

УДК 62-664

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ГИДРОТЕРМАЛЬНУЮ КАРБОНИЗАЦИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДИСТОГО ТОПЛИВА

© 2019 г. К. О. Крысанова^{1,*}, В. М. Зайченко^{1,**}, Г. А. Сычев^{1,***}, Р. Л. Исьемин^{2,****},
А. Ю. Крылова^{3,*****}

¹ ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), 125412 Москва, Россия

² ООО “Чистая энергия”, 392032 Тамбов, Россия

³ ООО “Альтернативные технологии”, 111024 Москва, Россия

*e-mail: kristinakrysanova@gmail.com

**e-mail: zaitch@oivtran.ru

***e-mail: fruhling.in.paris@gmail.com

****e-mail: penergy@list.ru

*****e-mail: aykrylova@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.03.2018 г.

После доработки 10.05.2018 г.

Принята к публикации 24.10.2018 г.

Изучено влияние температуры гидротермальной карбонизации гранулированного органического удобрения на основе птичьего помета на выход и состав образующегося биоугля. Установлено, что повышение температуры со 180 до 210°C существенно снижает влажность биоугля, но значительно (с 39 до 53%) увеличивает долю углерода, а также низшую и высшую теплотворную способность (с 15.69 до 22.36 МДж/кг и с 16.93 до 23.62 МДж/кг соответственно).

Ключевые слова: гидротермальная карбонизация, влияние температуры

DOI: 10.1134/S0023117719020075

Ухудшающаяся экологическая обстановка в мире неразрывно связана с техническим прогрессом и воздействием человека на окружающую среду. Одна из актуальных проблем — это проблема отходов и загрязнения ими окружающей среды. По данным официальной статистики, в России ежегодно образуется от 2.7 до 3.9 млрд т отходов: 2.6 млрд т промышленных отходов; 700 млн т жидких отходов птицеводства и животноводства; 35–40 млн т ТБО; 30 млн т осадков сточных вод; 3 млн т медицинских отходов. Общий объем не утилизируемых (накопленных) отходов — 82 млрд т, из них более 1.5 млрд т высокотоксичных [1].

Помимо захоронения, как основного способа утилизации отходов на данный момент, существует тенденция к их переработке как наиболее экологичного метода не только уничтожения самих отходов, но и получения энергии. Отходы,

которые могут быть переработаны в органическое топливо, являются возобновляемым источником энергии. Биомасса классифицируется на сухую и влажную на основе первоначальной влажности. Растительные отходы, осадки сточных вод, отходы животноводства и птицеводства, водоросли и т.д., как правило, имеют высокое содержание влаги (> 30%) и, таким образом, называются “влажной биомассой”. Некоторые отходы сельскохозяйственной деятельности и несколько видов древесины имеют низкое содержание влаги (<30%) и классифицируются как “сухая биомасса” [2]. Предварительная сушка позволяет существенно снизить влажность биомассы, однако такие методы очень энергоемкие и могут снизить общую экономическую эффективность [3, 4].

Отходы птицефабрик изначально имеют большую влажность. В высушенном виде они используются как органоминеральные удобрения, одна-

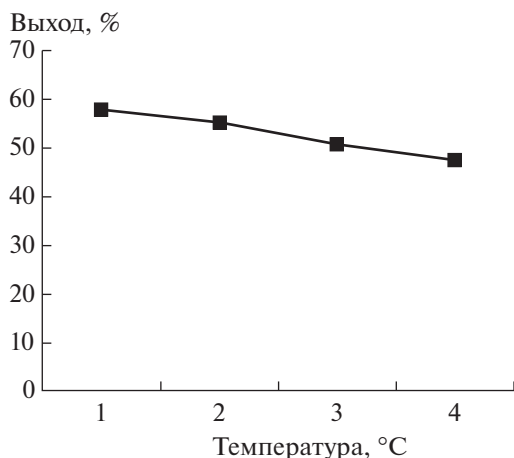


Рис. 1. Влияние температуры гидротермальной карбонизации гранулированного органического удобрения на выход биоугля.

ко в настоящее время имеется тенденция к запрету удобрений этого типа вследствие того, что они могут содержать болезнетворные микробы. Вместе с тем этот органический материал может быть использован для получения биоугля с повышенной теплотворной способностью, который можно применять для выработки тепла и электроэнергии.

Метод, способный перерабатывать биомассу с влажностью до 80% без предварительной сушки сырья и одновременно обеззараживать материал, — гидротермальная карбонизация. Продукт, получившийся после обработки этим методом, называется биоуголь. Он имеет значительные преимущества по сравнению с исходной биомассой: высокую теплотворную способность, низкую влажность, способность к длительному хранению и перевозке.

Гидротермальная карбонизация — это химический процесс, повторяющий естественный процесс углефикации биомассы. Но в отличие от

естественного процесса, на который требуется от ста (торф) до нескольких миллионов (атрацит) лет, гидротермальная карбонизация способна переработать биомассу в материал, сравнимый по своим характеристикам с бурым углем менее чем за 12 ч. Процесс гидротермальной карбонизации осуществляется в реакторе при температуре ~200°C и давлении пара в диапазоне от 10 до 15 бар. Эмиссия газа из сырья по время реакции увеличивает давление в реакторе на более 25 атм. Гидротермальная карбонизация является экзотермическим процессом: выделяется около трети энергии сгорания биомассы [5].

В работе было изучено влияние температуры на гидротермальную карбонизацию гранулированного органического удобрения на основе птичьего помета “Удобрин”.

Исходное сырье характеризовалось низкой влажностью (12,46%) и высокой зольностью (17,8%). Элементный состав сырья мас. %: 3,59 азот; 39,27 углерод; 5,46 водород; 0,764 сера; 30,54 кислород. Выход летучих веществ составлял 68,48%. Низшая теплотворная способность была равна 15,69 МДж/кг, а высшая — 16,93 МДж/кг.

Гидротермальную карбонизацию исходного сырья проводили в стальном аппарате периодического действия при 180–210°C в течение 4 ч.

Для определения влажности и зольности соединений был использован термоанализатор *SDT Q600*, позволяющий проводить синхронный термический анализ, включающий термогравиметрический и дифференциальный термогравиметрический анализы, а также дифференциальную сканирующую калориметрию.

Теплотворную способность материалов определяли исходя из элементного анализа, который проводили на анализаторе *Vario MICRO Cube*, предназначенном для одновременного определения элементов C, H, N и S в образцах.

Из приведенных на рис. 1 данных, отражающих изменение выхода биоугля в зависимости от температуры гидротермальной карбонизации, следует что при повышении температуры выход биоугля снижается: при 180°C этот показатель составляет 57,88%, а при 210°C уменьшает до 47,4%.

В таблице показано влияние гидротермальной карбонизации при различной температуре на состав биоугля. Влажность биоугля, после отделения воды и высушивания естественным способом в помещении при температуре ~20°C в течение 48 ч, получилась существенно ниже исходного сырья. Повышение температуры гидротермальной карбонизации с 180°C до 210°C снижало показатель влажности на 20% (с 3,68 до 2,9%).

Влияние температуры гидротермальной карбонизации торфа на состав биоугля

T, °C	Влажность, %	Состав, мас. % (на сухое вещество)					
		N	C	H	S	O	A
—	12.46	3.59	39.27	5.46	0.76	30.54	14.84
180	3.68	3.31	49.1	5.47	0.49	24.28	16.7
190	3.92	3.51	50.27	5.45	0.44	22.47	17.15
200	2.75	3.63	49.65	5.35	0.45	17.50	22.78
210	2.9	3.97	53.33	5.56	0.48	13.79	22.2

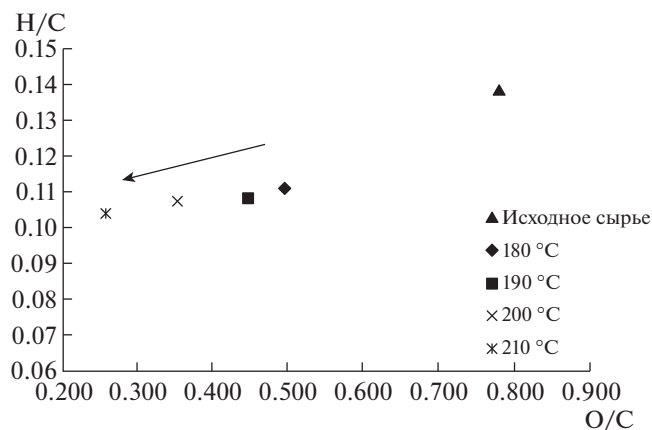


Рис. 2. Диаграмма Ван-Кревелена для исходного гранулированного органического удобрения и биоугля, полученного его гидротермальной карбонизацией при разных температурах.

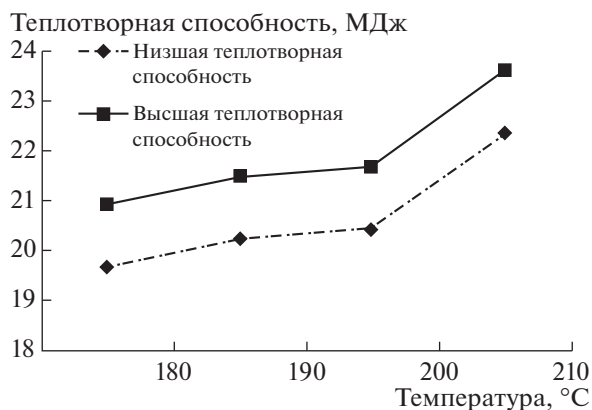


Рис. 3. Теплотворная способность биоугля, полученного гидротермальной карбонизацией: 1 – низшая, 2 – высшая.



Рис. 4. Влияние температуры гидротермальной карбонизации на выход летучих веществ.

Зольность биоугля возрастает по причине уменьшения органической части сырья, которая связана с увеличением температуры процесса гидротермальной карбонизации (с 16.7% при 180 °C до 22.2% при 210 °C). Изменения также наблюдались и в элементном составе полученного биоугля.

Доля углерода в исходном сырье составляла 39.27% (таблица). Гидротермальная карбонизация сырья при температуре 180 °C увеличила концентрацию углерода до 49.1%, а увеличение температуры до 210 °C позволило довести этот показатель до 53.33%, что на 25% больше концентрации углерода исходного материала.

Также наблюдалось уменьшение содержания кислорода в образце почти на 55%, что, вероятно, связано с удалением воды и изменением структуры сырья в процессе гидротермальной карбонизации.

На рис. 2 представлена диаграмма Ван-Кревелена для исходного сырья и биоугля, полученного гидротермальной карбонизацией при разных температурах. Исходному сырью соответствует верхняя точка с координатами (0.778; 0.139). Повышение температуры гидротермальной карбонизации приводило к снижению показателей H/C и O/C, а следовательно, к перемещению точек к области углей.

Низшая теплотворная способность исходного сырья составляла 15.69 МДж/кг, высшая – 16.93 МДж/кг. На рис. 3 показано, что гидротермальная карбонизация при 180 °C, как и следовало ожидать, привела к увеличению показателей теплотворной способности до 19.69 (низшей) и до 20.93 МДж/кг (высшей). Дальнейшее повышение температурной обработки сырья привело к увеличению углерода и уменьшению кислорода в образцах, что привело к увеличению теплотворной способности. Биоуголь, полученный гидротермальной карбонизацией при 210 °C, имеющий максимальное значение этого показателя для выбранных температурных режимов, обладал следующими теплотворными способностями: 22.36 МДж/кг (низшая) и 23.63 МДж/кг (высшая).

Также было установлено, что для исходного сырья выход летучих веществ составил 68.48%. Минимальные значения выхода летучих веществ среди всех температурных режимов были получены при гидротермальной карбонизации материала, проводимой при 200 °C, и привели к снижению этого показателя до 51.27%, что на 25% меньше начального значения. Зависимость температурного режима от выхода летучих веществ показана на рис. 4.

Таким образом, проведение гидротермальной карбонизации гранулированного органического

удобрения на основе птичьего помета ~200°C позволило получить биоуголь, отличающийся большим количеством углерода в составе в отличие от начального сырья, меньшим показателем выхода летучих веществ, а следовательно, намного большей теплотворной способностью, значение которой приближается к показателям бурых углей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Будрейко Е.Н.* Экология городов. Отходы производства и потребления. Эл. ресурс: <https://www.pogtal-slovo.ru/impressionism/41496.php>
2. *Knežević D.* Hydrothermal conversion biomass. MS Thesis University of Twente. Enschede, Netherlands. 2009. 159 p. doi 10.3990/1/9789036528719 10.3990/1/9789036528719
3. *Mani S., Sokhansanj S., Bi X., Turhollow A.* // *Appl. Eng. Agric.* 2006. V. 22(3). P. 421.
4. *Sokhansanj S., Fenton J.* Cost benefit of biomass supply and pre-processing. BIOCAP Canada Foundation. Ottawa, Canada. 2006. 33 p.
5. *Ramke H.G., Blöhse D., Lehmann H.J., Fettig J.* Hydrothermal Carbonization of Organic Waste. Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium. Cagliari, Sardinia, Italy. 2009. 16 p.