

Влияние гидротермальной карбонизации на теплофизические свойства опила

К. О. Крысанова и Я. Д. Пудова

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: pudova.y.d@mail.ru

Статья поступила в редакцию 31 октября 2023 г.

Аннотация. Изучено влияние температуры гидротермальной карбонизации на энергетические свойства биоугля, полученного из древесных опилок. Было обнаружено, что повышение температуры термообработки с 190 до 230 °С приводит к снижению выхода биоугля на 17%. Степень дезоксигенирования, содержание углерода и теплотворная способность биоугля при этом в значительной степени (более чем на 20% по сравнению с исходным материалом по каждому показателю) увеличивались с повышением температуры гидротермальной карбонизации. Было обнаружено, что при низких температурах процесса (190 °С) минеральный компонент биомассы вымывается в воду, снижая показания зольности в 2 раза. Термогравиметрический анализ показал, что биоуголь обладает большим экзотермическим эффектом и почти не имеет эндотермического эффекта, по сравнению с биомассой. Это свидетельствует о более низкой влажности углей и их большей теплотворной способности. Также биоуголь более термостойкий, что свидетельствует о высоком содержании в нем лигнина. <https://doi.org/10.33849/2023206>

1. ВВЕДЕНИЕ

Начало XXI века ознаменовалось бурным развитием технологий переработки вторичной биомассы — различных органических отходов естественного происхождения, прежде всего отходов сельского хозяйства (соломы, рисовой и подсолнечной шелухи, багассы и т.д.), а также деревообрабатывающей промышленности (опил). Этот всплеск объясняется необходимостью утилизации постоянно возобновляемых многотонных отходов различных видов и жесткими требованиями снижения выбросов оксидов углерода. Подобное топливо, полученное из биомассы, в отличие от ископаемого, не нарушает баланс углекислого газа в атмосфере, что в будущем позволит сдерживать интенсивный рост концентрации CO₂.

Традиционными методами переработки растительного сырья являются пиролиз и газификация, использующие высокие температуры (400–500 °С и 700–900 °С, соответственно). В конце прошлого века к ним добавилась такой перспективный процесс переработки биомассы как гидротермальная карбонизация (ГТК) — пиролизический метод облагораживания биомассы для получения биоугля. Особенностью этого процесса является мягкие условия осуществления, что делает этот процесс более экономически выгодным в сравнении с высокотемпературными методами.

ГТК — это современный экологичный способ облагораживания углеродсодержащего сырья, направленный на достижение растительным сырьем теплотехнических показателей, сравнимых с бурыми углями [1]. Процесс протекает при температурах от 180 до 280 °С в присутствии воды и без доступа воздуха [2]. Основным преимуществом процесса гидротермальной карбонизации биомассы является возможность перерабатывать биомассу, имеющую высокую влажность, в том числе осадки сточных вод и отходы животноводства [3].

Полученные продукты гидротермальной карбонизации отличаются высокими теплотехническими показателями и гидрофобностью. Последнее положительно влияет на транспортные характеристики получаемого

топлива, что делает его пригодным для длительных перевозок и экспорта [4].

В литературе есть большое количество работ, посвященных гидротермальной карбонизации лигноцеллюлозной биомассы, в том числе отходов деревообрабатывающей и сельскохозяйственной промышленности. Были проведены исследования различных видов биомассы, относящихся к древесным и сельскохозяйственным отходам: древесина ивы, сосны и дуба [5–7], оливковые отходы [8], отходы кукурузы [9], рисовая шелуха [10].

Смит с соавторами в своем исследовании [5] изучали влияние температуры гидротермальной карбонизации на различную лигноцеллюлозную биомассу, в том числе и на древесину дуба. Повышение температуры гидротермальной обработки с 200 до 250 °С привело к снижению выхода с 70 до 45% и росту высшей теплотворной способности с 15.4 до 31.1 МДж/кг (на 50%). В работе [6] было установлено, что свойства биоуглей, полученных из соснового опила, были значительно улучшены с энергетической точки зрения по сравнению с сырой биомассой: содержание углерода и высшая теплотворная способность сырья возросла с 48.10% и 19.12 МДж/кг до 69.05% и 26.66 МДж/кг для биоугля, полученного при 260 °С. Более того, в работе были исследованы термогравиметрические характеристики исходного сырья и биоуглей. Показано, что потеря массы для необработанных опилок была выше, чем для биоуглей, а максимум потери массы снижался с ростом температуры гидротермальной обработки. В другой работе [11] также исследовались физико-химические и термогравиметрические свойства биоуглей, получаемых из кедр. Установлено, что гидротермальная обработка сырья позволила повысить высшую теплотворную способность материала на 28% и достичь показателя в 27.7 МДж/кг. Также выдвинуто предположение, что максимум потери массы для биоугля из кедр при 370–420 °С связан с деструкцией целлюлозы и лигнина.

В работе представлены результаты исследования влияния температур процесса ГТК на сырье — опил.

Таблица 1. Характеристики опила (на сухое состояние).

Зольность (масс %)	Элементный состав (масс %)					Теплота сгорания (МДж/кг)	
	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	Q_H	Q_L
0.54	48.78	5.85	0.11	0.25	44.47	19.06	17.74

Основной задачей являлось исследование теплотехнических характеристик получаемых биоуглей, а также исследование термогравиметрических характеристик полученных продуктов. Следует отметить, что, в отличие от других работ, посвященных термогравиметрическому исследованию биоуглей, полученных гидротермальной карбонизацией, эксперименты были проведены в среде, имитирующей воздух, с целью оценки их способности к горению. Также дополнительно была проведена дифференциальная сканирующая калориметрия для измерения тепловых эффектов при горении биоуглей.

2. УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В таблице 1 представлены характеристики исследуемого сырья — опила.

Для проведения эксперимента опил массой 30 г смешивали с водой в пропорции 1:5 (по объему). Далее сырье загружалось в реактор в стеклянной колбе, который продувался азотом для создания инертной среды. Реактор нагревался до требуемой температуры от 190 до 230 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин и выдерживался при этой температуре в течение 4 ч. После охлаждения реактора полученная суспензия разделялась на жидкую фракцию и твердый остаток на фильтровальной бумаге. Твердый остаток высушивали до постоянной массы.

Для определения влажности (*W*, масс %), зольности (*A*, масс %) и термогравиметрических характеристик был использован термоанализатор TGA/DSC 1 Mettler Toledo, позволяющий проводить синхронный термический анализ, который включает термогравиметрический (ТГА) и дифференциальный термогравиметрический (ДСК) анализ, а также дифференциальную сканирующую калориметрию. Термогравиметрический анализ ТГА и ДСК проводили в атмосфере, имитирующей воздух (смесь кислорода и азота). Для изучения горения биоуглей исследования выполнялись при скорости нагрева 20 °C/мин.

Элементный анализ проводили на приборе Vario MICRO Cube, предназначенном для одновременного определения содержания элементов *C*, *H*, *N* и *S* в образцах.

Кислород (*O*, масс %) определяли из материального баланса по остаточному принципу:

$$O = 100 - (C + H + N + S + A), \quad (1)$$

где *C*, *H*, *N*, *S*, *A* — содержание углерода, водорода, азота, серы и золы в пересчете на сухое состояние, масс %.

Теплотворные способности материалов — высшая теплота сгорания (Q_H , МДж/кг) и низшая теплота сгорания (Q_L , МДж/кг) были рассчитаны из уравнения

Таблица 2. Массовый выход биоуглей.

Температура (°C)	Массовый выход (масс %)
190	70.31
210	66.31
230	57.85

Таблица 3. Элементный состав биоуглей.

Температура (°C)	Элементный анализ (масс %)					
	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	<i>A</i>
190	57.36	5.67	0.09	0.23	36.38	0.27
210	65.09	5.22	0.1	0.22	28.84	0.53
230	69.73	5.54	0.12	0.24	23.05	0.93

Менделеева также на основе элементного состава:

$$Q_H = 0.339C + 1.256H + 0.109S - 0.109O, \quad (2)$$

$$Q_L = 0.339C + 1.256H + 0.109S - 0.109O - 0.0252(9H + W). \quad (3)$$

Массовый выход (y_m , масс %) определяет процентное содержание сырья, остающегося в биоугле, и рассчитывался как отношение массы обработанного продукта (m_c , г) к массе сырой биомассы (m_b , г):

$$y_m = \frac{m_c}{m_b} 100. \quad (4)$$

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Массовый выход биоугля

В таблице 2 представлены массовые выходы получаемых биоуглей.

Согласно полученным данным биоуголь, полученный методом гидротермальной карбонизации отличается массовыми выходами продуктов. При температуре 230 °C выход составлял всего 57.85 масс %.

Увеличение температуры обработки сырья приводило к снижению массовых выходов. Выходы снижались с 70.31 до 57.85 масс % (на 17%) при увеличении температуры с 190 до 230 °C.

Уменьшение выходов биоуглей определяется протекающими химическими реакциями в процессах. При гидротермальной карбонизации основной реакцией, влияющей на потерю массы, является гидролиз [12]. Известно, что с возрастанием температуры увеличивается степень гидрализации продуктов. В случае опила этими продуктами являются целлюлоза и гемицеллюлозы — наряду с лигнином, основными структурными компонентами растительной биомассы, что объясняет меньший выход биоуглей.

3.2. Элементный анализ и теплотворная способность биоугля

Элементный состав биоуглей, полученных при разных температурах в процессе ГТК, представлены в таблице 3.

Таблица 4. Теплотворные способности биоуглей.

Температура (°C)	Теплотворная способность (МДж/кг)	
	Q_H	Q_L
190	22.62	21.34
210	25.50	24.32
230	28.11	26.78

Гидротермическая обработка опила при относительно низкой температуре (190 °C) увеличила концентрацию углерода в биоугле до 57.36 масс.%, по сравнению с исходным материалом, а повышение температуры обработки до 230 °C позволило увеличить ее до 69.73 масс.%, в то же время наблюдалось снижение содержания кислорода в образце почти на 49%, в сравнении с исходным опилом.

В случае гидротермальной карбонизации наблюдается снижение минеральной части при обработке сырья при низких температурах. Это обуславливается выщелачиванием минеральных компонентов в воду в процессе обработки, которое происходит за счет деградации гемицеллюлоз, структурного элемента биомассы, обладающего в своем составе наибольшим количеством минеральных компонентов. Данный механизм описан в литературе [13]. Наименьшее количество минеральных веществ наблюдается в образце, полученном при 190 °C — 0.27 масс %, что в 2 раза меньше, чем у исходного сырья (0.54 масс %).

На основании данных, приведенных в таблице 3, можно сделать вывод, что все исследованные образцы были карбонизированы и дезоксигенированы. Это оказывает положительное влияние на их теплотехнические характеристики, в частности, на значения теплотворных способностей, что показано в таблице 4.

С возрастанием температуры обработки сырья увеличивается содержание углерода и уменьшается содержание кислорода, что положительно влияет на теплотворные способности биоуглей. Самые высокие значения получены для образца, полученного при температуре процесса 230 °C: $Q_H = 28.11$ МДж/кг, $Q_L = 24.32$ МДж/кг. При увеличении температуры гидротермальной карбонизации с 190 до 230 °C, теплотворные способности возрастали следующим образом: на 24% Q_H и на 27% Q_L .

3.3. Термогравиметрический анализ

На рисунке 1 показаны диаграммы термогравиметрического анализа исходных опилок. На рисунке 2 показаны диаграммы термогравиметрического анализа полученных биоуглей. Первая кривая (TGA) на рисунке показывает потерю массы при программируемом нагреве. Кривые показывают, что биоуголь полностью выгорает при более высокой температуре, чем опилки, что указывает на большую термическую стабильность биоугля. Это может быть связано с тем, что полученный биоуголь имеет более высокое содержание лигнина и ароматических соединений, чем исходная биомасса.

Вторая кривая описывает изменение теплового потока во время нагрева и указывает на экзотермичность (если она выше 0) или эндотермичность процессов

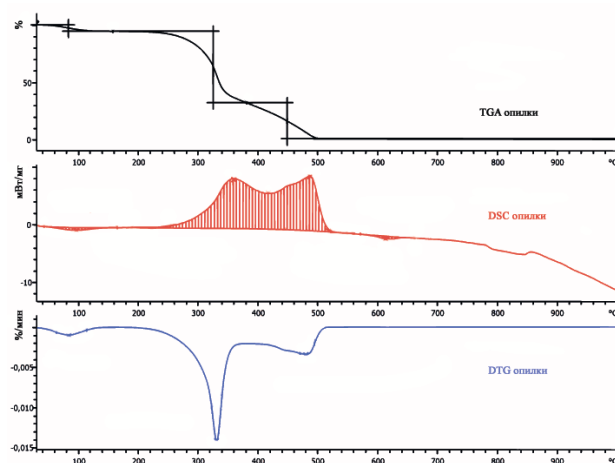


Рисунок 1. Термогравиметрические характеристики древесных опилок.

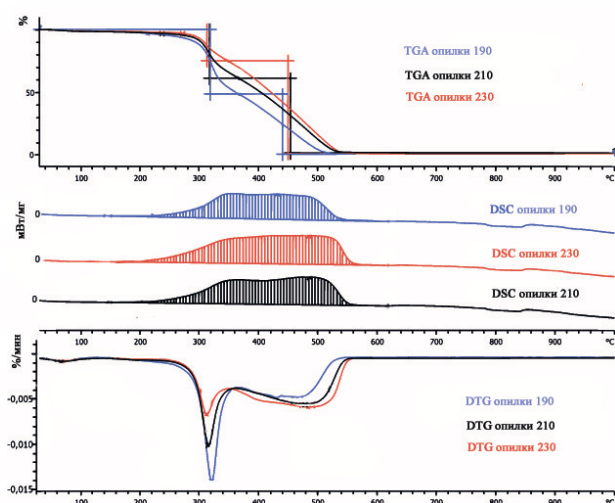


Рисунок 2. Термогравиметрические характеристики биоуглей.

(если она ниже 0). Можно видеть, что эндотермический эффект характеризует первую стадию нагрева опилок. Эндотермический эффект биоугля почти незаметен на кривой на рисунке 2. Возможно, это связано с удалением воды из материала. На следующем этапе наблюдалось экзотермическое разложение материалов, сопровождавшееся заметным выделением тепла. В случае исходной биомассы этот эффект может быть обусловлен экзотермическим разложением полисахаридов или других термолабильных компонентов опилок, а также гуминовых кислот [14].

В таблице 5 приведены данные по сравнительному анализу разложения исходных опилок и биоугля. Согласно полученным данным, биоуголь начинает терять воду при температуре, на 10–15 °C более низкой по сравнению с исходной биомассой. Возможно, это связано с менее гидрофильной природой биоугля. Это также подтверждается заметно более низким значением эндоэффекта, наблюдаемого для биоугля, который почти не виден на кривых опила. Экзотермический эффект зависит от температуры обработки биомассы. Биоугли, полученные при более низкой температуре гидротермальной карбонизации (190 °C), разлагались с меньшим

Таблица 5. Сравнительный анализ разложения древесных опилок и биоугля.

Температура, °C	Исх.	Гидротермальная карбонизация		
	опилки	190	210	230
Начало разложения	82.53	69.95	70.26	67.46
Начало тепловых эффектов	229.67	178.10	171.7	168.7
Конец тепловых эффектов	530.78	542.36	559.86	561.45

выделением тепла, по сравнению с биоуглями, полученными при более высокой температуре. Однако, даже при низких температурах тепловой поток был выше, чем у исходной биомассы. Следует также отметить, что температурный диапазон теплового потока увеличивался с повышением температуры производства биоугля. Третья кривая на рисунке 1 и рисунке 2 показывает разностный термогравиметрический коэффициент измерения Dm (потери веса или увеличения веса) при нагревании, интерпретацию изменения веса Dm по температуре T или времени ($-dm/dt$). Высота пика дифференциального термогравиметрического анализа (DTG) при любой температуре показывает скорость потери массы (dm/dT в единицах мг/мин). Следует также отметить, что при повышении температуры производства биоугля пиковая температура снижается. Это говорит о том, что разложение биоуглей происходит легче, что связано со значительными изменениями в структуре материала.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получение биоуглей из отходов растительного происхождения — перспективное направление в альтернативной энергетике в настоящее время. Процесс гидротермальной карбонизации — это перспективный способ

переработки растительной биомассы в высококачественное энергетическое сырье, пригодное для топливных целей. Температура процесса значительно влияет на теплотворные характеристики, элементный состав и выход получаемых биоуглей. Значительно меняется элементный состав сырья, поскольку в полученных образцах наблюдается карбонизация и дезоксигинация полученных продуктов. Также имеет место снижение зольности биоуглей при низких температурах обработки, что объясняется выщелачиванием минеральных компонентов сырья в воду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhai Y 2018 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **90** 223–247
2. Šliz M and Wilk M 2020 *Renewable Energy* **156** 942–950
3. Zhai Y, Peng C, Xu B, Wang T, Li C, Zeng G and Zhu Y 2017 *Energy* **127** 167–174
4. Krysanova K, Krylova A, Pudova Ya and Kulikova M 2021 *Solid Fuel Chem.* **55**(5) 306–311
5. Smith A M, Singh S and Ross A B 2016 *Fuel* **169** 135–145
6. Li J, Zhao P, Li T, Lei M, Yan W and Ge S 2020 *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **146** 104771
7. Sermyagina E, Saari J and Vakkilainen E 2015 *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **113** 551–556
8. Volpe M and Fiori L 2017 *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **124** 63–72
9. Wu S, Wang Q, Cui D, Sun H, Yin H, Xu F and Wang Z 2023 *J. Energy Inst.* **108** 101209
10. Lynam J G, Reza M T, Yan W, Vásquez V R and Coronella C J 2015 *Biomass Convers. Biorefin.* **5** 173–181
11. Li H, Wang S, Yuan X, Xi Y, Huang Z, Tan M and Li C 2018 *Bioresour. Technol.* **249** 574–581
12. Ischia G and Fiori L 2020 *Waste Biomass Valorization* **6** 1–28
13. Adolfsson K, Yadav N and Hakkarainen M 2020 *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **23** 18–24
14. Klavins M, Ansone L, Tjutrins J, Silamikele O and Purmalis O 2010 *Mires and peat Differential thermal analysis of peat and peat humic acids in relations to their origin* ed Klavins M (Riga: University of Latvia Press)