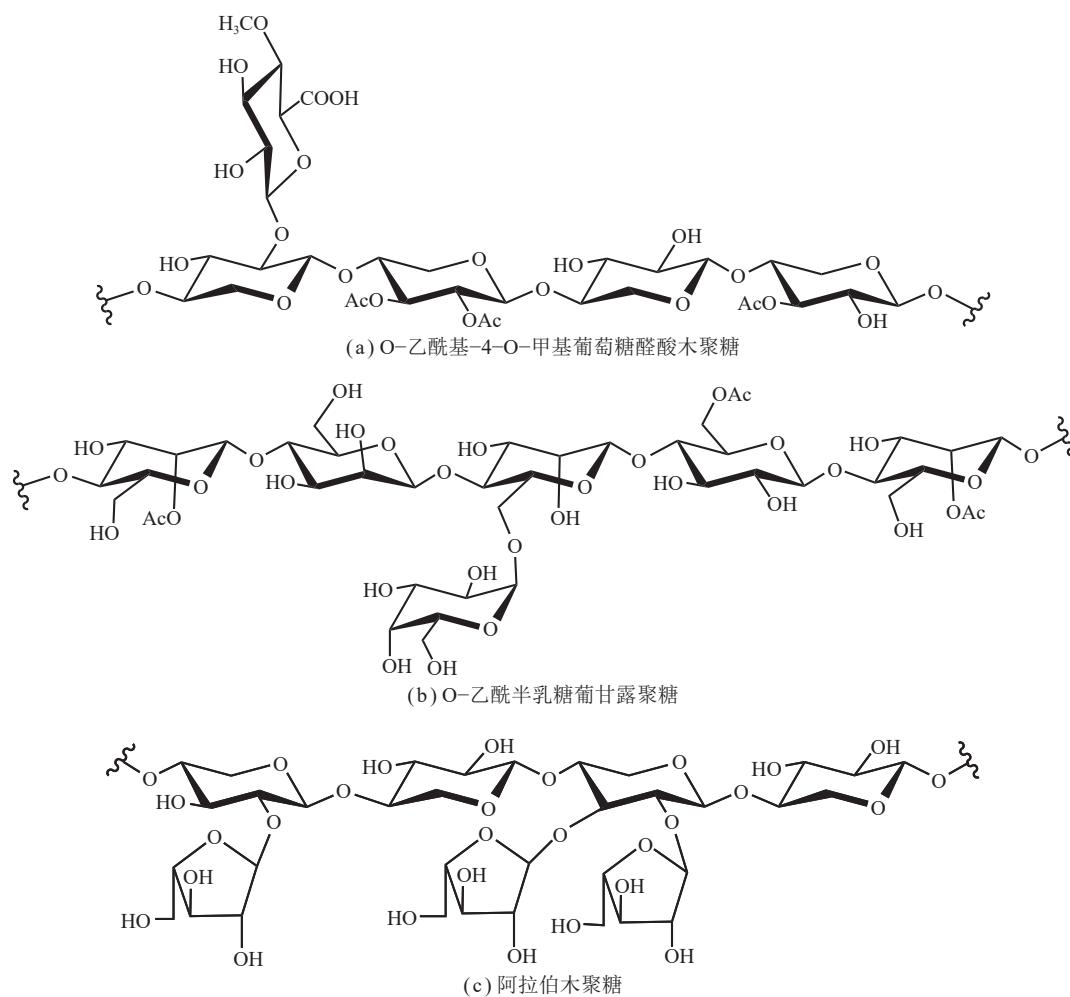
半纤维素是一种无定形的多分支聚合物,其链长较短,聚合度在100~200^[85]。半纤维素的基本组成单元主要包括D-木糖、D-甘露糖、D-葡萄糖、D-半乳糖、L-阿拉伯糖、半乳糖醛酸和葡萄糖醛酸,可被乙酰化为乙酰基 $[-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]$ ^[86]。由于生物质原料的不同,半纤维素分子中糖单元的种类和含量均有所差异。

硬木中的半纤维素主要为O-乙酰基-4-O-甲基葡萄糖醛酸木聚糖,其结构如图5(a)所示,木糖通过 β -1,4糖苷键连接形成主链,4-O-甲基葡萄糖甘露聚糖,其结构如图5(b)所示,甘露糖和葡萄糖通过 β -1,4糖苷键连接形成主链,半乳糖作为侧链^[85]。在禾本植物中,半纤维素主要为阿拉伯木聚糖,其结构

如图5(c)所示,木糖通过 β -1,4糖苷键连接形成主链,侧链为阿拉伯糖^[87]。半纤维素中存在大量的极性含氧官能团,如 $-\text{OH}$ 、羧基 $[\text{C}(=\text{O})\text{OH}]$ 、羰基($\text{C}=\text{O}$)和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 等。

3.1.3 木质素分子结构

木质素是一种复杂的、三维空间网状结构的无定形高聚物,其分子结构如图6(a)所示。木质素由3种前躯体物质(对香豆醇、松柏醇和介子醇)通过酶的脱氢聚合及自由基的耦合而成相应的木质素结构单元,即对羟基苯基、愈创木基和紫丁香基,如图6(b)、(c)所示^[84]。不同生物质中3种基本结构单元的种类和含量也不同,草本生物质中的木质素主要以对羟基苯基为主,而木本植物的木质素则包括愈创木基单元和紫

图 5 半纤维素分子结构^[85, 87]Fig.5 Molecular structure of hemicellulose^[85, 87]

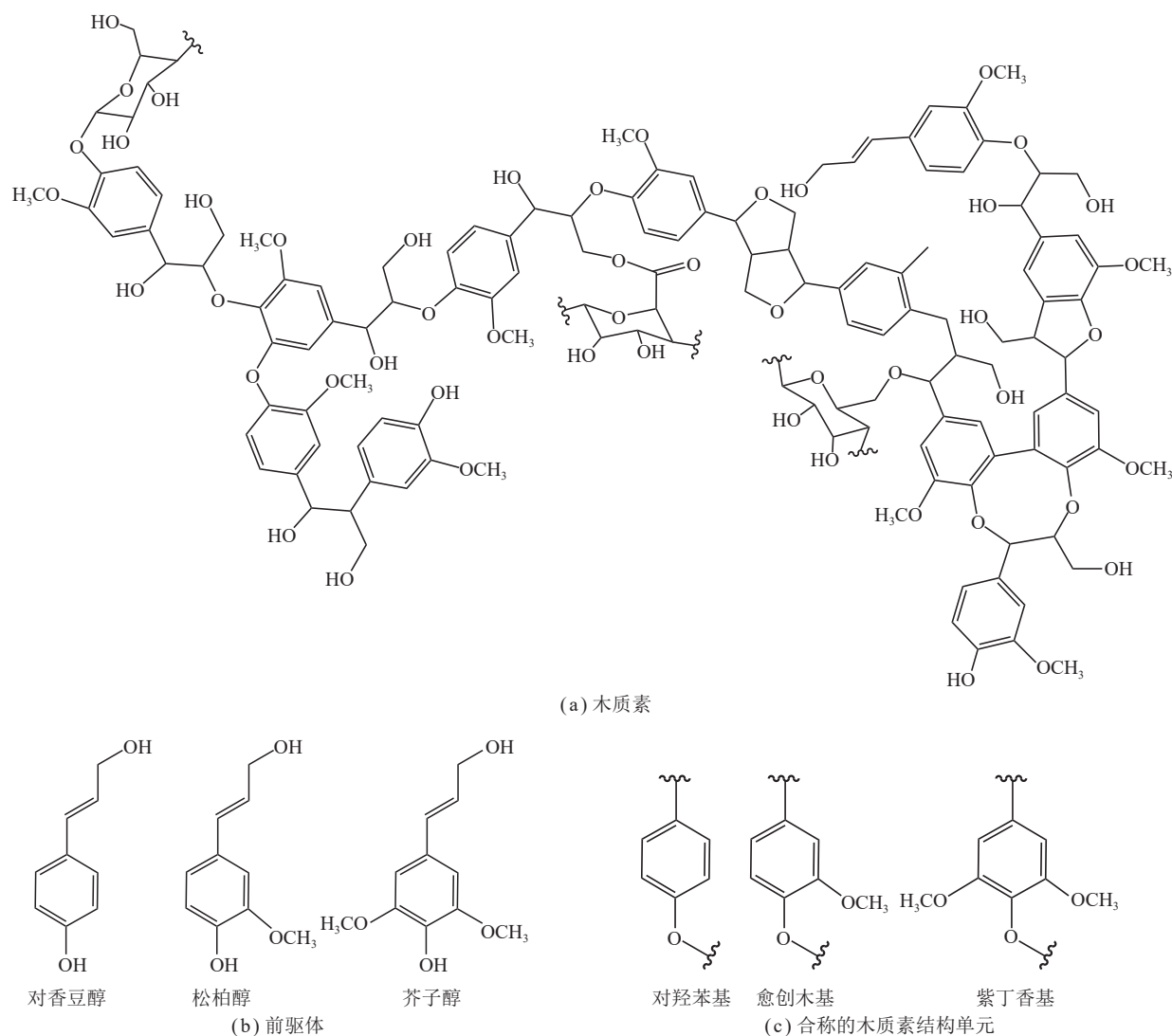
丁香基单元^[88]。木质素高度支化且具有较多含氧官能团,如—OH、甲氧基(—OCH₃)和C—O—C^[76]。此外,木质素中还含有大量的苯环结构。

3.2 键合作用

生物质成型过程中存在的分子间作用力主要有 2 种:范德华力和氢键^[76]。由于电负性的差异,不同原子间形成的共价键具有极性,电子云会偏向电负性强的原子并使这一侧带负电荷,而电负性弱的原子一侧带正电荷。范德华力和氢键本质上均是基于这种电荷分布不均而产生的静电作用^[89]。生物质分子中主要包含碳(C)、氢(H)和氧(O)3种原子,其电负性分别为 2.746、2.592 和 3.654^[90]。当构成共价键的原子电负性差异较小时,分子局部正负电性较弱,分子间主要形成范德华力,如碳氢键(C—H),故范德华力的存在具有普遍性。当构成共价键的原子电负性差异过大,如O和H原子时,电子云过于偏向O原子,导致H原子核几乎“裸露”,表现出强大的正电性,易与其它带强负电原子形成氢键^[91],如—OH、C=O和C—O—C等极性含氧官能团,较强的正负电性使氢键

强度高于范德华力。纤维素、半纤维素和木质素中均含有较多的易形成氢键的极性含氧官能团。

除了官能团类型和数量外,分子间距也是分子间作用力的重要影响因素。CHUNG等^[75]认为分子间形成强黏附需要满足 2 个条件:一是分子间距需要小于 0.9 nm,否则分子间的静电作用会迅速减小到近乎为 0;二是分子势能最小,以保证最稳定的能量状态。范德华力与氢键都是吸引力,当分子接近到一定程度时,原子外的电子云会发生交叠,自旋相同的电子会发生显著的排斥,产生排斥力,阻碍分子进一步靠近^[91]。LENNARD-JONES^[92]提出了著名的经验公式“6-12 势”,用以描述分子间范德华力和斥力的共同作用,即当分子间距离较远时,分子间范德华力大于斥力,分子靠拢;随着距离减少,斥力快速增加,直至范德华力和斥力相等,达到平衡距离,分子势能最小。氢键也有类似的经验公式“10-12 势”^[93]。由于氢键吸引力比范德华力强,需要更大的斥力来抵抗,所以分子间的平衡距离较范德华力更短,分子间距更小,宏观上表现为生物质受压缩后回弹膨胀程度较小,从而稳

图6 木质素、木质素基本单元及其前驱体分子结构^[76]Fig.6 Molecular structure of lignin, lignin unit and its precursor^[76]

定在更致密的状态,故氢键更有利于生物质的成型。然而,当分子间氢键与范德华力同时存在时,由于平衡距离的不同,范德华斥力可能会阻碍氢键的键合。结晶态纤维素分子紧密、有序排列,分子间可通过大量氢键的相互键合而形成稳定的晶体结构,是天然的“成型物质”。半纤维素和木质素分子为无定形或多分支结构,移动性强^[94],在外力作用下,其分子间距缩小,可形成更多氢键与范德华力键合,从而发挥黏结作用。在水和热的诱导下,半纤维素和木质素可发生软化甚至解聚而导致流动性提高^[63]、极性官能团数量增加,其黏结性得到进一步增强^[76]。因此,生物质经热压成型后会朝着更高密度的趋势发展。

3.3 生物质组分调控

在生物质热压成型机制的认识上提高成型燃料的品质,需要探寻影响其品质的关键组分。晶态纤维素是成型燃料机械强度的主要贡献者^[95],而半纤维素

和木质素本身强度很低^[21, 96],经热压成型后,虽然密度得以提高,但其抗压强度远低于成型纤维素^[17]。此外,纤维素较半纤维素和木质素具有更好的燃烧性能^[97]。因此,调控组分占比以增加纤维素含量有利于制备高品质成型燃料颗粒,乃至生物质成型材料。

常见的生物质组分调控方法有:组分调整、不同生物质掺混和采用预处理手段等。组分调整是向生物质中直接添加纤维素,提高其纤维素含量,降低木质素及半纤维素的含量,以改善成型燃料品质^[98];不同生物质掺混是利用多种生物质各自组分含量的差异进行组分调整,以获得综合品质较优的成型燃料。姚云隆等^[28]将棉秆与木屑掺混成型,发现混合成型燃料的物理性能和综合燃烧性能相比木屑单独成型燃料有所提高。

采用预处理手段可破坏生物质中的天然物化保护屏障,改善3组分的结构及性质^[7]。常用的生物质

预处理手段有酸碱预处理、低温热解预处理和水热预处理等^[99]。酸碱预处理可溶解生物质中的半纤维素及部分木质素^[100], 增加结晶纤维素含量, 操作简单但需要化学试剂, 往往会带来环境污染等问题^[101]; 低温热解预处理和水热预处理均是利用 3 组分热解温度区间的不同实现组分调控^[102-103]。由于 3 组分分子结构的不同, 其热解特性有所差异, 半纤维素、无定型纤维素优先完全分解; 结晶纤维素因其晶体结构较为稳定热解温度较高; 木质素中的单元核心为热稳定性强的苯环结构^[104], 最难分解。3 组分(半纤维素、纤维素与木质素)的低温热解温度区间分别为 200~315、315~400 和 150~900 °C^[105]; 水热预处理以水为反应介质, 在 180~350 °C 和 2~10 MPa 条件下对生物质进行热解。高温高压可促进水电离产生 H_3O^+ 和 OH^- , 使水具有酸碱催化剂的双重性质, 从而有利于生物质发生水解、脱羟、脱羧、缩合等反应^[106-107]。水热预处理具有反应条件温和、原料含水率要求低等优势。3

组分的水热热解温度区间分别为 180~200 (半纤维素)、200~230(无定型纤维素)、230~280(结晶纤维素) 和 > 200 °C(木质素)^[95], 随着水热温度升高, 3 组分的演变如图 7 所示。

与低温热解预处理相比, 水热预处理能耗较低, 添加氧化剂还可进一步降低其预处理温度, 从而降低能耗^[108]。WU 等^[109]以棉杆和木屑为研究对象, 分别经水热和低温热解预处理改变原料组分后制备成型燃料及成型炭燃料, 发现经水热预处理后, 成型颗粒的热值和物理性能得到很大改善, 而经低温热解预处理后的成型燃料的热值虽有所提升, 但其物理性能很差。此外, 水热过程的废液可作为木醋液^[110-112]利用或作为水热介质循环利用^[113], 避免了其对环境造成的污染。同时, 水热处理过程可以脱除农业废弃物中的含钾化合物, 有利于水热后生物质的燃烧利用^[3]。因此, 利用水热预处理调控生物质组分后制备高品质成型燃料颗粒具有广阔发展前景。

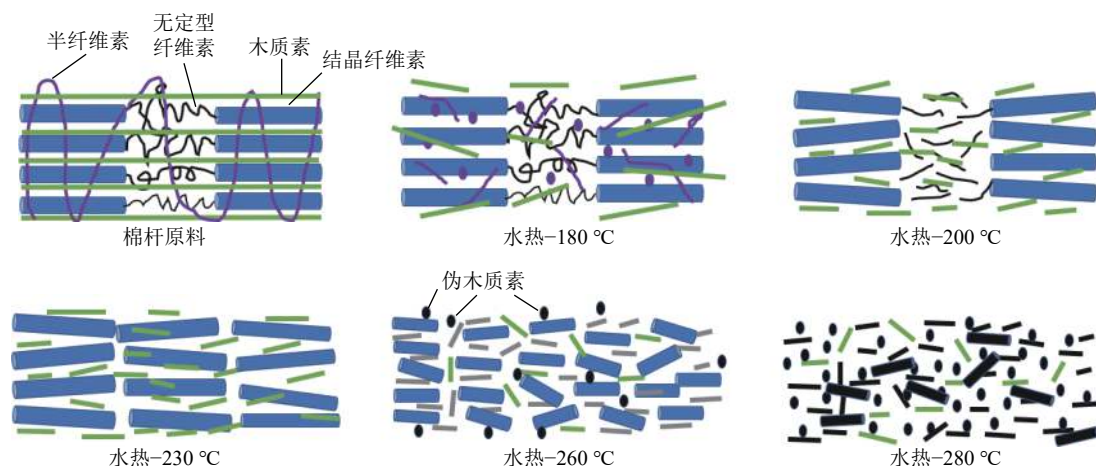


图 7 棉杆水热预处理过程中 3 组分演变规律^[95]

Fig.7 Evolution law of three components in the process of hydrothermal pretreatment of cotton stalk^[95]

热压成型过程中生物质组分分子的微观衍变行为难以通过实验直接监测, 利用分子动力学模拟软件对其在成型过程的演变进行模拟, 可辅助探究成型的键合机制, 为宏观工业生产提供预测和理论指导, 可有效地降低昂贵的试验成本, 因此, 未来需要对生物质热成型过程进行分子层面的理论研究。

4 结 论

(1) 生物质成型工艺参数中水分含量对其成型颗粒品质影响较大, 成型温度影响较小, 而成型压力及原料粒度的影响因生物质种类不同而不同。

(2) 生物质成型工艺参数之间存在着协同效应, 尤其是水分含量与成型温度等参数之间的协同效应对生物质成型颗粒的品质有着促进作用, 表明一定含量

的水分在生物质成型过程中起着较好的促进作用, 有利于成型温度、压力等工艺参数的降低, 从而降低成型成本。

(3) 生物质中的纤维素在其成型过程起着骨架作用, 其存在对成型颗粒品质起着至关重要的促进作用, 而半纤维素及木质素等天然黏结剂组分形成的固体桥是生物质颗粒主要的结合形式, 水分与温度则是激活这些粘结性组分发挥作用的关键因素。

(4) 生物质组分分子间作用力决定着生物质成型燃料的品质。生物质热压成型过程是通过合适的水分、温度、压力等条件来降低组分分子间的距离, 以充分利用分子中的极性官能团产生分子间氢键、范德华力键合, 从而使生物质成型颗粒致密、稳定;

(5) 生物质水热预处理可以改变生物质中的 3 组

分比例,同时可以脱除生物质中的钾元素,且预处理废液可用作木醋液,从而制得能量密度高、品质好的成型颗粒。

参考文献(References):

- [1] FAIZAN M, SONG H. Critical review on catalytic biomass gasification: State-of-Art progress, technical challenges, and perspectives in future development[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 84: 137224.
- [2] 穆佳音,王金满,刘彪,等. 资源型城市碳排放演变及影响因素研究进展[J/OL]. *煤炭学报*, 1-15[2023-12-05]. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs>.
MU Jiayin, WANG Jinman, LIU Biao, et al. Research progress on the evolution and influencing factors of carbon emissions in resource-based cities[J/OL]. *Journal of China Coal Society*, 1-15 [2023-12-05]. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs>.
- [3] 周义,张守玉,刘宏宇,等. 添加剂对棉杆抗结渣性能影响[J]. *中国电机工程学报*, 2023, 43(2): 669-677.
ZHOU Yi, ZHANG Shouyu, LIU Hongyu, et al. Effects of additives on slagging resistance of cotton stalk[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2023, 43(2): 669-677.
- [4] 刘思梦,郎森,张守玉,等. 水热处理过程中棉杆三组分衍变对其成型燃料物理性能的影响[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(6): 2410-2418.
LIU Simeng, LANG Sen, ZHANG Shouyu, et al. Effect of three component evolution of cotton stalk on physical properties of its forming fuel during hydrothermal treatment[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(6): 2410-2418.
- [5] 黄文仕,吴玉新,张海,等. 高速射流煤粉 MILD 燃烧的研究进展[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(8): 3240-3251.
HUANG Wenshi, WU Yuxin, ZHANG Hai, et al. Research progress of moderate or intense low-oxygen dilution (MILD) combustion of pulverized coal in high-speed jet[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(8): 3240-3251.
- [6] 吕俊复,尚曼霞,柯希玮,等. 粉煤循环流化床燃烧技术[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(1): 430-437.
LÜ Junfu, SHANG Manxia, KE Xiwei, et al. Powdered coal circulating fluidized bed combustion technology[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(1): 430-437.
- [7] 张邢佳,张守玉,石岳,等. 水热及水热氧化预处理对木屑成型颗粒理化性质的影响[J]. *农业工程学报*, 2023, 39(10): 201-209.
ZHANG Xingjia, ZHANG Shouyu, SHI Yue, et al. Effects of on physicochemical properties of fuel pellets prepared from hydrothermal and hydrothermal oxidation pretreated wood sawdust[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2023, 39(10): 201-209.
- [8] GONG C, MENG X, THYGESEN L G, et al. The significance of biomass densification in biological-based biorefineries: A critical review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 183: 113520.
- [9] PRADHAN P, MAHAJANI S M, ARORA A. Production and utilization of fuel pellets from biomass: A review[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 181: 215-232.
- [10] YOUNIS M, ALNOURI S Y, ABU T B J, et al. Renewable bio-fuel production from biomass: A review for biomass pelletization, characterization, and thermal conversion techniques[J]. *International Journal of Green Energy*, 2018, 15(13): 837-863.
- [11] XIONG S W, ZHANG S Y, GUO X, et al. Study on biomass carbonization for bio-char production[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 724: 291-295.
- [12] CAO Z, ZHANG S, WANG C, et al. Investigation on the physical properties of the charcoal briquettes prepared from wood sawdust and cotton stalk[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2019, 41(4): 493-500.
- [13] ZHANG Jing, ZHENG Decong, WU Kai, et al. The optimum conditions for preparing briquette made from millet bran using Generalized Distance Function[J]. *Renewable Energy*, 2019, 140: 692-703.
- [14] LI W, GUO W, BU W, et al. A non-liner constitutive model of three typical biomass material pelletization for capturing particle mechanical behaviors during the elasto-visco-plastic deformation stage[J]. *Renewable Energy*, 2020, 149: 1370-1385.
- [15] 张颖男,张静,郑德聪,等. 油松林木废弃物热压成型颗粒介质传热、传力特性研究[J]. *太阳能学报*, 2022, 43(12): 453-463.
ZHANG Yingnan, ZHANG Jing, ZHENG Decong, et al. Study on heat transfer and stress-passing characteristics of solid granules medium in hot briquetting process of pinus tabulaeformis waste[J]. *Acta Energetica Sinica*, 2022, 43(12): 453-463.
- [16] RUMPF H. The strength of granules and agglomerates[J]. *Agglomeration*, 1962, 12: 379-418.
- [17] LANG S, ZHANG S, CAO Z, et al. Improvement of hydrochar/biochar pellets prepared from cotton stalk by hydrothermal pretreatment process[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 354: 106263.
- [18] 于跃. 温度场对沙生灌木枝桠颗粒致密成型影响的研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2022: 4-5.
- [19] 李玉迪. 基于离散元法的生物质成型传热特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019: 1-9.
LI Yudi. Research on heat transfer properties of biomass briquetting based on discrete element method[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019: 1-9.
- [20] 张燕,佟达,宋魁彦. 生物质固体燃料的成型及其影响因素分析[J]. *林业机械与木工设备*, 2012, 40(4): 20-22, 28.
ZHANG Yan, TONG Da, SON Kuiyan. Analysis on solid biofuels densification and its influencing factors[J]. *Forestry Machinery & Woodworking Equipment*, 2012, 40(4): 20-22, 28.
- [21] 李伟振,姜洋,阴秀丽. 生物质成型燃料压缩机理的国内外研究现状[J]. *新能源进展*, 2017, 5(4): 286-293.
LI Weizhen, JIANG Yang, YIN Xiuli. Research situation of compression mechanism of biomass molding fuel at home and abroad[J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2017, 5(4): 286-293.
- [22] 张秀秀,侯梅芳,宋丽莉,等. 农林固体有机废弃物压缩成型研究进展[J]. *应用技术学报*, 2015, 15(1): 67-73, 85.
ZHANG Xiuxiu, HOU Meifang, SONG Lili, et al. Research progress on the densification and formation of agricultural and forestry

- solid organic wastes[J]. *Journal of Technology*, 2015, 15(1): 67–73,85.
- [23] 涂德浴, 李安心, 何贵生. 水稻秸秆冷压成型工艺参数优化[J]. 中国农业科技导报, 2015, 17(3): 56–62.
- TU Deyu, LI Anxin, HE Guishen. Parameter optimization of rice straw cold press process[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2015, 17(3): 56–62.
- [24] 涂德浴, 李安心, 胡云, 等. 水稻秸秆冷压成型参数试验研究[J]. 中国农业气象, 2015, 36(4): 446–453.
- TU Deyu, LI Anxin, HU Yun, et al. Lab-scale experimental study on the compressing molding parameters under cold condition for rice straw pellets[J]. *Chinese Journal of Agrometeorology*, 2015, 36(4): 446–453.
- [25] 李安心, 张传佳, 涂德浴, 等. 水稻秸秆热压成型工艺参数试验研究[J]. 中国农业气象, 2016, 37(1): 26–35.
- LI Anxin, ZHANG Chuanjia, TU Deyu, et al. Lab-scale experimental study on the compressing molding parameters under hot condition for rice straw pellets[J]. *Chinese Journal of Agrometeorology*, 2016, 37(1): 26–35.
- [26] 周春梅, 来小丽. 生物质秸秆成型工艺的试验研究[J]. 可再生能源, 2009, 27(5): 37–41.
- ZHOU Chunmei, LAI Xiaoli. Experimental study on biomass briquetting technology[J]. *Renewable Energy Resources*, 2009, 27(5): 37–41.
- [27] KPALO S Y, ZAINUDDIN M F, MANAF L A, et al. A review of technical and economic aspects of biomass briquetting[J]. *Sustainability*, 2020, 12(11): 4609.
- [28] 姚云隆, 张守玉, 吴顺延, 等. 成型工艺参数对生物质热压成型燃料理化特性的影响研究[J]. 太阳能学报, 2018, 39(7): 1917–1923.
- YAO Yunlong, ZHANG Shouyu, WU Shunyan, et al. Effect of briquetting process parameters on properties of briquette prepared from biomass[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2018, 39(7): 1917–1923.
- [29] 胡谢利, 云斯宁, 尚建丽. 生物质燃料压缩成型技术研究进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44(09): 42–44.
- HU Xieli, YUN Sining, SHANG Jianli. Research progress of briquetting technology for biomass fuel[J]. *New Chemical Materials*, 2016, 44(09): 42–44.
- [30] 黄艳, 杜鹏东, 张明远, 等. 生物质颗粒燃料成型影响因素研究进展[J]. 生物质化学工程, 2015, 49(5): 53–58.
- HUANG Yan, DU Pengdong, ZHANG Mingyuan, et al. Research progress of factors affecting the formation of biofuel pellets[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2015, 49(5): 53–58.
- [31] YUNUSA S U, MENSAH E, PREKO K, et al. A comprehensive review on the technical aspects of biomass briquetting[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, 156: 1–26.
- [32] MARREIRO H M P, PERUCHI R S, LOPES R M B P, et al. Empirical studies on biomass briquette production: A literature review[J]. *Energies*, 2021, 14(24): 8320.
- [33] OKOT David K, BILSBORROW Paul E, PHAN Anh N. Effects of operating parameters on maize COB briquette quality[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2018, 112: 61–72.
- [34] 王功亮, 姜洋, 李伟振, 等. 基于响应面法的玉米秸秆成型工艺优化[J]. 农业工程学报, 2016, 32(13): 223–227.
- WANG Gongliang, JIANG Yang, LI Weizhen, et al. Process optimization of corn stover compression molding experiments based on response surface method[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(13): 223–227.
- [35] 戴伟, 郑德聪, 张静, 等. 向日葵秸秆固体燃料成型参数多响应优化设计[J]. 太阳能学报, 2019, 40(10): 2780–2788.
- DAI Wei, ZHENG Decong, ZHANG Jing, et al. Multi-response optimum design of solid fuel forming parameters for sunflower straw[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2019, 40(10): 2780–2788.
- [36] 柳恒饶, 刘光斌, 李林检, 等. 响应面法分析优化晚松生物质成型燃料制备工艺[J]. 林业工程学报, 2016, 1(1): 93–99.
- LIU Hengrao, LIU Guangbin, LI Lingjian, et al. Optimization of the manufacturing process of Pinus rigida briquette by response surface methodology[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2016, 1(1): 93–99.
- [37] 戴伟, 张静, 李彦平, 等. 基于满意度函数法的油松固体燃料工艺参数优化[J]. 太阳能学报, 2022, 43(2): 40–48.
- DAI Wei, ZHANG Jing, LI Yanping, et al. Optimization of solid fuel process parameters of pinus tabulaeformis based on desirability functions method[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2022, 43(2): 40–48.
- [38] 张颖男, 张静, 郑德聪, 等. 国槐、海棠和向日葵农林废弃物热压成型工艺优化[J]. 农业工程, 2020, 10(3): 46–52.
- ZHANG Yingnan, ZHANG Jing, ZHENG Decong, et al. Thermoforming technology optimization of agricultural and forestry wastes of sophora japonica, begonia and sunflower[J]. *Agricultural Engineering*, 2020, 10(3): 46–52.
- [39] 张静, 郭玉明, 武翠卿, 等. 柠条热压成型工艺参数研究及燃料物性分析[J]. 太阳能学报, 2014, 35(10): 1842–1849.
- ZHANG Jing, GUO Yuming, WU Cuiqing, et al. Study on process parameters of caragana korshinskii kom hot briquetting and analysis of physical properties for the solid fuel briquette[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2014, 35(10): 1842–1849.
- [40] 武翠卿, 张静, 郭玉明, 等. 基于 Taguchi 法的柠条固体成型燃料工艺参数优化[J]. 山西农业大学学报 (自然科学版), 2015, 35(1): 478–483.
- WU Cuiqing, ZHANG Jing, GUO Yuming, et al. Optimization of caragana solid forming fuel process parameters based on Taguchi method[J]. *Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition)*, 2015, 35(1): 478–483.
- [41] 姜洋, 李伟振, 蒋恩臣, 等. 成型参数对桉树加工剩余物成型颗粒品质影响的实验研究[J]. 太阳能学报, 2017, 38(4): 900–905.
- JIANG Yang, LI Weizhen, JIANG Enchen, et al. Experimental research of effect of molding parameters on quality of eucalyptus residue pellets[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2017, 38(4): 900–905.
- [42] 刘正光, 张静, 吴锴, 等. 成型参数对玉米秸秆固体燃料成型效果的影响[J]. 山西农业大学学报 (自然科学版), 2017, 37(6): 444–451.
- LIU Zhengguang, ZHANG Jing, WU Kai, et al. Effect of molding parameters on the molding effect of corn stalk solid fuel[J]. *Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition)*,

- 2017, 37(6): 444–451.
- [43] 张静, 刘正光, 郑德聪, 等. 谷子秸秆固体燃料热压缩工艺研究[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2018, 38(6): 63–70.
ZHANG Jing, LIU Zhengguang, ZHENG Decong, et al. Study on the thermal compression process of briquette produced from millet straw[J]. Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition), 2018, 38(6): 63–70.
- [44] 戴伟, 张静, 梁少雄, 等. 荞麦秸秆固体燃料成型工艺参数优化[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2018, 38(11): 39–47.
DAI Wei, ZHANG Jing, LIANG Shaoxiong, et al. Optimal parameter determination for solid fuel pellet production with buckwheat straw waste[J]. Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition), 2018, 38(11): 39–47.
- [45] 钱晓亮, 张静, 郑德聪, 等. 基于渴求函数法的玉米秸秆炭与油松混合燃料工艺参数优化[J]. 太阳能学报, 2023, 44(4): 216–224.
QIAN Xiaoliang, ZHANG Jing, ZHENG Decong, et al. Optimization of technological parameters of mixed fuel of corn stover charcoal and pinus tabulaeformis based on desirability function method[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2023, 44(4): 216–224.
- [46] 金淘, 徐剑莹, 曾敏, 等. 红麻秆无胶碎料板的研究[J]. 浙江林业科技, 2010, 30(1): 53–56.
JIN Tao, XU Jianying, ZENG Min, et al. Study on Binderless Particleboard from Kenaf Stalk[J]. Journal of Zhejiang Forestry Science and Technology, 2010, 30(1): 53–56.
- [47] 张颖男. 海棠林木废弃物热压成型颗粒介质传力、传热特性研究[D]. 晋中: 山西农业大学, 2021: 9–19.
ZHANG Yingnan. Study on force and heat transfer characteristics of hot pressed particles of begonia wood waste[D]. Jinzhong: Shanxi Agricultural University, 2021: 9–19.
- [48] 马培勇, 施苏薇, 邢献军, 等. 毛竹颗粒燃料成型工艺研究[J]. 可再生能源, 2016, 34(11): 1714–1719.
MA Peiyong, SHI Suwei, XING Xianjun, et al. Experimental study on molding process of densified moso bamboo pellets[J]. Renewable Energy Resources, 2016, 34(11): 1714–1719.
- [49] 张静, 刘正光, 郑德聪, 等. 基于马氏距离法的谷种固体燃料成型工艺参数优化[J]. 太阳能学报, 2018, 39(6): 1658–1666.
ZHANG Jing, LIU Zhengguang, ZHENG Decong, et al. Optimization of molding process parameters of millet straw solid fuel based on mahalanobis distance function[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2018, 39(6): 1658–1666.
- [50] 张霞, 蔡宗寿, 张得政, 等. 水葫芦颗粒燃料成型工艺优化[J]. 农业工程学报, 2016, 32(5): 239–244.
ZHANG Xia, CAI Zongshou, ZHANG Dezheng, et al. Process optimization for densification of water hyacinth pellets fuel[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(5): 239–244.
- [51] 卢洪波, 戴惠玉, 马玉鑫. 生物质三组分燃烧特性及动力学分析[J]. 农业工程学报, 2012, 28(17): 186–191.
LU Hongbo, DAI Huiyu, MA Yuxin. Combustion characteristics and dynamic analysis of three biomass components[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(17): 186–191.
- [52] SETTER C, OLIVEIRA T J P. Evaluation of the physical-mechanical and energy properties of coffee husk briquettes with kraft lignin during slow pyrolysis[J]. Renewable Energy, 2022, 189: 1007–1019.
- [53] SONG Jianwei, CHEN Chaoji, ZHU Shuze, et al. Processing bulk natural wood into a high-performance structural material[J]. Nature, 2018, 554: 224–228.
- [54] BRIGGS J L, MAIER D E, WATKINS B A, et al. Effect of ingredients and processing parameters on pellet quality[J]. Poultry Science, 1999, 78(10): 1464–1471.
- [55] BOROWSKI G, STEPNIIEWSKI W, WOJCIK-OLIVEIRA K. Effect of starch binder on charcoal briquette properties[J]. International Agrophysics, 2017, 31(4): 571–574.
- [56] KALIYAN N, MOREY R. Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(3): 1082–1090.
- [57] OBI O F, PECENKA R, CLIFFORD M J. A review of biomass briquette binders and quality parameters[J]. Energies, 2022, 15(7): 2426.
- [58] SHU M Y, YIN H Y, LIU G H. Experimental researches on composite bentonite-based briquette binder[J]. Advanced Materials Research, 2012, 496: 276–280.
- [59] KPALO S Y, ZAINUDDIN M F, ABD Manaf L, et al. Evaluation of hybrid briquettes from corncob and oil palm trunk bark in a domestic cooking application for rural communities in Nigeria[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 284: 124745.
- [60] MANOUCHEHRINEJAD M, YUE Y, DE Morais R A L, et al. Densification of thermally treated energy cane and napier grass[J]. Bioenergy Research, 2018, 11: 538–550.
- [61] BAMISAYE A, RAPHEAL I A. Effect of binder type on the NaOH-treated briquettes produced from banana leaves[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2021, 361: 1–9.
- [62] RODIAH S, AL Jabbar J L, RAMADHAN A, et al. Investigation of mango (Mangifera odorata) sap and starch as organic adhesive of bio-briquette[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 43: 012185.
- [63] KALIYAN N, MOREY R V. Constitutive model for densification of corn stover and switchgrass[J]. Biosystems Engineering, 2009, 104(1): 47–63.
- [64] NIELSEN S K, REZAEI H, MANDO M, et al. Constitutive modelling of compression and stress relaxation in pine pellets[J]. Biomass and Bioenergy, 2019, 130: 105370.
- [65] FAVORODE M O, O Callaghan J R. A rheological model for the compaction of fibrous agricultural materials[J]. Journal of Agricultural Engineering Research, 1989, 42(3): 165–178.
- [66] 李伟振, 姜洋, 王功亮, 等. 生物质压缩成型机理研究进展[J]. 可再生能源, 2016, 34(10): 1525–1532.
LI Weizhen, JIANG Yang, WANG Gongliang, et al. Progress in research of biomass molding mechanism[J]. Renewable Energy Resources, 2016, 34(10): 1525–1532.
- [67] 李震, 于跃, 于今, 等. 生物质热压成型温度场离散元模拟[J]. 锻压技术, 2021, 46(7): 100–105.
LI Zhen, YU Yue, YU Jin, et al. Discrete element simulation on

- temperature field in biomass thermoforming[J]. *Forging & Stamping Technology*, 2021, 46(7): 100–105.
- [68] 李玉迪, 许宏光, 荆成虎. 闭式生物质热压成型传热模拟[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2018, 50(7): 30–37.
LI Yudi, XU Honguang, JING Chenghu. Simulation of heat transfer model of closed biomass thermo-compression formation[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2018, 50(7): 30–37.
- [69] 郭康权, 赵东, 查养社. 植物材料压缩成型时粒子的变形及结合形式[J]. *农业工程学报*, 1995, 11(1): 138–143.
GUO Kangquan, ZHAO Dong, ZHANG Yangshe. Particles deformation and combination model of the biomass laterals in the compressing and forming process[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 1995, 11(1): 138–143.
- [70] TUMULURU J S, FILLERUP E. Briquetting characteristics of woody and herbaceous biomass blends: Impact on physical properties, chemical composition, and calorific value[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2020, 14(5): 1105–1124.
- [71] 肖国先. 料仓内散体流动的数值模拟研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2006: 66–75.
XIAO Guoxian. Numerical simulation study upon granular materials flow in silos[D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2006: 66–75.
- [72] 刘海红, 李玉星, 王武昌, 等. 天然气水合物颗粒间液桥力的理论研究[J]. *天然气工业*, 2013, 33(4): 109–113.
LIU Haihong, LI Yuxing, WANG Wuchang, et al. A theoretical study of liquid bridge force between natural gas hydrate particles[J]. *Natural Gas Industry*, 2013, 33(4): 109–113.
- [73] LIU Z, QUEK A, BALASUBRAMANIAN R. Preparation and characterization of fuel pellets from woody biomass, agro-residues and their corresponding hydrochars[J]. *Applied Energy*, 2014, 113: 1315–1322.
- [74] KALIYAN N, MOREY R V. Binding mechanisms of corn stover and switchgrass in Briquettes and Pellets[C]//International Meeting of the American Society of Agricultural & Biological Engineers. 2008.
- [75] CHUNG F H. Unified theory and guidelines on adhesion[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42(5): 1319–1331.
- [76] ANUKAM A, BERGHEI J, HENRIKSON G, et al. A review of the mechanism of bonding in densified biomass pellets[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 148: 111249.
- [77] BROWNE F L, BROUSE D. Nature of adhesion between glue and wood1: A criticism of the hypothesis that the strength of glued wood joints is due chiefly to mechanical adhesion[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1929, 21(1): 80–84.
- [78] HEINZE T. Cellulose: Structure and properties[J]. *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*, 2016, 271: 21–52.
- [79] PERI S, KAEIM M N, KHARE R. Potential of mean force for separation of the repeating units in cellulose and hemicellulose[J]. *Carbohydrate Research*, 2011, 346(6): 867–871.
- [80] LU P, HSIEH Y L. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(1): 564–573.
- [81] 张百良. 生物质成型燃料技术与工程化[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 24–28.
- [82] DE Souza Lima M M, BORSALI R. Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties, and applications[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, 25(7): 771–787.
- [83] KULASINSKI K, KETEN S, CHURAKOV S V, et al. A comparative molecular dynamics study of crystalline, paracrystalline and amorphous states of cellulose[J]. *Cellulose*, 2014, 21: 1103–1116.
- [84] 董长青, 陆强, 胡笑颖, 等. 生物质热化学转化技术[M]. 北京: 科学出版社, 2017: 5–8.
- [85] IBN Y A, EDLUND U, ALBERTSSON A C. Transfer of biomatrix/wood cell interactions to hemicellulose-based materials to control water interaction[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(12): 8177–8207.
- [86] SCHELLER H V, ULVSKOV P. Hemicelluloses[J]. *Annual Review of Plant Biology*, 2010, 61: 263–289.
- [87] RAO J, LV Z, CHEN G, et al. Hemicellulose: Structure, chemical modification, and application[J]. *Progress in Polymer Science*, 2023, 256: 101675.
- [88] EKIELSKI A, MISHRA P K. Lignin for bioeconomy: The present and future role of technical lignin[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 22(1): 63.
- [89] WALTON J R, RIVERA-RIVERA L A, LUCCHESI R R, et al. Is there any fundamental difference between ionic, covalent, and others types of bond? A canonical perspective on the question[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(24): 15864–15869.
- [90] SANDERSON R T. Electronegativity and bond energy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1983, 105(8): 2259–2261.
- [91] 冯超. 含弱相互作用碳基纳米体系的密度泛函研究[D]. 北京: 中国科学院大学 (中国科学院理化技术研究所), 2011: 1–11.
FENG Chao. Density functional theory investigations of carbon-based nanostructures involving weak interaction[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Technical Institute of Physics and Chemistry CAS), 2011: 1–11.
- [92] LENNARD-JONES J E. Cohesion[J]. *Proceedings of the Physical Society*, 1931, 43(5): 461.
- [93] LIU C, CAI A, LI H, et al. Characterization of molecular interactions between cannabidiol and human plasma proteins (serum albumin and γ -globulin) by surface plasmon resonance, microcalorimetry, and molecular docking[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2022, 214: 114750.
- [94] FRODESON S, HENRIKSSON G, BERGHEI J. Pelletizing pure biomass substances to investigate the mechanical properties and bonding mechanisms[J]. *BioResources*, 2018, 13(1): 1202–1222.
- [95] CAO Z, ZHANG S, HUANG X, et al. Correlations between the compressive strength of the hydrochar pellets and the chemical components: Evolution and densification mechanism[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 152: 104956.
- [96] GANGIL S. Benefits of weakening in thermogravimetric signals of hemicellulose and lignin for producing briquettes from soybean crop residue[J]. *Energy*, 2015, 81: 729–737.
- [97] SHI Y, ZHANG S, XU J, et al. Effect of hydrothermal and hydrothermal oxidation pretreatment on the physicochemical properties

- of biofuel pellet[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 165: 105566.
- [98] 郎森. 基于组分调控及分子动力学模拟的生物质热压成型机理研究[D]. 上海: 上海理工大学, 2023: 66-75.
- LANG Sen. Research on the mechanism of biomass hot pressing based on component control and molecular dynamics simulation[D]. Shanghai: University of Shanghai for Science and Technology, 2023: 66-75.
- [99] 曹忠耀, 张守玉, 黄小河, 等. 生物质预处理制成型燃料研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2019, 25(1): 12-20.
- CAO Zhongyao, ZHANG Shouyu, HUANG Xiaohu, et al. Research progress on the briquette prepared from pretreated biomass[J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(1): 12-20.
- [100] WOICIECHOWSKI A L, NETO C J D, DE Souza Vandenberghe L P, et al. Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance—conventional processing and recent advances[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 304: 122848.
- [101] HASSAN S S, WILLIAMS G A, JAISWAL A K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 262: 310-318.
- [102] WU Y, GUI Q, ZHANG H, et al. Effect of biomass components' interaction on the pyrolysis reaction kinetics and small-molecule product release characteristics[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 173: 106039.
- [103] 刘思梦, 张守玉, 孙梦圆, 等. 水热/水热氧化处理过程中棉秆三组分对其热解行为的影响[J]. *可再生能源*, 2023, 41(10): 1279-1286.
- LIU Simeng, ZHANG Shouyu, SUN Mengyuan, et al. Effect of three components of cotton stalk treated by hydrothermal / hydrothermal oxidation on its pyrolysis behavior[J]. *Renewable Energy Resources*, 2023, 41(10): 1279-1286.
- [104] 韩修远, 张守玉, 徐嘉庆, 等. 水热过程中杉木屑组分的演变对木醋液的影响[J/OL]. *化工学报*, 1-10 [2023-11-26]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1946.TQ.20231107.0917.002.html>.
- HAN Xiuyuan, ZHANG Shouyu, XU Jiaqing, et al. Effect of the component evolution of Chinese fir sawdust on wood vinegar during hydrothermal process[J/OL]. *CIESC Journal*, 1-10 [2023-11-26]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1946.TQ.20231107.0917.002.html>.
- [105] XU J, ZHANG S, ZHOU Y, et al. Comparative study on the properties of wood vinegar prepared from the pretreated Chinese fir: Effect of hydrothermal parameters and hydrogen peroxide[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 167: 105674.
- [106] XU J, ZHANG S, SHI Y, et al. Upgrading the wood vinegar prepared from the pyrolysis of biomass wastes by hydrothermal pretreatment[J]. *Energy*, 2022, 244: 122631.
- [107] AHMAD F, SILVA E L, VARESCHE M B A. Hydrothermal processing of biomass for anaerobic digestion—A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 98: 108-124.
- [108] XU J, ZHANG S, ZHANG P, et al. Fates of the components in cotton stalk during the hydrothermal oxidative pretreatment and its relationship with the upgrading of biochar pellets and wood vinegar[J]. *Fuel*, 2022, 320: 123881.
- [109] WU S, ZHANG S, WANG C, et al. High-strength charcoal briquette preparation from hydrothermal pretreated biomass wastes[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 171: 293-300.
- [110] WU Q, ZHANG S, HOU B, et al. Study on the preparation of wood vinegar from biomass residues by carbonization process[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 179: 98-103.
- [111] WANG C, ZHANG S, WU S, et al. Study on an alternative approach for the preparation of wood vinegar from the hydrothermolysis process of cotton stalk[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 254: 231-238.
- [112] WANG C, ZHANG S, WU S, et al. Effect of oxidation processing on the preparation of post-hydrothermolysis acid from cotton stalk[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 263: 289-296.
- [113] WANG Ruikun, JIN Qingzhuang, YE Xuemin, et al. Effect of process wastewater recycling on the chemical evolution and formation mechanism of hydrochar from herbaceous biomass during hydrothermal carbonization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 277: 123281.