



พฤติกรรมการณ์เผาไหม้ร่วมของเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์และถ่านหินคุณภาพต่ำโดยการศึกษา
การวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนและจลนพลศาสตร์

Co-combustion of hydrochar and low-rank coal thermal decomposition
behavior by thermogravimetric and kinetics study

พัชรภรณ์ อัดโสภณวัฒนา^{1*}, ตุลากการ เกตุวงษ์¹ และชินธันย์ อารีประเสริฐ^{2*}

Patcharaporn Attasophonwattana^{1*}, Tulakarn Ketwong¹

and Chinnathan Areeprasert^{2*}

¹ นักศึกษาปริญญาโท, หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล, คณะวิศวกรรมศาสตร์,
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

¹ Graduate student, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering,
Kasetsart University.

² รองศาสตราจารย์ ดร., ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

² Academic, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University.

*Corresponding author, E-mail: fengcta@ku.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาพฤติกรรมการณ์เผาไหม้ร่วมของเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์และถ่านหินคุณภาพต่ำโดย
ใช้การวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (Thermogravimetric analysis, TGA) และ
การศึกษาทางจลนพลศาสตร์ (Kinetics study) ในการทดลองกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไน
เซชัน (Hydrothermal carbonization, HTC) ที่ 200 °C ถูกใช้เพื่อปรับสภาพทะลายปาล์มน้ำมันเปล่า
(Oil palm empty fruit bunch, Raw-EFB) ผลการวิจัยพบว่า HTC สามารถปรับปรุงคุณสมบัติของ
เชื้อเพลิงได้ โดยทำให้สัดส่วนคาร์บอนคงตัวและความหนาแน่นของพลังงานเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้
ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์ที่ได้จากทะลายปาล์มน้ำมันเปล่า (EFB-derived hydrochar, HT-EFB) ยังมีสัดส่วน
เถ้าลดลง ซึ่งสามารถช่วยลดปัญหาการสะสมของเถ้าได้เมื่อทำการเผาไหม้ร่วมกับถ่านหินระดับต่ำเพื่อผลิต
พลังงาน และจากการศึกษาพฤติกรรมการณ์สลายตัวทางความร้อนของเชื้อเพลิง พบว่าการเติม HT-EFB
สามารถเพิ่มอุณหภูมิที่เชื้อเพลิงติดไฟ (Ignition temperature, T_i) จาก 96 เป็น 98 และ 102 °C
สำหรับอัตราส่วนเชื้อเพลิง HT-EFB 10: Coal 90 และ HT-EFB 30: Coal 70 ตามลำดับ จากการศึกษา
จลนพลศาสตร์ พบว่าพลังงานกระตุ้นเฉลี่ยถ่วงน้ำหนัก (Weighted average activation energy, E) ก็
เพิ่มขึ้นเช่นกันหลังจากการเผา HT-EFB ร่วมกับ Coal โดยค่า weighted average E ของ HT-EFB 10:
Coal 90 และ HT-EFB 30: Coal 70 เท่ากับ 9.95 และ 11.05 kJ/mol ตามลำดับ ในขณะที่ค่า

weighted average E ของ Coal เท่ากับ 9.23 kJ/mol เผยให้เห็นว่า HT-EFB มีผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อการเผาไหม้ร่วมของไฮโดรชาร์และถ่านหินคุณภาพต่ำ ซึ่งจะทำให้เชื้อเพลิงที่ได้ติดไฟยากขึ้น และมีการสลายตัวทางความร้อนของเชื้อเพลิงยากขึ้นเนื่องจากต้องการพลังงานกระตุ้นในการสลายตัวมากขึ้น

คำสำคัญ: ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน, การสลายตัวทางความร้อน, การวิเคราะห์การสูญเสีย
น้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน, จลนพลศาสตร์

Abstract

This research presents the co-combustion of hydrochar and coal thermal decomposition behavior using thermogravimetric analysis and kinetics study. In experiments, hydrothermal carbonization (HTC) at 200°C was applied to pretreat the oil palm empty fruit bunch (Raw-EFB). The results showed that HTC can improve fuel properties by enhancing the fixed carbon and energy density of the material. The decrease in ash content was observed in EFB-derived hydrochar (HT-EFB), which can reduce ash deposition when co-firing with low-rank coal for energy production. The thermal decomposition characteristic indicated that adding HT-EFB could enhance the ignition temperature (T_i) from 96 to 98 and 102 °C for the solid fuel ratios of HT-EFB 10: coal 90 and HT-EFB 30: coal 70, respectively. From the kinetics study, the weighted average activation energy (E) also increased after co-firing with HT-EFB. The weighted average E of HT-EFB 10: coal 90 and HT-EFB 30: coal 70 were 9.95 and 11.05 kJ/mol, respectively, while the weighted average E of coal was 9.23 kJ/mol. It revealed that HT-EFB had significant effects on the co-combustion by leading to harder ignition and required more energy for thermal decomposition of the material.

Keywords: Hydrothermal carbonization, Thermal decomposition, Thermogravimetric analysis, Kinetics study.

บทนำ

ทะลายปาล์มน้ำมันเปล่า (Oil palm empty fruit bunch, EFB) เป็นวัสดุเหลือทิ้งที่เกิดขึ้นในอุตสาหกรรมปาล์มน้ำมัน ในปี 2019 ภูมิภาคเอเชียตะวันออกเฉียงใต้มีผลผลิตปาล์มน้ำมัน คิดเป็น 88.2% ของผลผลิตปาล์มน้ำมันทั่วโลก (FAO, 2020) และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นทุกปี เนื่องมาจากการขยายตัวทางอุตสาหกรรมปาล์มน้ำมัน โดยประเทศอินโดนีเซีย, มาเลเซีย และไทย เป็นประเทศที่มีการผลิตปาล์มน้ำมันมากที่สุด (FAO, 2020) ในปัจจุบันชีวมวลมีแนวโน้มที่จะนำมาใช้เป็นวัตถุดิบหมุนเวียนสำหรับการผลิตเชื้อเพลิงและพลังงานไฟฟ้ามากขึ้น เนื่องมาจากเชื้อเพลิงฟอสซิลที่ลดน้อยลง อีกทั้งยังมีปัญหาด้าน

สิ่งแวดล้อม การเผาไหม้ร่วมของเชื้อเพลิงชีวมวลกับถ่านหินคุณภาพต่ำ (Low-rank coal) สำหรับการผลิตความร้อนและพลังงานได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวาง เพราะถือเป็นกระบวนการผลิตพลังงานที่ช่วยลดมลพิษทางอากาศได้อย่างมาก เมื่อเทียบกับพลังงานที่ผลิตขึ้น (Kubacki, Ross, Jones, & Williams, 2012) และยังเป็นทางเลือกที่ปลอดภัยจากชีวมวลมาใช้ได้อย่างเกิดประโยชน์อีกด้วย อย่างไรก็ตาม ชีวมวลมีความชื้นเป็นองค์ประกอบสูงทำให้ค่าความร้อนต่ำ จึงไม่มีประสิทธิภาพมากเท่าที่ควรเมื่อนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการผลิตพลังงาน (Darmawan, Budianto, Ajiwibowo, Aziz, & Tokimatsu, 2018; Idris et al., 2010) อีกทั้งยังมีโลหะอัลคาไลและอัลคาไลน์เอิร์ธ (Alkali and alkaline earth metal, AAEMs) เป็นองค์ประกอบ ซึ่งเป็นสาเหตุของการเกิดตะกรัน และปัญหาเกี่ยวกับ Fouling และ Slagging (Ruksathamcharoen, Chuenyam, Ajiwibowo, & Yoshikawa, 2019) ดังนั้นจึงต้องมีการปรับสภาพชีวมวลก่อนเพื่อยกระดับคุณสมบัติของเชื้อเพลิงให้ใกล้เคียงกับถ่านหินมากขึ้น ไพโรไลซิส (Pyrolysis) และไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal carbonization) เป็นเทคโนโลยีการแปลงชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงที่มีความหนาแน่นของพลังงานสูงที่น่าสนใจ (Liu, Quek, Hoekman, Srinivasan, & Balasubramanian, 2012) ไพโรไลซิสเป็นการปรับสภาพชีวมวลโดยใช้ความร้อนภายใต้สภาวะที่ไม่มีออกซิเจน ผลิตภัณฑ์ถ่านที่ได้เรียกว่า ไพโรชาร์ (Pyrochar) ส่วนกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันเป็นเทคโนโลยีการปรับสภาพชีวมวลโดยใช้ความร้อนร่วมกับน้ำที่อยู่ในสภาวะกึ่งวิกฤตภายใต้อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสม โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้เรียกว่า ไฮโดรชาร์ (Hydrochar) การสลายตัวทางความร้อนของสารชีวมวลภายใต้ไพโรไลซิสและไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันมีกลไกที่แตกต่างกัน ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ถ่านที่ได้มีคุณสมบัติแตกต่างกัน ในกระบวนการไพโรไลซิส สารประกอบอินทรีย์ส่วนใหญ่ยังคงอยู่ในไพโรชาร์ จึงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ถ่านที่มีปริมาณเถ้าสูง (Yip, Xu, Li, Jiang, & Wu, 2011) ในขณะที่กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน สารประกอบอินทรีย์ส่วนใหญ่จะละลายในน้ำและถูกชะออกไประหว่างการบำบัด ทำให้ไฮโดรชาร์ที่มีปริมาณเถ้าต่ำ (Liu et al., 2012) ดังนั้นปริมาณเถ้าที่สูงกว่าในไพโรชาร์มีแนวโน้มที่จะก่อให้เกิดปัญหาการสะสมของเถ้าและตะกรันที่เกิดจากโลหะอัลคาไลและอัลคาไลน์เอิร์ธในการเผาไหม้เช่นเดียวกับวัตถุดิบชีวมวลได้ (Abdullah, Mediaswanti, & Wu, 2010) นอกจากนี้ กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันยังสามารถใช้วัตถุดิบที่มีความชื้นสูงป้อนเข้ากระบวนการได้โดยตรงโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการทำให้แห้งก่อนซึ่งทำให้ประหยัดพลังงานมากกว่าเมื่อเทียบกับกระบวนการไพโรไลซิส ทั้งนี้การเพิ่มไฮโดรชาร์จากชีวมวลในถ่านหินจะส่งผลกระทบต่อลักษณะการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง โดยผลกระทบเหล่านี้จะแตกต่างกันไปตามคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของวัตถุดิบชีวมวล โดยปริมาณไฮโดรชาร์ที่ผสมกับถ่านหินจะผสมในอัตราส่วนที่ต่างกัน ทั้งนี้เพื่อศึกษาแนวโน้มในการสลายตัวด้วยความร้อนที่เป็นอิทธิพลมาจากไฮโดรชาร์ ซึ่งถือเป็นความท้าทายสำหรับเทคโนโลยีการเผาไหม้ของชีวมวลหรือการเผาไหม้ชีวมวลร่วมกับถ่านหิน การศึกษาพฤติกรรมในการเผาไหม้ของไฮโดรชาร์ที่ได้จากชีวมวลร่วมกับการเผาไหม้ของถ่านหินคุณภาพต่ำ จึงมีความจำเป็นเพื่อให้เข้าใจการสลายตัวทางความร้อนของเชื้อเพลิง ซึ่งนำไปประยุกต์ใช้กระบวนการเผาไหม้ร่วม

ต่างๆในการผลิตพลังงาน รวมทั้งการคาดการณ์ถึงประสิทธิภาพของกระบวนการเผาไหม้ได้ โดยในการศึกษานี้ใช้การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทางความร้อน (Thermogravimetric analysis, TGA) และการศึกษาทางจลนพลศาสตร์ (Kinetics study) เพื่อศึกษาลักษณะการเผาไหม้ของไฮโดรชาร์ และตรวจสอบอิทธิพลของไฮโดรชาร์เมื่อผสมเป็นเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้ร่วมกับถ่านหินคุณภาพต่ำ

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของไฮโดรชาร์จากทะลายปาล์มเปล่าร่วมกับถ่านหินคุณภาพต่ำในกระบวนการเผาไหม้
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของไฮโดรชาร์จากทะลายปาล์มเปล่าเมื่อผสมเป็นเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้ร่วมกับถ่านหินคุณภาพต่ำ

วิธีดำเนินการวิจัย

1. วัสดุเชื้อเพลิงที่ใช้ในการทดลอง ได้แก่ ทะลายปาล์มน้ำมันเปล่า (Raw-EFB) ได้รับมาจากโรงงานผลิตปาล์มน้ำมันสุพรรณบุรี (จังหวัดชลบุรี, ประเทศไทย) และถ่านหิน (Coal) จากโรงไฟฟ้าแม่เมาะ จังหวัดลำปาง
2. กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal carbonization, HTC) นำทะลายปาล์มเปล่าป้อนเข้าเตาปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน โดยใช้ไอน้ำอิ่มตัวในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 °C และความดัน 2.0 MPa เป็นเวลา 30 นาที ในระหว่างกระบวนการ ตัวอย่างทะลายปาล์มเปล่าถูกกวนด้วยใบกวนที่ความเร็ว 20 rpm หลังเสร็จสิ้นกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน ผลิตภัณฑ์ไฮโดรชาร์ (Hydrochar) ที่ได้จะถูกนำมาปั่นเหวี่ยงโดยเครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) เพื่อแยกส่วนที่เป็นผลิตภัณฑ์ของแข็งออกจากของเหลว โดยความชื้นของไฮโดรชาร์หลังการปั่นเหวี่ยงคือ 40% และหลังจากนั้นนำไฮโดรชาร์มาผ่านกระบวนการทำให้แห้งโดยการอบในตู้อบลมร้อน (Hot air oven) ที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. ตัวอย่างไฮโดรชาร์ที่แห้งแล้วจะถูกนำมาบด เพื่อใช้ในการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีของตัวอย่าง เช่นเดียวกับถ่านหิน ในการวิเคราะห์หาสัดส่วนคาร์บอนคงตัว, เถ้า, และสารระเหย (Proximate analysis) ใช้เครื่องมือ thermogravimetric analyzer (Model TGA701, LECO) ตามมาตรฐาน ASTM D7582 การวิเคราะห์หาค่าความร้อนสูง ใช้เครื่องมือ bomb calorimeter (Leco's AC600) ตามมาตรฐาน ASTM D5865 โดยทำการตรวจวิเคราะห์ซ้ำ 3 ตัวอย่างและคำนวณหาค่าเฉลี่ย โดยค่า Standard Error อยู่ที่ประมาณ 0.03-0.35 และการวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบออกไซด์โดยวิธี X-ray fluorescence spectrometer (WDXRF) (Model S8 TIGER, BRUKER)

4. การวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (Thermogravimetric analysis) เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบคือเครื่องวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อน (Thermogravimetric analyzer) (TGA801, LECO) โดยใช้เครื่องชั่งน้ำหนักและใช้เทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิ ผลวิเคราะห์ที่ได้แสดงเป็นกราฟ ซึ่งแกน Y แสดงน้ำหนัก (TG/%) และแกน X แสดงอุณหภูมิ เพื่อนำมาใช้ศึกษาพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนของเชื้อเพลิง ตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ ได้แก่ ไฮโดรคาร์บอนจากทะเลสาบปาล์มน้ำมันเปลา (HT-EFB), ถ่านหิน (Coal), ไฮโดรคาร์บอนจากทะเลสาบปาล์มเปลาผสมกับถ่านหินในอัตราส่วน 10:90 (HT-EFB 10: coal 90), และไฮโดรคาร์บอนจากทะเลสาบปาล์มเปลาผสมกับถ่านหินในอัตราส่วน 30:70 (HT-EFB 30: coal 70) ในการวิเคราะห์ ขึ้นแรกนำตัวอย่างใส่ในถ้วยเซรามิกขนาดเล็ก และนำเข้าเตาให้ความร้อนโดยเริ่มจากอุณหภูมิห้องจนไปถึงอุณหภูมิประมาณ 800 °C ภายใต้บรรยากาศ (Air) โดยใช้อัตราการเพิ่มความร้อน (Heating rate) ที่ 10 °C ต่อนาที การตรวจวิเคราะห์ทำซ้ำ 3 ตัวอย่างเพื่อความแม่นยำของข้อมูล

5. การศึกษาทางจลนพลศาสตร์ (Kinetics study) ของ Solid-state reaction เพื่อศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของเชื้อเพลิง และพฤติกรรมการเผาไหม้ที่เกิดขึ้นเมื่อผสมไฮโดรคาร์บอนกับถ่านหิน โดยจะศึกษาจากการคำนวณตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ ซึ่งขึ้นอยู่กับข้อมูลจากการสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน การสลายตัวทางความร้อนของผลิตภัณฑ์สามารถอธิบายได้จากสมการที่ (1)

$$d\alpha / dt = k(T) f(\alpha) \quad (1)$$

เมื่อ $f(\alpha)$ คือรูปแบบปฏิกิริยา ในช่วง Solid-state (Khawam & Flanagan, 2005); α คือขอบเขตการเปลี่ยนแปลง หรืออัตราการย่อยสลายที่ขึ้นตรงกับเวลา (t) ตามสมการที่ (2)

$$\alpha = (m_i - m_t) / (m_i - m_f) \quad (2)$$

เมื่อ m_i คือมวลเริ่มต้นของตัวอย่าง, m_t คือมวล ณ เวลาใดๆ (t), m_f คือมวลสุดท้ายของตัวอย่างจากการวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน โดยอุณหภูมิจะขึ้นตรงกับค่าคงที่ $k(T)$ ซึ่งเป็นตัวแปรทั่วไปของสมการ Arrhenius (Areeprasert et al., 2014; Parshetti, Hoekman, & Balasubramanian, 2013) แสดงตามสมการที่ (3)

$$k(T) = A \exp(-E / RT) \quad (3)$$

โดย A คือค่า Pre-exponential factor, E คือพลังงานกระตุ้น และ R คือค่าคงที่ของแก๊สทั่วไป (8.314 J/mol · K) ในส่วนอัตราการให้ความร้อน (β) จะมีสมการคณิตศาสตร์ดังสมการที่ (4)

$$\beta = dT / dt \quad (4)$$

เมื่อนำสมการที่ (3) และสมการที่ (4) มาแทนลงในสมการที่ (1) จัดรูปแล้วอินทิเกรต จะได้สมการที่ (5)

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha d\alpha / f(\alpha) = (A / \beta) \int_{T_0}^T \exp(-E / RT) dT \quad (5)$$

และเมื่อจัดรูปสมการตาม Coats-Redfern approximation (Coats & Redfern, 1964) จะได้สมการที่ (6) โดยจะเรียก $g(\alpha)$ ว่าสมการ integral of the reaction model

$$\ln(g(\alpha) / T^2) = \ln(AR / \beta E) - (E / R)(1 / T) \quad (6)$$

การพลอตของสมการ $\ln(g(\alpha)/T^2)$ เทียบกับ $(1/T)$ จะทำให้ได้เส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $-E/R$ ซึ่งความชัน (Slope) และจุดตัด (Intercept) ของกราฟสามารถนำมาใช้คำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้น (E) และ Pre-exponential factor (A) ได้ ตามลำดับ รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาที่จะใช้ในการศึกษาในครั้งนี้ คือรูปแบบของปฏิกิริยาเคมี First-order chemical reaction model ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ใช้เป็นพื้นฐานในการตรวจสอบการสลายตัวของเชื้อเพลิง (Liu et al., 2012)

ผลการวิจัย

1. การวิเคราะห์หาคุณสมบัติของเชื้อเพลิงและองค์ประกอบของเถ้าและการเกิด Fouling และ Slagging

ตารางที่ 1 แสดงองค์ประกอบและคุณสมบัติของเชื้อเพลิง จากผลการวิเคราะห์พบว่า สารอินทรีย์ระเหยง่ายระเหย (Volatile matter, VM) ลดลงหลังผ่านกระบวนการบำบัดด้วยกระบวนการ HTC ในขณะที่สัดส่วนคาร์บอนคงตัว (Fixed carbon, FC) เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ Raw-EFB ซึ่งเป็นผลมาจากการสลายตัวและการเกิดพอลิเมอร์ของสารประกอบอินทรีย์ระหว่างกระบวนการ HTC (Lin et al., 2020) นอกจากนี้ สัดส่วนเถ้าของ HT-EFB ที่ลดลงยังเป็นผลมาจากการที่สารประกอบอินทรีย์และโลหะอัลคาไลน์และอัลคาไลน์เอิร์ธของชีวมวลถูกชะล้างและกำจัดออกไปในระหว่างกระบวนการ HTC ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากระบวนการ HTC สามารถช่วยลดปัญหาการสะสมของเถ้าที่จะทำให้เกิด Fouling และ slagging ซึ่งมักพบในระหว่างการเผาไหม้ร่วมของชีวมวลได้ (Liu et al., 2012) และยังช่วยปรับปรุงคุณภาพของเชื้อเพลิงให้ดีขึ้นอีกด้วย พิจารณาได้จากค่าความร้อนสูง (Higher heating value, HHV) ของวัตถุดิบทะเลียมปาล์มเปล่าที่เพิ่มขึ้นหลังบำบัดด้วยกระบวนการ HTC เมื่อเปรียบเทียบกับคุณสมบัติ

เชื้อเพลิงของ HT-EFB กับ Coal พบว่าสัดส่วนคาร์บอนคงตัวของ HT-EFB มีค่าต่ำกว่าเพียงเล็กน้อย แต่มีสัดส่วนถ่านน้อยกว่ามาก ซึ่งถือว่ามีคุณสมบัติใกล้เคียงกับ Coal ดังนั้น HT-EFB จึงเป็นเชื้อเพลิงแข็งที่สามารถใช้ทดแทน Coal เพื่อช่วยลดการปัญหาสะสมของเถ้าในการเผาไหม้ Coal ได้ โดยการเผาไหม้ร่วมกัน นอกจากนี้ งานวิจัยของ Sodikin & Umar รายงานว่าการเพิ่มสัดส่วนเชื้อเพลิงที่มีค่าความร้อนสูงในเชื้อเพลิงผสม ทำให้แนวโน้มของค่าความร้อนของเชื้อเพลิงผสมเพิ่มมากขึ้นด้วย (Sodikin & Umar, 2013) ซึ่งเป็นไปได้ว่าการเพิ่มสัดส่วน HT-EFB ลงใน Coal ทำให้เชื้อเพลิงผสมมีค่าความร้อนเพิ่มขึ้นตามสัดส่วน HT-EFB ที่เพิ่มมากขึ้น

ตารางที่ 1 การวิเคราะห์องค์ประกอบของเชื้อเพลิง

Item	Raw-EFB	HT-EFB	Coal
Proximate analysis (wt.%)			
VM	69.20	62.63	34.63
FC	12.30	23.11	27.13
Ash	11.30	9.04	22.40
Moisture	7.20	5.22	15.83
Higher heating value (MJ/kg)	16.96	20.60	19.44
Inorganic composition (wt.%)			
SiO ₂	2.96	2.94	2.47
K ₂ O	2.20	1.12	0.14
CaO	3.14	3.15	2.49
MgO	0.71	0.63	0.51
Fe ₂ O ₃	0.26	0.21	1.54
P ₂ O ₅	0.70	0.65	0.03
Na ₂ O	0.04	0.00	0.35
TiO ₂	0.01	0.01	0.03
Al ₂ O ₃	0.13	0.16	1.50
Cr ₂ O ₃	0.02	0.00	0.00
S	0.34	0.18	1.86

นอกจากนี้ ตารางที่ 1 ยังแสดงค่า Oxide ของ Raw-EFB, HT-EFB, และ Coal เมื่อนำค่า Oxide มาคำนวณหาดัชนีการเกิด Slagging และ Fouling ดังแสดงในตารางที่ 2 พบว่าอัตราส่วน B/A (Base to acid ratio) ของ Raw-EFB, HT-EFB, และ Coal มีค่ามากกว่า 1 แสดงถึงแนวโน้มของเถ้าที่ประกอบไปด้วยโลหะต่าง ๆ สามารถรวมตัวกันเป็นเกลือที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ ซึ่งอยู่ในช่วงที่มีโอกาสเกิด Slagging ที่สูง ในส่วนของอัตราส่วน S/A (Silica-alumina ratio) ของ HT-EFB มีค่าสูงกว่า Coal เป็นอย่างมาก ซึ่งเถ้าของ HT-EFB จะมีโอกาสหลอมตัวได้ง่ายกว่า Coal อย่างไรก็ตามการบำบัดด้วยกระบวนการ HTC สามารถช่วยลดค่าอัตราส่วน S/A ของวัตถุดิบทะเลปาล์มน้ำมันเปล่าได้ อัตราส่วน I/C (Iron-calcium ratio) แสดงถึงปริมาณของเหล็กต่อแคลเซียมที่เป็นองค์ประกอบในเถ้าของเชื้อเพลิง ซึ่งเหล็กและแคลเซียมสามารถรวมตัวกันเป็นสารที่มีจุดหลอมเหลวต่ำได้ หากทำปฏิกิริยากันในสัดส่วนที่เหมาะสมจากการวิเคราะห์พบว่า อัตราส่วน I/C ของ HT-EFB มีค่าน้อยกว่า Coal ซึ่งแสดงให้เห็นถึงแนวโน้มการเกิด Slagging ต่ำกว่า Coal และค่า S index (Slagging index) ของ HT-EFB อยู่ในช่วงที่มีโอกาสเกิด Slagging น้อย เมื่อเทียบกับ ค่า S index ของ Coal ซึ่งอยู่ในช่วงที่มีโอกาสเกิด Slagging สูง ส่วนแนวโน้มที่จะเกิด Fouling สามารถพิจารณาได้จากค่า Total alkalis (TA) ซึ่งค่า TA ของ HT-EFB มีแนวโน้มการเกิด Fouling สูงกว่า Coal จากการศึกษาการเกิด Slagging และ Fouling ในงานวิจัยนี้ พบว่ากระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิง HT-EFB มีแนวโน้มการเกิด Slagging น้อยกว่า Coal แต่มีแนวโน้มการเกิด Fouling สูงกว่า อย่างไรก็ตาม จากผลการวิเคราะห์ดัชนีการเกิด Slagging และ Fouling พบว่ากระบวนการ HTC ช่วยลดปัญหาการเกิด Fouling และ slagging ในกระบวนการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงทะเลปาล์มเปล่าได้ (Phasee & Areeprasert, 2017) นอกจากนี้ งานวิจัยของ Liu et al. รายงานว่าการเพิ่มไฮโดรคาร์บอนในเชื้อเพลิงผสมทำให้ค่า S index ลดลงตามปริมาณไฮโดรคาร์บอนในส่วนผสมที่เพิ่มขึ้น ในส่วนของ Fouling index (FI) Liu et al. พบว่าการเพิ่มไฮโดรคาร์บอนไม่มีอิทธิพลที่ชัดเจนต่อค่า FI ของเชื้อเพลิงผสม (Liu, Guo, Balasubramanian, & Hoekman, 2016)

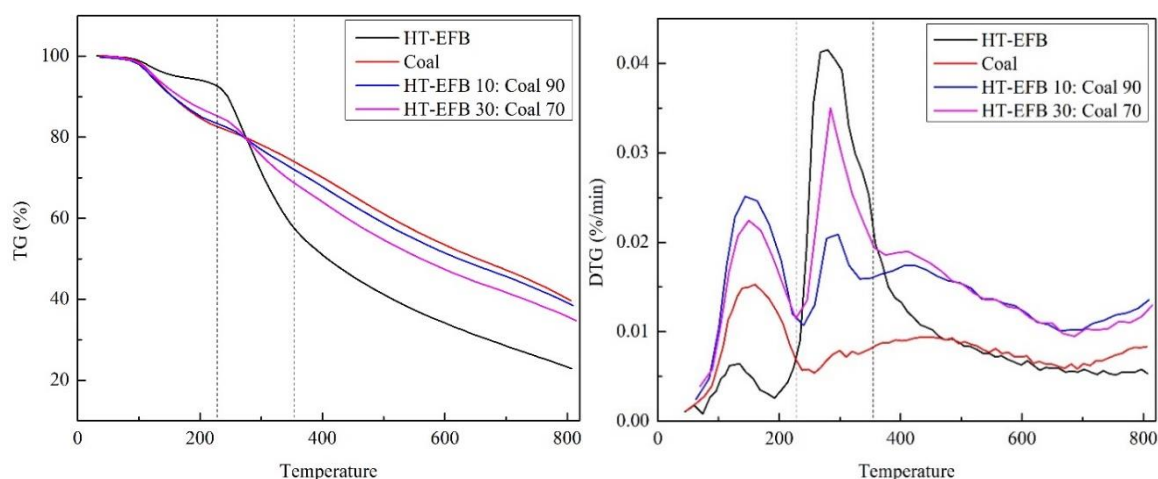
ตารางที่ 2 ดัชนีการเกิด Slagging และ Fouling

ตัวอย่าง	B/A ratio	S/A ratio	I/C ratio	S index	TA
Raw-EFB	2.28H	22.77L	0.08L	0.77M	2.24H
HT-EFB	1.85H	18.61L	0.07L	0.33M	1.12H
Coal	1.27H	1.65H	0.62H	2.36H	0.49H

H: โอกาสเกิดสูง, M: โอกาสเกิดปานกลาง, L: โอกาสเกิดต่ำ

2. การศึกษาพฤติกรรมการเผาไหม้ของไฮโดรคาร์บอนร่วมกับถ่านหินโดยการวิเคราะห์การสูญเสีย น้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (Thermogravimetric analysis)

ภาพที่ 1 แสดงผลการวิเคราะห์การสูญเสีย น้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน เป็นกราฟ TG และ DTG ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์พบว่า การสลายตัวของความร้อนของเชื้อเพลิงตัวอย่างสามารถแบ่งออกได้ เป็น 3 ช่วง ได้แก่ ช่วงที่ 1 (36-230 °C) เป็นการสลายตัวของความชื้นและสารอินทรีย์ระเหยง่ายที่มี โครงสร้างไม่ซับซ้อน (Light volatile organic compound) (Ma et al., 2019), ช่วงที่ 2 (230-350 °C) เป็นการสลายตัวของสารอินทรีย์ระเหยง่ายที่มีโครงสร้างซับซ้อน (Heavy volatile organic compound) และช่วงที่ 3 (350-670 °C) เป็นการสลายตัวของสารประกอบคาร์บอน (Carbonaceous) (Ruksathamcharoen et al., 2019) จากกราฟพบว่า HT-EFB มีการสลายตัวของสารอินทรีย์ระเหยง่าย ที่มีโครงสร้างซับซ้อนในช่วงที่ 2 สูงกว่า Coal ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์หาสารอินทรีย์ระเหยง่าย ที่ HT-EFB มีสัดส่วนสารอินทรีย์ระเหยง่ายมากกว่า Coal ซึ่งในตัวอย่าง Coal มีการสลายตัวช่วงแรก ค่อนข้างสูง เนื่องมาจากการสลายตัวของความชื้นและสารอินทรีย์ระเหยง่ายที่มีโครงสร้างไม่ซับซ้อนเป็น ส่วนใหญ่ กราฟของเชื้อเพลิงผสม HT-EFB 10: coal 90 และ HT-EFB 30: coal 70 มีการสลายตัวใน ช่วงแรกอย่างชัดเจน และมีการสลายตัวสูงในช่วงที่ 2 ซึ่งเป็นการสลายตัวของสารอินทรีย์ระเหยง่ายที่มี โครงสร้างซับซ้อนของ HT-EFB และในช่วงที่ 3 จะเป็นการสลายตัวร่วมกันของสารประกอบคาร์บอนของ HT-EFB และ Coal



ภาพที่ 1 กราฟแสดงการสูญเสีย น้ำหนัก (TG) และอัตราการการสูญเสีย น้ำหนัก (DTG) ของเชื้อเพลิง

ตารางที่ 3 แสดงคุณสมบัติในการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงตัวอย่าง จากการวิเคราะห์พฤติกรรมการสลายตัวของเชื้อเพลิงพบว่า Coal มีอุณหภูมิที่สารอินทรีย์ระเหยง่ายสลายตัว (T_v) ต่ำกว่า HT-EFB ซึ่งแสดงให้เห็นว่า สารอินทรีย์ระเหยง่ายที่เป็นองค์ประกอบของ Coal เป็นสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างไม่ซับซ้อนและระเหยง่ายกว่า HT-EFB นอกจากนี้ อุณหภูมิที่เชื้อเพลิงจุดติดไฟ (T_i) ของ Coal ยังต่ำกว่า HT-EFB แสดงให้เห็นว่า Coal สามารถติดไฟได้ง่ายกว่า HT-EFB และเมื่อผสม HT-EFB ในการเผาไหม้ร่วมกับ Coal พบว่า T_i ของ HT-EFB 10: coal 90 และ HT-EFB 30: coal 70 สูงขึ้นเมื่อสัดส่วนของ HT-EFB เพิ่มขึ้นตามลำดับ ทั้งนี้การเพิ่มขึ้นของค่า T_i ของ HT-EFB เนื่องมาจาก การบำบัดด้วยกระบวนการ HTC ทำให้สารอินทรีย์ระเหยง่ายของ HT-EFB ลดลง และมีสัดส่วนคาร์บอนคงตัวเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้มีการเพิ่มพลังงานที่จำเป็นสำหรับการเริ่มต้นการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง (Arauzo et al., 2020) แสดงให้เห็นว่าการผสม HT-EFB ร่วมกับ Coal ทำให้พฤติกรรมในการเผาไหม้ของ Coal ดีขึ้น ในส่วนของอุณหภูมิที่มีการสูญเสียน้ำหนักมากที่สุด (Maximum weight loss temperature) ในช่วงที่ 1 (T_1), ช่วงที่ 2 (T_2), และช่วงที่ 3 (T_3) พบว่า ตัวอย่าง HT-EFB 10: coal 90 และ HT-EFB 30: coal 70 มีอุณหภูมิในแต่ละช่วงใกล้เคียงกับ HT-EFB และ Coal

ตารางที่ 3 คุณสมบัติในการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง

ตัวอย่าง	T_v (°C)	T_i (°C)	T_1 (°C)	DTG_1 (%/min)	T_2 (°C)	DTG_2 (%/min)	T_3 (°C)	DTG_3 (%/min)	T_b (°C)
HT-EFB	197	233	N/A	N/A	279	0.0415	N/A	N/A	631
Coal	65	96	160	0.0153	N/A	N/A	443	0.0094	669
HT-EFB 10: coal 90	69	98	147	0.0251	296	0.0208	418	0.0175	663
HT-EFB 30: coal 70	79	102	150	0.0224	284	0.0348	410	0.0189	667

T_v คือ อุณหภูมิที่สารอินทรีย์ระเหยง่ายสลายตัว (Volatile release temperature)

T_i คือ อุณหภูมิที่เชื้อเพลิงจุดติดไฟ (Ignition temperature)

T_1 , T_2 , และ T_3 คือ อุณหภูมิที่มีการสูญเสียน้ำหนักมากที่สุด (Maximum weight loss temperature) ที่เกิดขึ้นใน stage ที่ 1, 2, และ 3 ตามลำดับ

DTG_1 , DTG_2 , และ DTG_3 คืออัตราการสูญเสียน้ำหนักที่มากที่สุด (Maximum weight loss rate) ที่เกิดขึ้นใน stage ที่ 1, 2, และ 3 ตามลำดับ

T_b คือ อุณหภูมิสิ้นสุดการเผาไหม้ (Burnout temperature)

3. การวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ (Kinetics study)

ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์แสดงไว้ใน ตารางที่ 4 โดยแบ่งตามช่วงการสลายตัวของแต่ละเชื้อเพลิง การคำนวณการสลายตัวทางความร้อนของเชื้อเพลิงโดยใช้สมการ First-order chemical reaction model ให้ค่า R^2 ค่อนข้างสูง ซึ่งเท่ากับ 0.9-0.9932 และจากผลการวิเคราะห์พบว่า ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy, E) ของ HT-EFB มีค่าเท่ากับ 27.11 และ 1.00 kJ/mol ใน stage 2 และ stage 3 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการสลายตัวของเชื้อเพลิงที่ใช้พลังงานสูงส่วนใหญ่อยู่ในช่วงการสลายตัวของสารอินทรีย์ระเหยง่าย ช่วงการสลายตัวของ Coal พบว่าอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 116-206 °C ซึ่งเป็นการสลายตัวของสารจำพวก Light volatiles มีค่า E เท่ากับ 18.73 kJ/mol และการสลายตัวของสารประกอบคาร์บอนใน stage 3 มีค่า E เท่ากับ 3.77 kJ/mol ซึ่งพลังงานส่วนใหญ่ถูกใช้ไปในการสลายตัวของสารอินทรีย์ระเหยง่ายเช่นเดียวกับ HT-EFB เมื่อเปรียบเทียบค่า Weighted average E ของ HT-EFB (21.42 kJ/mol) และ Coal (9.23 kJ/mol) พบว่าการสลายตัวทางความร้อนของ HT-EFB มีค่า Weighted average E มากกว่า Coal แสดงให้เห็นว่ากระบวนการเผาไหม้ของ HT-EFB ต้องใช้พลังงานสูงในการทำเชื้อเพลิงสลายตัว ในขณะที่กระบวนการเผาไหม้ของ Coal นั้น ใช้พลังงานน้อยกว่าก็สามารถทำให้เชื้อเพลิงสลายตัวทางความร้อนได้ และเมื่อนำ HT-EFB มาผสมกับ Coal ในกระบวนการเผาไหม้ร่วมกันพบว่า ค่า Weighted average E ของ HT-EFB 10: coal 90 และ HT-EFB 30: coal 70 มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ Coal ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการใช้ HT-EFB ร่วมกับการเผาไหม้ของ Coal ทำให้กระบวนการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงใช้พลังงานสูงขึ้น หรืออาจกล่าวได้ว่าเชื้อเพลิงผสมมีการสลายตัวทางความร้อนยากขึ้นนั่นเอง ผลจากการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ที่ได้นั้นสอดคล้องกับค่า T_i ซึ่งเมื่อผสม HT-EFB กับ Coal จะทำให้เชื้อเพลิงที่ได้ติดไฟยากขึ้น และมีการสลายตัวทางความร้อนยากขึ้น เนื่องจากต้องใช้พลังงานกระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นนั่นเอง โดยค่า Weighted average E ของ HT-EFB 10: coal 90 และ HT-EFB 30: coal 70 มีค่าเท่ากับ 9.95 และ 11.05 kJ/mol ซึ่งมีค่า Weighted average E เพิ่มขึ้นตามลำดับสัดส่วนของ HT-EFB ที่เพิ่มมากขึ้น การที่ค่า T_i สูงขึ้นและเชื้อเพลิงสลายตัวทางความร้อนยากขึ้นส่งผลเสียต่อการเผาไหม้ในเชิงของความต้องการพลังงานที่ใช้เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากจำเป็นต้องใช้พลังงานมากขึ้นในการทำให้เชื้อเพลิงเริ่มติดไฟ หลังจากเชื้อเพลิงติดไฟการเผาไหม้จึงจะยังคงอยู่ได้ด้วยตัวเอง อย่างไรก็ตามการเพิ่ม HT-EFB เข้าไปในการเผาไหม้ร่วมกับ Coal ทำให้ประสิทธิภาพในการเผาไหม้ดีขึ้น และมีประสิทธิภาพเชิงความร้อนดีขึ้น (Liu et al., 2016) อีกทั้งยังช่วยลดแนวโน้มการเกิดการสะสมของเถ้าและปัญหาตะกรันในการเผาไหม้อีกด้วย

ตารางที่ 4 ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์

Stages	ตัวแปร	HT-EFB	Coal	HT-EFB 10: coal 90	HT-EFB 30: coal 70
Stage 1	T (°C)	N/A	116-206	113-203	117-209
	E (kJ/mol)	N/A	18.73	17.99	15.27
	A (min ⁻¹)	N/A	3.32E+00	2.48E+00	8.25E-01
	R ²	N/A	0.9014	0.9	0.9026
Stage 2	T (°C)	204-412	N/A	240-333	227-357
	E (kJ/mol)	27.11	N/A	5.12	10.73
	A (min ⁻¹)	1.00E+01	N/A	2.19E-02	1.49E-01
	R ²	0.9409	N/A	0.9788	0.9758
Stage 3	T (°C)	422-567	320-598	388-589	375-595
	E (kJ/mol)	1.00	3.77	3.59	3.03
	A (min ⁻¹)	2.88E-03	1.14E-02	1.13E-02	9.52E-03
	R ²	0.9182	0.9932	0.9911	0.973
Weighted average E		21.42	9.23	9.95	11.05

สรุปและอภิปรายผล

จากผลการศึกษาสามารถสรุปได้ว่ากระบวนการ HTC สามารถปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิงของ ทะลายปาล์มเปล่าให้เป็นเชื้อเพลิงแข็งที่มีสารประกอบคาร์บอน และค่าความร้อนสูงได้ อีกทั้งยังช่วยลด ปัญหาการสะสมของเถ้าในกระบวนการเผาไหม้ด้วย ซึ่งเหมาะสมต่อการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็งร่วมกับ ถ่านหินคุณภาพต่ำในกระบวนการเผาไหม้เพื่อผลิตพลังงาน และจากการศึกษาพฤติกรรมของการเผาไหม้ของ HT-EFB ร่วมกับ Coal พบว่าอุณหภูมิที่เชื้อเพลิงติดไฟสูงขึ้นเมื่อเทียบกับการเผาไหม้ของ Coal เพียงอย่างเดียว และค่าพลังงานกระตุ้นของการสลายตัวทางความร้อนของเชื้อเพลิงผสม HT-EFB กับ Coal (HT-EFB 10: coal 90 และ HT-EFB 30: coal 70) ยังเพิ่มมากขึ้นตามสัดส่วนของ HT-EFB ที่เพิ่มมากขึ้น แสดงให้เห็นว่า HT-EFB มีอิทธิพลต่อกระบวนการเผาไหม้ร่วมกับ Coal ซึ่งจะทำให้เชื้อเพลิงที่ได้ติดไฟ ยากขึ้น และมีการสลายตัวทางความร้อนยากขึ้นนั่นเอง

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยบัณฑิตศึกษาด้านการเกษตรและอุตสาหกรรมเกษตรจาก สำนักงานพัฒนาการวิจัยการเกษตร (องค์การมหาชน) ประจำปีงบประมาณ 2564



เอกสารอ้างอิง

- Abdullah, H., Mediaswanti, K. A., & Wu, H. (2010). Biochar as a fuel: 2. Significant differences in fuel quality and ash properties of biochars from various biomass components of Mallee trees. *Energy & Fuels*, 24(3), 1972-1979.
- Arauzo, P. J., Atienza-Martínez, M., Ábrego, J., Olszewski, M. P., Cao, Z., & Kruse, A. (2020). Combustion characteristics of hydrochar and pyrochar derived from digested sewage sludge. *Energies*, 13(16), 4164.
- Areeprasert, C., Chanyavanich, P., Ma, D., Shen, Y., Prabowo, B., & Yoshikawa, K. (2014). Combustion characteristics and kinetics study of hydrothermally treated paper sludge by thermogravimetric analysis. *Biofuels*, 5(6), 673-685.
- Coats, A. W., & Redfern, J. (1964). Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201(4914), 68-69.
- Darmawan, A., Budianto, D., Ajiwibowo, M. W., Aziz, M., & Tokimatsu, K. (2018). Coal Co-firing with Hydrothermally-Treated Empty Fruit Bunch Using Computational Fluid Dynamics. *Chemical Engineering Transactions*, 70, 2101-2106.
- FAO. (2020). Crops. FAOSTAT statistical database Retrieved September 7, 2020, from FAO <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>
- Idris, S. S., Abd Rahman, N., Ismail, K., Alias, A. B., Abd Rashid, Z., & Aris, M. J. (2010). Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource technology*, 101(12), 4584-4592.
- Khawam, A., & Flanagan, D. R. (2005). Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics: II. Nonisothermal kinetic studies. *Thermochimica Acta*, 436(1-2), 101-112.
- Kubacki, M. L., Ross, A. B., Jones, J. M., & Williams, A. (2012). Small-scale co-utilisation of coal and biomass. *Fuel*, 101, 84-89.
- Lin, C., Zhang, J., Zhao, P., Wang, Z., Yang, M., Cui, X., . . . Guo, Q. (2020). Gasification of real MSW-derived hydrochar under various atmosphere and temperature. *Thermochimica acta*, 683, 178470.
- Liu, Z., Guo, Y., Balasubramanian, R., & Hoekman, S. K. (2016). Mechanical stability and combustion characteristics of hydrochar/lignite blend pellets. *Fuel*, 164, 59-65.



- Liu, Z., Quek, A., Hoekman, S. K., Srinivasan, M., & Balasubramanian, R. (2012). Thermogravimetric investigation of hydrochar-lignite co-combustion. *Bioresource technology*, 123, 646-652.
- Ma, J., Chen, M., Yang, T., Liu, Z., Jiao, W., Li, D., & Gai, C. (2019). Gasification performance of the hydrochar derived from co-hydrothermal carbonization of sewage sludge and sawdust. *Energy*, 173, 732-739.
- Parshetti, G. K., Hoekman, S. K., & Balasubramanian, R. (2013). Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. *Bioresource Technology*, 135, 683-689.
- Phasee, P., & Areeprasert, C. (2017). Thermal decomposition behavior during combustion of hydrothermally treated MSW by thermogravimetric analysis. *Energy Procedia*, 138, 616-621.
- Ruksathamcharoen, S., Chuenyam, T., Ajiwibowo, M. W., & Yoshikawa, K. (2019). Thermogravimetric analysis of combustion characteristics and kinetics of hydrothermally treated and washed empty fruit bunch. *Biofuels*.
- Sodikin, I., & Umar, D. F. (2013). Study on Ashes of Blended Coal-Biomass for Co-Firing System in A Coal Fired Boiler. *Indonesian Mining Journal*, 16(1), 37-48.
- Yip, K., Xu, M., Li, C.-Z., Jiang, S. P., & Wu, H. (2011). Biochar as a fuel: 3. Mechanistic understanding on biochar thermal annealing at mild temperatures and its effect on biochar reactivity. *Energy & Fuels*, 25(1), 406-414.