

УДК 91+502+55(474.3+438)

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОУГЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЯГКИМ ПИРОЛИЗОМ ТОРФА

© 2019 г. В. М. Зайченко<sup>1,\*</sup>, М. И. Князева<sup>2,\*\*\*\*</sup>, А. Ю. Крылова<sup>3,\*\*</sup>, К. О. Крысанова<sup>1,\*\*\*</sup>,  
А. Б. Куликов<sup>2,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), 125412 Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), 119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> ООО “Альтернативные технологии”, 111024 Москва, Россия

\*e-mail: zaitch@oivtran.ru

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

\*\*\*e-mail: kristinakrysanova@gmail.com

\*\*\*\*e-mail: knyazeva@ips.ac.ru

\*\*\*\*\*e-mail: akulikov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 07.12.2018 г.

После доработки 07.12.2018 г.

Принята к публикации 06.02.2019 г.

Изучено влияние методов мягкого пиролиза (гидротермальной карбонизации и торрефакции) на физико-химические свойства биоугля. Установлено, что биоуголь, полученный гидротермальной карбонизацией, отличается большой удельной поверхностью и экзотермическим эффектом при разложении, имеет более дисперсную структуру и меньшую зольность по сравнению с образцами, полученными торрефакцией.

Ключевые слова: биоуголь, физико-химические свойства, торф, мягкий пиролиз, гидротермальная карбонизация, торрефакция

DOI: 10.1134/S0023117719030125

Торф представляет собой органическую породу, которая образуется в результате скопления остатков болотных растений, подвергшихся разложению в условиях избыточной влажности и недостатка кислорода [1]. На торфяно-болотные земли в мире приходится более 4 млн км<sup>2</sup> или 3% площади земной суши [2]. По условиям образования торф делится на верховой, низинный и переходный.

Верховой торф образуется путем разложения олиготрофной растительности (пушица, сосна и т.д.) в результате воздействия атмосферных осадков. Из-за минимального содержания зольных элементов он не подходит в качестве удобрения. Чаще всего верховой торф используется в виде топлива. Однако калорийность такого топлива невелика вследствие высокого содержания влаги и кислорода.

Для повышения теплотворной способности топлива используют мягкий пиролиз: торрефакцию (термообработку сухого материала в анаэробных условиях при 250–350°C) и гидротермальную карбонизацию (термообработку мате-

риала в водной среде при 200–250°C). В обоих случаях образуется “биоуголь”, отличающийся более высокой калорийностью по сравнению с используемым сырьем [3, 4]. Однако способ получения биоугля может оказывать влияние на его физико-химические характеристики.

Цель настоящей работы – изучение влияния метода получения биоугля из верхового торфа на его физико-химические свойства.

Для исследования физико-химических свойств биоугля в качестве сырья использовали верховой торф месторождения Боровское Новгородской области с 34%-ной влажностью. Элементный состав торфа, мас. %: 1.42 азот; 52.09 углерод; 5.72 водород; 0.15 сера; 31 кислород. Выход летучих веществ 80%. Низшая теплотворная способность была равна 20.2 МДж/кг, а высшая – 21.5 МДж/кг.

Гидротермальную карбонизацию торфа проводили в воде, в субкритических условиях, в стальном аппарате периодического действия при температуре 210 и 230°C в течение 8 ч без доступа воздуха.

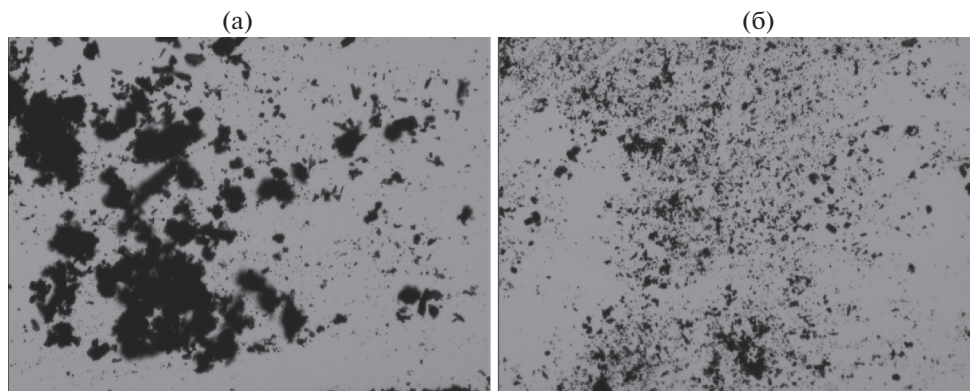


Рис. 1. Микрографии биоугля, полученного гидротермальной карбонизацией торфа при 210 (а) и 230°C (б).

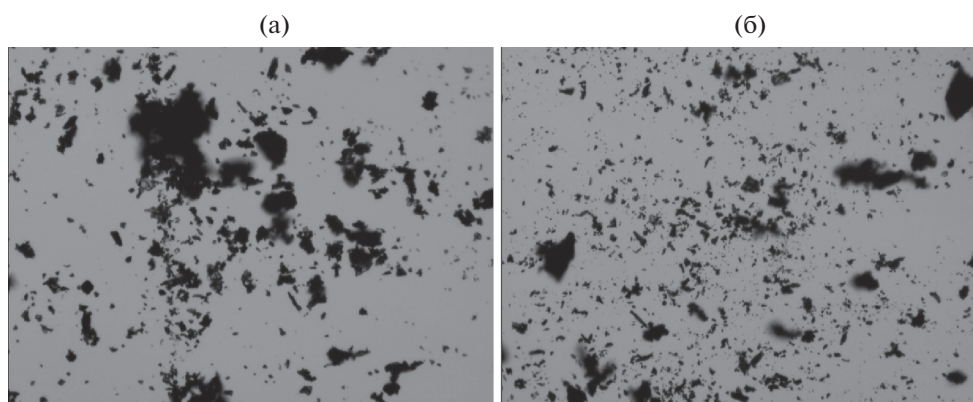


Рис. 2. Микрографии биоугля, полученного торрефакцией торфа при 250 (а) и 270°C (б).

Торрефакцию торфа проводили в стальном аппарате периодического действия при 250 и 270°C и атмосферном давлении без доступа воздуха в течение 2 ч.

Визуальное изучение текстуры исходного торфа и биоуглей было проведено методом микрографии с использованием микровизора “μVizo” (Ломо).

Термогравиметрический анализ проводили на приборе *TGA/DSC1* фирмы *Mettler Toledo*. Навески исследуемых образцов (20–26 мг) помещали в тигли из оксида алюминия объемом 70 мкл. Нагрев образцов осуществляли в среде аргона, пропуская его со скоростью 10 мл/мин. Программа нагрева: выдержка при 30°C в течение 15 мин; нагрев с 30 до 1000°C со скоростью 10°C/мин. Обработку результатов измерения проводили с помощью сервисной программы *STARe*, поставляемой в комплекте с прибором. Точность измерения составляла для определения температуры  $\pm 0.3^\circ\text{C}$ , а для определения массы – 0.1 мкг.

Флуоресцентный анализ проводили на приборе *ARL Perform'X* (*Thermo Fisher Scientific, New Wave*) методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА). Подготовку пробы осуществляли следующим образом: порошкообразные пробы прессовали в таблетки на подложке из борной кислоты и накрывали лавсановой пленкой, которую прижимали оправой в виде кольца к кювете.

Удельную поверхность материалов определяли методом БЭТ по адсорбции азота с использованием прибора *Sorbi-MS*.

Для оценки текстуры материалов были сделаны микрографии биоугля, полученного гидротермальной карбонизацией и торрефакцией (рис. 1 и 2). Можно видеть, что повышение температуры обработки торфа в обоих случаях приводит к более однородному материалу с более мелкими частицами. Особенно наглядно это проявляется для гидротермальной карбонизации: биоуголь, полученный этим способом при более высокой темпе-

Таблица 1. Характеристики текстуры образцов

Образец	Метод обработки	$S_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микропор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{ \AA}$
Исходный	—	1.9	0.004	—	13
ТТ-250	Торрефакция	1.7	—	0.0007	—
ТТ-270	”	0.14	—	0.001	—
КТ-210	Гидротермальная карбонизация	17.2	0.075	—	89
КТ-230	”	14.9	0.070	—	91

ратуре, является более дисперсным, его частицы в меньшей степени подвержены слипанию.

В табл. 1 представлены результаты исследования удельной поверхности и пористости образцов. Установлено, что удельная поверхность биоугля, полученного гидротермальной карбонизацией при 210°C в 9 раз превышает эту характеристику исходного торфа (с 1.9 и 17.2 м<sup>2</sup>/г соответственно). При торрефакции торфа при 270°C, напротив, наблюдается заметное снижение удельной поверхности (с 1.9 до 0.14 м<sup>2</sup>/г). При повышении температуры обработки биоугля в обоих случаях удельная поверхность материала снижается: в случае торрефакции более чем на

90% (с 1.7 до 0.14 м<sup>2</sup>/г), а при гидротермальной карбонизации – на 13% (с 17.2 до 14.9 м<sup>2</sup>/г). Следует отметить, что образцы, полученные методом гидротермальной карбонизации, обладают на порядок более высокой удельной поверхностью, что, по-видимому, связано с особенностью реакции: процесс протекает в присутствии водяного пара под давлением.

Для оценки массовых и тепловых потоков в процессе нагревания образцов был проведен термогравиметрический анализ. Установлено, что при нагревании исходного торфа в анаэробных условиях (рис. 3) разложение материала началось при 63°C. В интервале температур 63–170°C

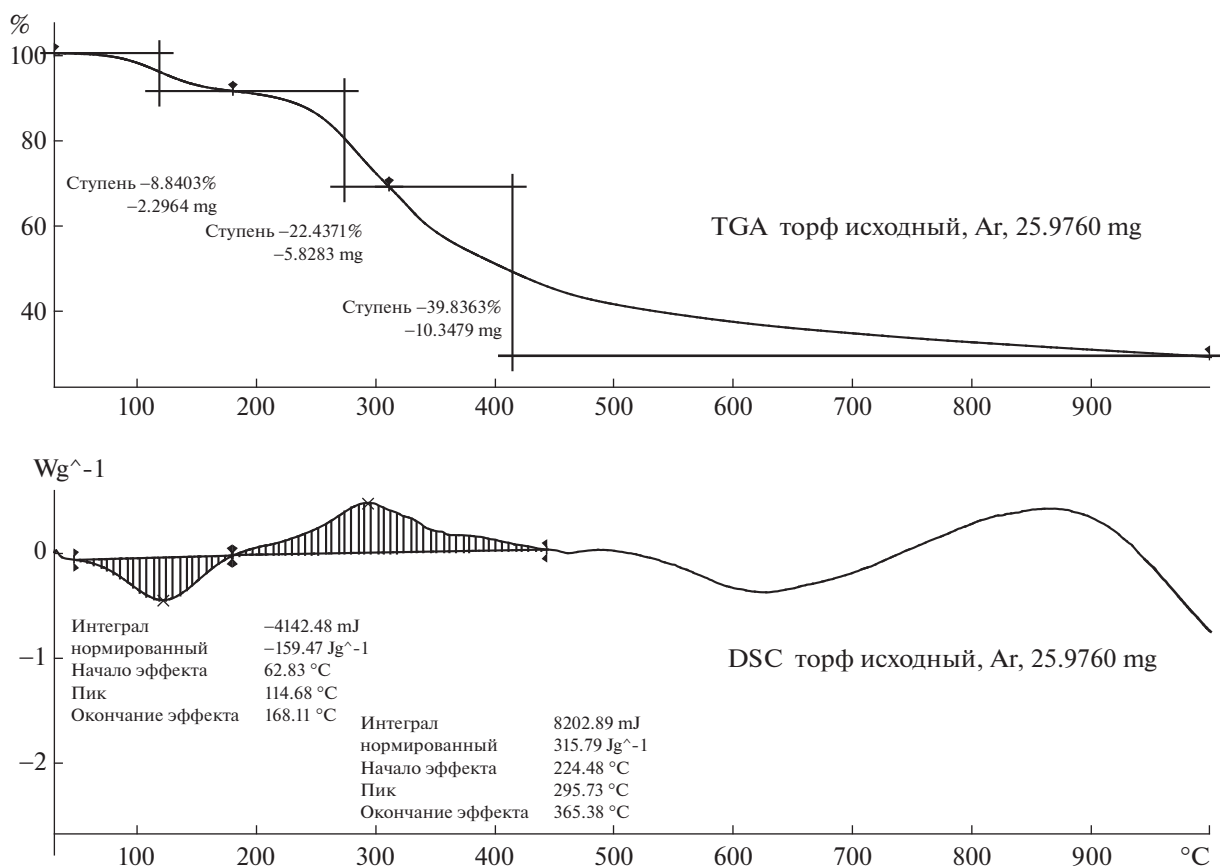


Рис. 3. Дериватограмма исходного торфа.

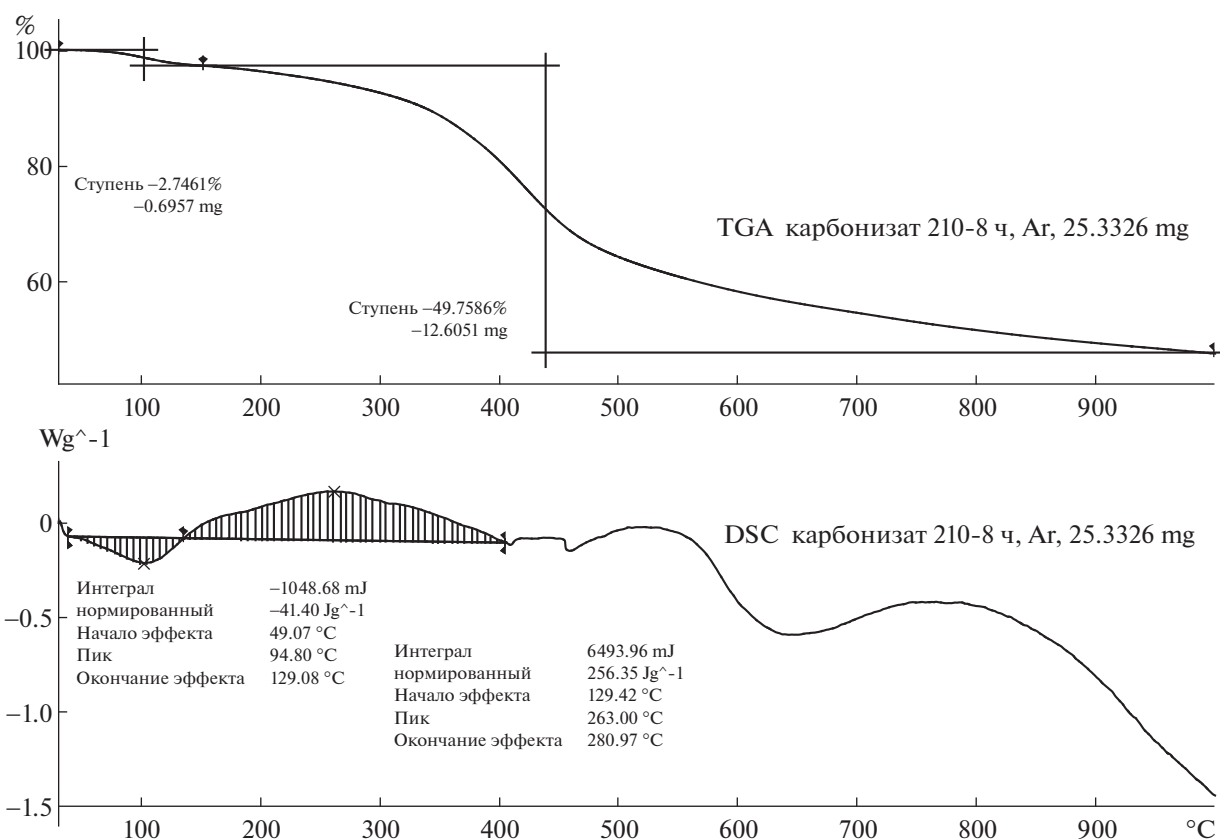


Рис. 4. Дериватограмма биоугля, полученного гидротермальной карбонизацией при 210°C.

потеря массы составила 8.8%. В этой области протекали эндотермические процессы (по-видимому, удаление воды) и поглощение тепла составило 160 Дж/г. Выше 225°C наблюдали постепенное снижение массы вещества – вначале более интенсивное, а затем более плавное. Согласно полученным данным, в области 225–365.4°C наблюдаются экзотермические процессы разложения исходного торфа, сопровождаемые заметным выделением теплоты (316 Дж/г). Согласно [5], в этой области, особенно в промежутке 280–330°C, происходит экзотермическое разложение полисахаридов или других термолабильных компонентов торфа, а также гуминовых кислот. В интервале температур 225–300°C потеря массы составила 22.4%, а выше 300°C – 39.9%, так что общая потеря массы, вызванная разложением гуминовых веществ, составила 62.3%.

При нагревании в анаэробных условиях биоугля, полученного гидротермальной карбонизацией при 210°C (рис. 4), разложение материала начиналось при 49°C. В интервале температур 49–129°C потеря массы составила 2.7%. Согласно полученным данным, в этой области протекали эндотермические процессы и поглощение тепла со-

ставляло 95 Дж/г, что, очевидно, связано с удалением воды. Выше 129°C наблюдали постепенное снижение массы вещества, обусловленное, по-видимому, разложением материала. Общая потеря массы, вызванная разложением биоугля, составила 49.6%. Разложение сопровождалось заметным выделением тепла (256 Дж/г). Экзотермическое разложение биоугля заканчивалось при 281°C.

При нагревании в анаэробных условиях биоугля, полученного гидротермальной карбонизацией при 230°C (рис. 5), разложение материала начиналось при 51°C. В интервале температур 51–124°C потеря массы составила 2.2%. Согласно полученным данным, в этой области протекали эндотермические процессы, поглощение тепла составило 34 Дж/г, что, по-видимому, обусловлено удалением воды. Выше 125°C наблюдали постепенное снижение массы вещества, связанное, судя по всему, с разложением материала. Общая потеря массы, вызванная разложением биоугля, составила 49.6%. Разложение сопровождалось заметным выделением тепла (339 Дж/г). Экзотермическое разложение биоугля заканчивалось при 380°C.

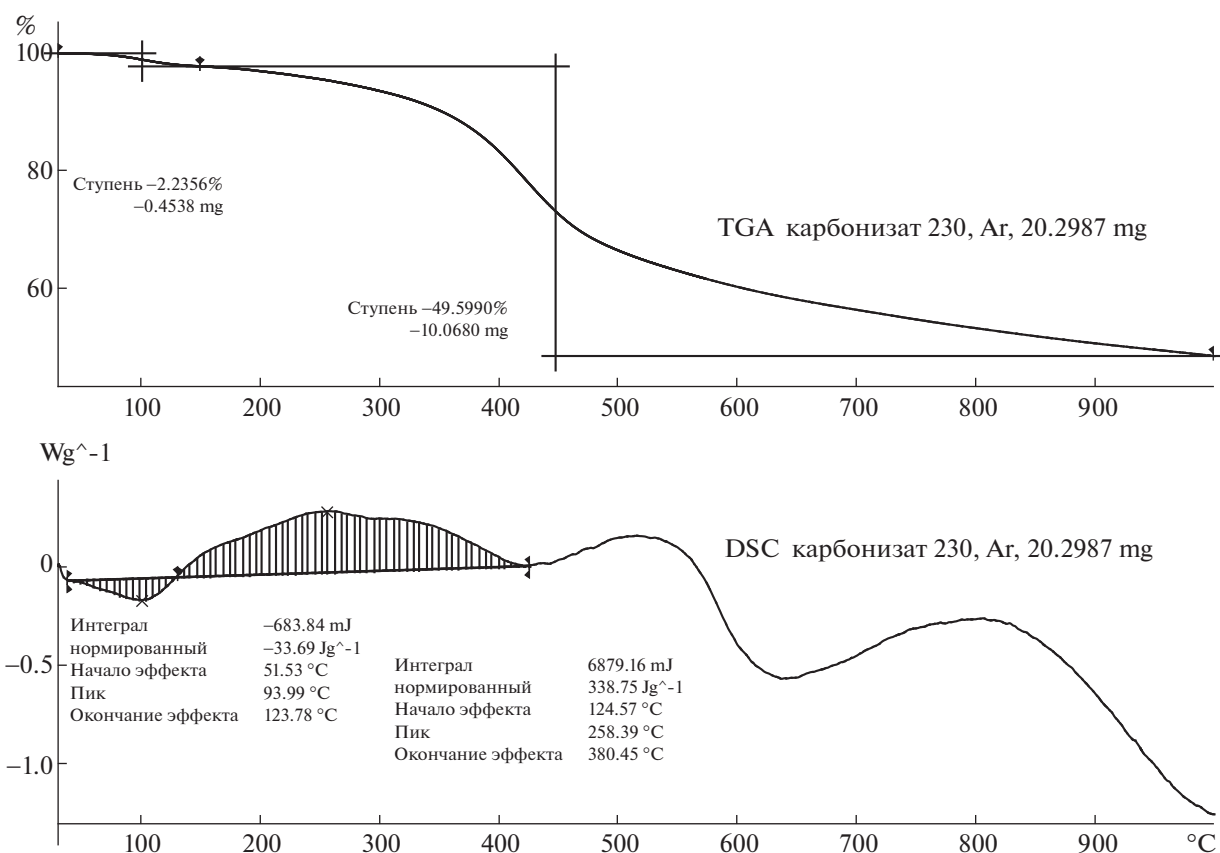


Рис. 5. Дериватограмма биоугля, полученного гидротермальной карбонизацией при 230°C.

При нагревании в анаэробных условиях биоугля, полученного торрефакцией при 250°C (рис. 6), разложение материала начиналось при 99°C. В интервале температур 99–141°C потеря массы составила 3.2%. Согласно полученным данным, в этой области протекали эндотермические процессы, связанные с удалением воды, и поглощение тепла составило 56 Дж/г. Выше 287°C наблюдали постепенное снижение массы вещества, связанное, по-видимому, с разложением материала. Общая потеря массы, вызванная разложением биоугля, составила 34.3%. Разложение сопровождалось заметным выделением тепла (274 Дж/г). Экзотермическое разложение биоугля заканчивалось при 344°C.

При нагревании в анаэробных условиях биоугля, полученного торрефакцией при 270°C (рис. 7), разложение материала начиналось при 52°C. В интервале температур 52–108°C потеря массы составила 3.3%. Согласно полученным данным, в этой области протекали эндотермические процессы, связанные с удалением воды, и поглощение тепла составило 52 Дж/г. Выше 314°C наблюдали постепенное снижение массы вещества,

связанное, по-видимому, с разложением материала. Общая потеря массы, вызванная разложением биоугля, составила 58%. Разложение сопровождалось заметным выделением тепла (289 Дж/г). Экзотермическое разложение биоугля заканчивалось при 362°C.

В табл. 2 приведены данные по сравнительному анализу разложения исходного торфа и биоугля на его основе, полученного разными методами. Согласно полученным данным, биоугли начинают терять воду при температуре на 10–20°C ниже, чем исходный торф. Возможно, это объясняется меньшей гидрофильностью материала углей, что подтверждает также более низкая величина эндоэффекта, заметного при нагревании биоуглей ниже 130°C.

Что касается экзотермического эффекта, наблюдающегося при разложении образцов выше 250°C, то образцы, обработанные при более низкой температуре (210°C для гидротермальной карбонизации и 250°C для торрефакции), разлагались с меньшим выделением тепла, чем аналогичные виды биоугля, полученные при более высокой температуре.

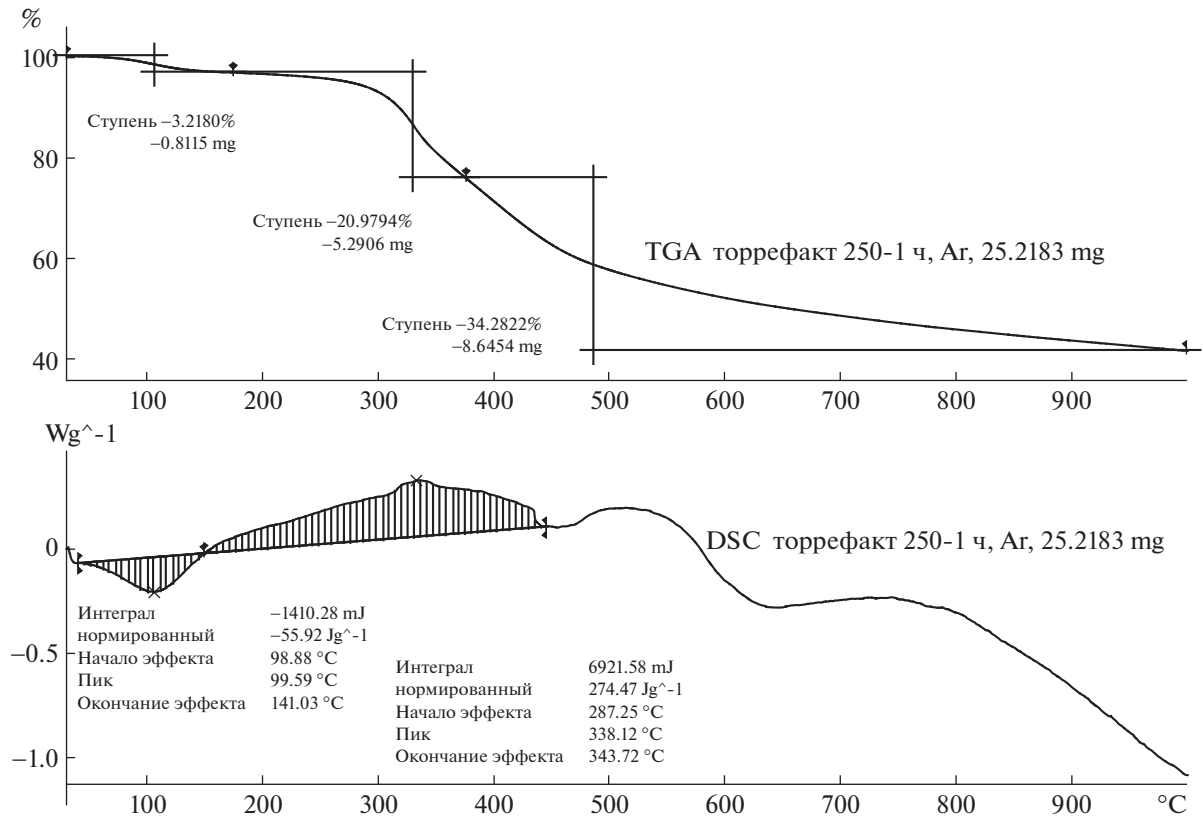


Рис. 6. Дериватограмма биоугля, полученного торрефакцией при 250°C.

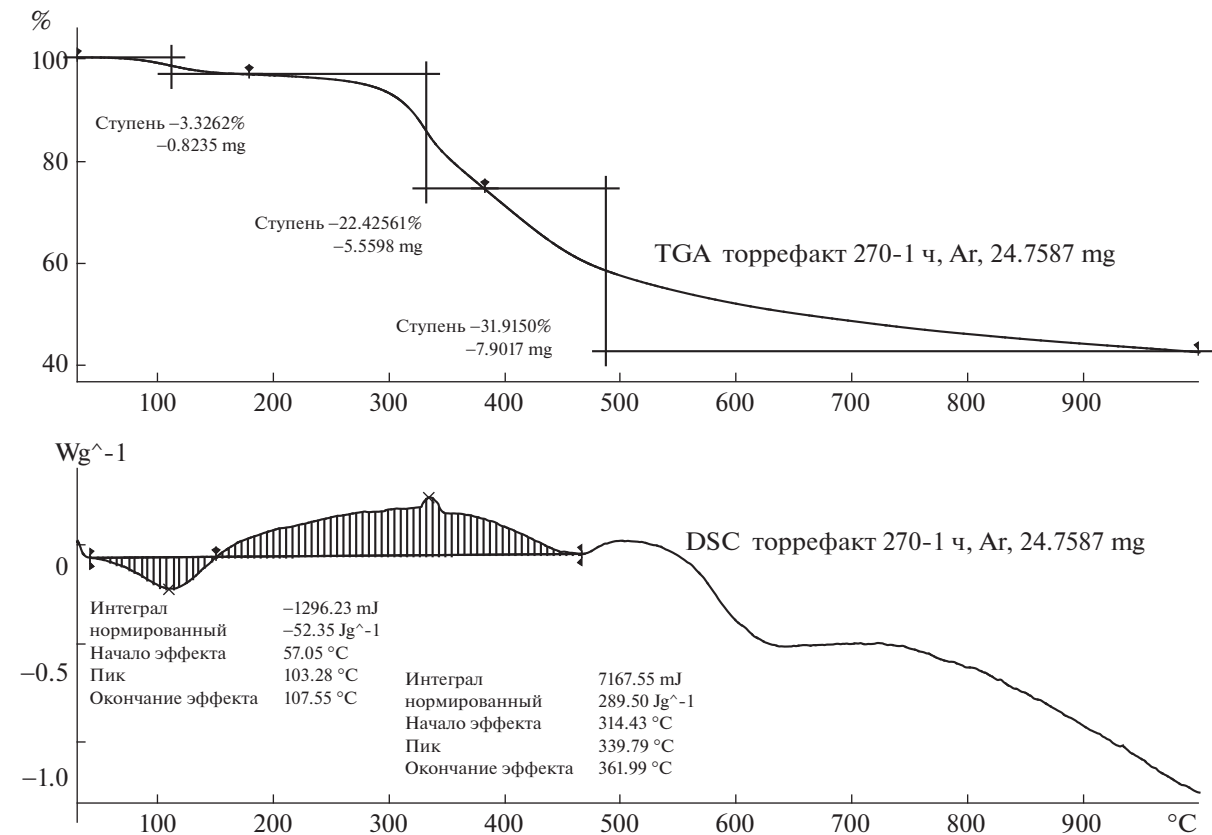


Рис. 7. Дериватограмма биоугля, полученного торрефакцией при 270°C.

**Таблица 2.** Сравнительный анализ разложения торфа и биоугля на его основе

№	Обработка	T, °C	Начало разложения, °C	Потеря массы, %	Термический эффект, Дж/г	
					ниже 130°C	выше 250°C
1	Исходный	–	63	71.1	–160	+316
2	Карбонизация	210	49	52.5	–95	+256
3	Карбонизация	230	51	51.8	–34	+339
4	Торрефакция	250	99	58.4	–56	+274
5	Торрефакция	270	57	57.7	–52	+289

Таким образом, обработка исходного торфа методами мягкого пиролиза значительно меняет физические свойства биоугля. Согласно микрографии, повышение температуры обработки торфа приводит к более однородному материалу с более мелкими частицами. Особой дисперсностью отличается образец, полученный методом гидротермальной карбонизации при 230°C.

При повышении температуры обработки торфа удельная поверхность материала уменьшается как в случае использования гидротермальной карбонизации, так и в случае торрефакции. Однако при более высокой температуре гидротермальной карбонизации удельная поверхность значительно развивается, возрастая с 2 до 15 м<sup>2</sup>/г, в противоположность, использование торрефакции приводит к снижению поверхности материала.

Методом дериватографии было установлено, что биоугли начинают терять воду при температуре на 10–20°C ниже, чем исходный торф. Они также обладают более низкой величиной эндоэффекта, наблюдающегося при нагревании биоуглей ниже 130°C и связанного с удалением воды. Кроме того, установлено, что образцы, обработанные при более низкой температуре, разлагаются с меньшим выделением тепла, чем аналогичные виды биоугля, полученные при более высокой температуре. Максимальным экзотермическим эффектом обладал образец, получен-

ный методом гидротермальной карбонизации при 230°C (+339 Дж/г).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-08-01393а.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л.* Химия твердых горючих ископаемых. Харьков: Изд-во. Харьковского ун-та, 1960. 371 с
2. World Energy Council. World Energy Resources: 2013 Survey, Ch. 6. Peat. Интернет-ресурс: [worldenergy.org](http://worldenergy.org)
3. *Крысанова К.О., Зайченко В.М., Сычев Г.А., Крылова А.Ю.* // ХТТ. 2018. № 6. С. 30. DOI: 10.1134/S0023117718060075 [Solid Fuel Chemistry, 2018, vol. 52, no. 6, p. 370. DOI: 10.3103/S036152191806006X]
4. *Крысанова К.О., Зайченко В.М., Сычев Г.А., Крылова А.Ю.* // ХТТ. 2018. № 2. С. 14. DOI: 10.7868/S0023117718020032 <https://doi.org/> [Solid Fuel Chemistry, 2018, vol. 52, no. 2, p. 70. DOI: 10.3103/S0361521918020143]
5. *Klavins M., Asone L., Tjutrins J., Silamikele I., Purmalis O.* Differential thermal analysis of peat and peat humic acids in relations to their origin. In Mires and Peat. Ed. M. Kļaviņš. Riga: University of Latvia Press, 2010. 216 p.