

УДК 91+502+55(474.3+438)

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОРФА

© 2021 г. К. О. Крысанова^{1,*}, А. Ю. Крылова^{2,**}, В. М. Зайченко^{2,***}

¹ ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), 119991 Москва, Россия

² ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), 125412 Москва, Россия

*e-mail: kristinakrysanova@gmail.com

**e-mail: aykrylova@yandex.ru

***e-mail: zaitch@oivtran.ru

Поступила в редакцию 20.05.2020 г.

После доработки 28.08.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Изучено влияние условий проведения процесса гидротермальной карбонизации (температуры, длительности процесса, присутствия катализатора (лимонной кислоты), соотношение сырье/вода) на свойства гидрочара, полученного из торфа. Установлены следующие закономерности: с увеличением температуры и времени реакции массовый и энергетический выход гидрочара снижается. Повышение температуры реакции со 170 до 230°C способствовала возрастанию теплотворной способности (высшая – с 23.86 до 26.8 МДж/кг, низшая с 22.26 до 25.02 МДж/кг). Увеличение времени реакции с 1 до 6 ч также повлекло за собой увеличение теплотворных способностей (высшая – с 22.72 до 24.61 МДж/кг, низшая с 24.61 до 23.20 МДж/кг). Добавление катализатора увеличивало на 6% высшую и на 6.2% низшую теплотворную способность гидрочара.

Ключевые слова: биоуголь, торф, мягкий пиролиз, гидротермальная карбонизация, гидрочар

DOI: 10.31857/S002311772102002X

ВВЕДЕНИЕ

Торф – горючее полезное ископаемое растительного происхождения, предшественник генетического ряда углей. Образуется в результате естественного отмирания и неполного распада болотных растений под воздействием биохимических процессов в условиях повышенной влажности и недостатка кислорода.

Однако несмотря на обширные запасы торфа на территории РФ (около 176 млрд т) и ежегодный прирост запасов, составляющий 252 млн, его доля в топливном балансе едва превышает 0.1%, что связано со снижением спроса со стороны энергетических предприятий. По данным Росстата, с 1995 по 2016 г. добыча торфа сократилась с 13.5 млн до 1.2 млн т в год [1].

С целью стимулировать ТЭЦ к переходу с менее экологичных и более дорогостоящих угля и дизеля на торф, правительство в 2014 г. поручило Минэнерго разработать меры поддержки отрасли, а в 2016 г. внесли изменения в Федеральный закон в части реализации мер поддержки производства электрической энергии с использованием торфа в качестве топлива.

С экологической точки зрения – разработка торфяников благотворно влияет не только на снижение пожароопасности торфяных полей и в летний период, но и на уменьшение парникового эффекта.

Болота поглощают углекислый газ существенно эффективнее, чем лесные массивы. Но в то же время они выделяют метан, от 4 до 16 г на 1 м² болота в летний сезон, а парниковый эффект метана, как известно, в 5–10 раз выше, чем углекислого газа. Осушение и разработка торфяных месторождений предотвращают поступление метана в атмосферу, а при искусственном заболачивании выработанного торфяника связывается в 3–4 раза большее количество углекислого газа, чем в естественном болотном массиве [2].

Применение торфа в топливных целях обусловлено относительно высокой теплотой сгорания и низкой зольностью этого сырья. Так, калорийность кускового торфа составляет 2900–3400 ккал/кг, торфяных брикетов 4000–5000 ккал/кг, что превышает калорийность дров (2500–3000 ккал/кг) и сопоставимо с углями низкого качества (средняя теплота сгорания углей, потребляемых на тепловых электростанциях России, составляет

4000 ккал/кг) [3]. Кроме того, торф содержит меньшее количество серы и вредных примесей, и его сжигание не столь сильно вредит экологии как сжигание угля. Основным недостатком торфа – высокая влажность, затрудняющая его использование в необработанном виде [4].

Одним из способов повышения теплотехнических свойств торфа является гидротермальная карбонизация (ГТК). ГТК – это современный экологичный способ обработки углеродсодержащего сырья, в том числе отходов сельскохозяйственной и лесозаготовительной промышленности, торфа, осадков сточных вод и т.д., направленный на достижение растительным сырьем теплотехнических показателей, сравнимых с бурыми углями [5]. Процесс протекает при температурах от 180 до 280°C в аэробных условиях и в присутствии докритической жидкой воды [6]. Одним из основных преимуществ процесса ГТК является возможность переработки биомассы с высокой влажностью, в том числе осадков сточных вод и отходов животноводства [7]. Углеподобный продукт, получаемый в результате процесса, называется гидрочар. Основные химические реакции, протекающие в процессе ГТК, направлены в первую очередь на деоксигенацию исходного материала, а также извлечение связанной воды, что безусловно благотворно влияет на топливные характеристики полученного гидрочара [8].

Цель работы – изучение возможности улучшения теплотехнических характеристик торфяного энергетического топлива путем его облагораживания методом гидротермальной карбонизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В разделе представлены результаты исследования влияния условий проведения процесса гидротермальной карбонизации (температуры, длительности процесса, присутствие катализатора (лимонной кислоты), соотношение сырье/вода на свойства гидрочара, полученного из торфа. В качестве образца для исследования был взят верховой торф из г. Ярославля, Россия. Элементный анализ показал, что исследуемый торф имеет следующий состав: С 46.59%, Н 6.27%, N 0.29%, О 26.28%, S 2.85%, зольность 17.72%. Теплотворные способности сырья составляют 20.84 МДж/кг высшая, и 19.42 МДж/кг низшая.

Основной задачей исследования являлось определение параметра процесса, оказывающего наибольшее влияние на качество полученного материала.

Гидротермальная карбонизация проводилась при четырех температурах: 170, 190, 210 и 230°C. Для проведения опыта 15 г сырья смешивали с водой в необходимом соотношении (от 1/3 до

1/6 сырье к воде). Сырье в стеклянной колбе помещали в реактор. Реактор нагревали до требуемой температуры и выдерживали в течение 1–6 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры. Полученную суспензию разделяли на фильтровальную бумагу на твердый остаток и жидкость. Для этого фильтровальную бумагу с размером пор 3–5 мкм складывали и помещали в стеклянную воронку, далее суспензию выливали на фильтровальную бумагу. Фильтрация осуществлялась без применения дополнительных устройств. Твердый остаток сушили при 20°C до постоянной массы.

Для изучения влияния применения катализатора на характеристики полученного биоугля использовали водный раствор лимонной кислоты, рН которого составлял 3.5. Лимонная кислота является относительно безопасным и доступным веществом и, согласно литературным источникам, ранее использовалась в качестве катализатора для исследований процесса гидротермальной карбонизации [9, 10].

Для определения влажности и зольности сырья и гидрочара был использован термоанализатор *SDTQ 600*, позволяющий проводить синхронный термический анализ, который включает термогравиметрический и дифференциальный термогравиметрический анализ, а также дифференциальную сканирующую калориметрию.

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

Кислород (О, мас.%) был посчитан из материального баланса:

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

где С, Н, N, S, А – содержание углерода, водорода, азота, серы и золы в пересчете на сухое вещество.

Теплотворные способности материала были рассчитаны на основе элементного состава из уравнения Менделеева [11]:

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

$$НТС = 0.339[C] + 1.256[H] + 0.109[S] - 0.109[O] - 0.0252[9H + W], \quad (3)$$

где ВТС, НТС – высшая и низшая теплотворная способность, кДж/кг.

Массовый выход M_b определяет процентное содержание сырья, остающегося в гидрочаре, и рассчитывается как отношение массы карбонизованного продукта (m_c) к массе сырой биомассы (m_6):

$$M_b = m_c / m_6. \quad (4)$$

Энергетический выход \mathcal{E}_c указывает, какой процент калорийности исходного сырья остается

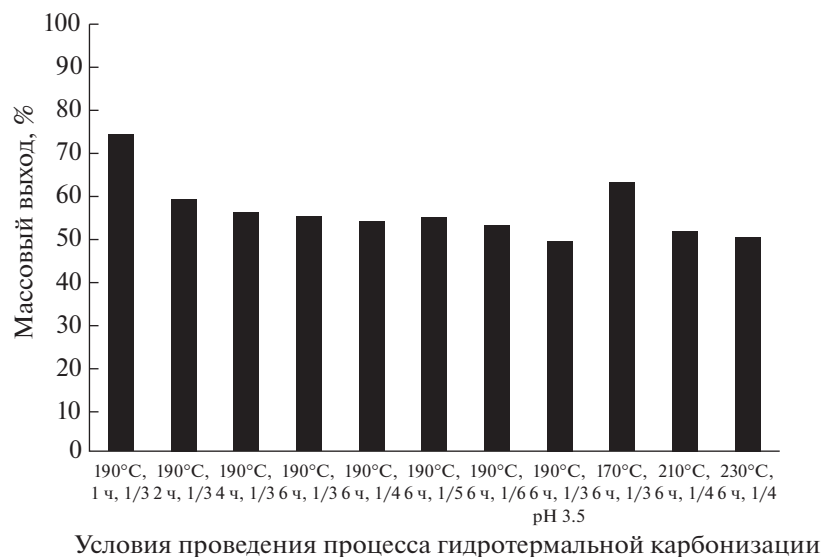


Рис. 1. Массовый выход полученного гидрочара в зависимости от различных условий проведения процесса.

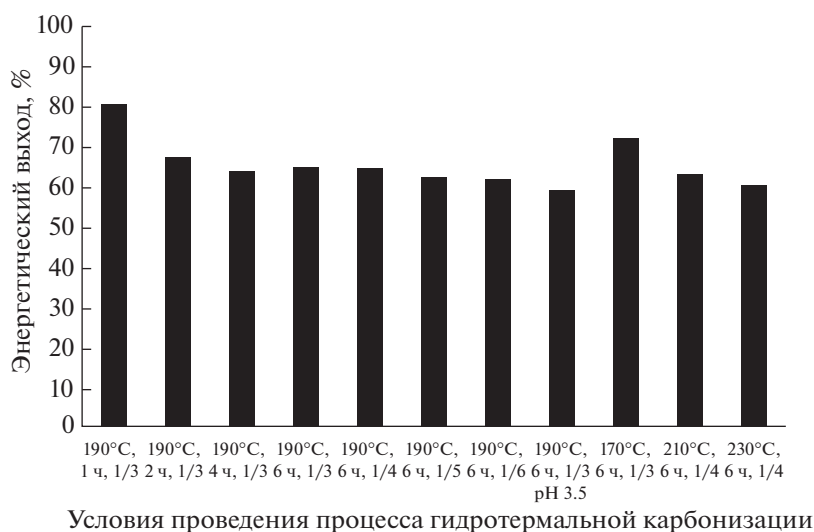


Рис. 2. Энергетический выход полученного гидрочара в зависимости от различных условий проведения процесса.

в твердом остатке. Показатель рассчитывается следующим образом:

$$\mathcal{E}_e = M_v(\text{ВТС}_r/\text{ВТС}_c), \quad (5)$$

где ВТС_r и ВТС_c – высшие теплотворные способности гидрочара и сырья.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Массовый и энергетический выходы. Влияние четырех различных рабочих параметров на массовый и энергетический выход полученного гидрочара: время реакции, температура реакции, присутствие катализатора, а также отношение сы-

рье/вода показаны на рис. 1 и 2. Как и ожидалось, массовый выход гидрочара уменьшался с увеличением времени реакции и повышением температуры. Наибольшее влияние на массовый выход гидрочара оказывало время реакции (рис. 1): разница между образцами, полученными через 1 и 6 ч, составляла 35%. Наименьший массовый выход наблюдали при самых жестких условиях протекания реакции (230°C, 6 ч). Он составлял всего 52.8%.

Снижение массового выхода с увеличением длительности и повышением температуры карбонизации объясняется химическими реакциями, протекающими в течение процесса. Основные из

Таблица 1. Элементный состав гидрочара

Условия проведения процесса ГТК				Элементный анализ, мас. %					
T, °C	время реакции, ч	соотношение сырье к воде	pH среды	C	H	S	O	N	A
190	1	1/3	7.5	51.32	6.28	0.30	23.69	2.97	15.56
190	2	1/3	7.5	52.51	6.46	0.24	20.34	3.07	17.08
190	3	1/3	7.5	54.65	5.88	0.23	19.72	2.98	16.68
190	4	1/3	7.5	54.83	6.30	0.23	17.50	2.95	18.59
190	6	1/4	7.5	55.26	6.49	0.31	14.55	3.12	19.27
190	6	1/5	7.5	55.40	5.71	0.21	16.75	2.66	19.38
190	6	1/6	7.5	54.08	6.14	0.28	17.23	3.01	19.07
170	6	1/3	7.5	52.54	6.51	0.30	19.66	2.74	17.29
210	6	1/3	7.5	55.96	6.40	0.26	14.44	3.17	19.66
230	6	1/3	7.5	56.25	5.86	0.23	12.06	3.20	22.16
190	6	1/3	3.5	56.1	6.11	0.25	17.12	3.06	17.27

них: гидролиз, дегидратация, декарбоксилирование, ароматизация и полимеризация. Гидролиз, протекающий на первом этапе процесса, оказывает наибольшее влияние на массовый выход продукта, поскольку непосредственно влияет на степень деполимеризации компонентов в сырье [12]. Известно, что степень гидролиза полисахаридов увеличивается с возрастанием температуры и времени реакции, что приводит к уменьшению массового выхода гидрочара с ужесточением условий протекания процесса. Добавление катализатора в виде лимонной кислоты негативно сказалось на выходе продукта.

Энергетический выход так же, как и массовый снижается с увеличением длительности и температуры реакции. Наименьшим энергетическим выходом (58.4%) характеризуется образец, полученный при температуре 190°C с добавлением лимонного катализатора (рис. 2). Этот эффект, как и в случае массового выхода, объясняется высокой степенью деполимеризации структурных компонентов сырья, в частности, гемицеллюлоз и целлюлозы. Наибольший энергетический выход наблюдается у образцов, полученных при самой низкой температуре 170°C (72%), а также при малой длительности процесса (1 ч) при 190°C (80.7%). С повышением температуры со 170 до 230°C массовый выход снижался на 26%, а энергетический на 20%.

Изменение соотношения сырья и воды оказывает незначительное влияние как на массовый, так и на энергетический выходы.

Элементный анализ и теплотворные способности гидрочара. Элементный состав торфа и полученного гидрочара представлен в табл. 1. Данные свидетельствуют о значительной деоксигенации полученных образцов. Эффект достигается за

счет реакций дегидратации и декарбоксилирования, способствующих снижению содержания кислорода и зольности в образцах [13].

Гидротермальная обработка торфа при относительно низкой температуре (170°C) увеличила концентрацию углерода в гидрочаре на 12% в сравнении с исходным торфом, т.е. до 52.54% (табл. 1). Повышение температуры обработки до 230°C позволило увеличить долю углерода до 56.25%, что на 20% больше, чем в исходном сырье. Снижение содержания кислорода в образце достигало почти 55%.

При увеличении времени реакции с 1 до 6 ч содержание углерода в гидрочаре увеличивается с 51.32 до 55.26%, а содержание кислорода уменьшается с 23.69 до 17.6% (табл. 1).

Первой стадией процесса ГТК является гидролиз гемицеллюлоз и целлюлозы до олигомеров и мономеров [12], а следовательно, добавление кислот или оснований может влиять на выход и состав образующихся продуктов, поскольку катализирует процесс гидролиза. Установлено, что добавление лимонной кислоты в качестве катализатора увеличивает содержание углерода с 54.83 до 56.1% (табл. 1). Согласно [14], добавление катализатора влияет не только на элементный состав полученного гидрочара, но и на скорость протекания процесса.

Также было исследовано влияние отношения пропорций сырья к воде на свойства гидрочара (табл. 1). Образец, полученный при соотношении 1/5, обладает наибольшими содержанием углерода (55.4%). Наименьшее количество углерода и –54.08% наблюдается у образца, полученного при соотношении 1/6. Наиболее деоксигенированным является образец, полученный при соот-

Таблица 2. Теплотворные способности гидрочара

Условия проведения процесса ГТК				Теплотворная способность, МДж/кг	
T, °C	время реакции, ч	соотношение сырье к воде	pH среды	высшая	низшая
190	1	1/3	7.5	22.72	21.17
190	2	1/3	7.5	23.72	22.13
190	4	1/3	7.5	23.79	22.46
190	6	1/3	7.5	24.61	23.20
190	6	1/4	7.5	24.99	23.39
190	6	1/5	7.5	23.74	22.31
190	6	1/6	7.5	24.69	22.67
170	6	1/3	7.5	23.86	22.26
210	6	1/3	7.5	25.46	24.48
230	6	1/3	7.5	26.80	25.02
190	6	1/3	3.5	26.06	24.73

ношении 1/4 с содержанием кислорода 14.55%, что на 45% меньше, чем у исходного сырья.

При гидротермальной карбонизации, в отличие от других термических методов переработки сырья, минеральные компоненты, содержащиеся в материале, вымываются водой. Подобный эффект был описан в [15] и обусловлен разрушением гемицеллюлоз и целлюлозы, в которых присутствует наибольшее количество минеральных составляющих материала. В условиях гидротермальной карбонизации происходит деполимеризация структурных компонентов, что приводит к образованию пористых структур в материале [16]. Эти пористые структуры способствуют выщелачиванию металлов, которые ранее удерживались/связывались в сшитой матричной структуре биомассы [17].

Одновременно в процессе ГТК помимо выщелачивания минеральной составляющей также наблюдается и ее концентрация, связанная с деструкцией органической части материала. Поэтому точно спрогнозировать зольность полученного гидрочара достаточно проблематично.

Наименьшее количество минеральных веществ наблюдается в образце, полученном при 190°C и времени 1 ч – 15.56%, что на 13% меньше, чем у исходного торфа (табл. 1). При увеличении длительности и повышении температуры реакции зольность возрастает.

Значения теплотворных способностей полученного гидрочара представлены в табл. 2. Показано, что образцы, обладающие наибольшим количеством углерода и наименьшим кислорода в своем составе, имели наибольшие теплотворные способности. Самые высокие значения (НТС 24.73 МДж/кг, ВТС 26.06 МДж/кг) наблюдаются у образца, полученного при температуре 230°C и времени выдержки 6 ч (табл. 2).

Во время протекания гидротермальной карбонизации целлюлоза и гемицеллюлоза обладают наименьшей стабильностью, в отличие от лигнина, который имеет наибольшую теплотворную способность среди упомянутых выше материалов. После разрушения целлюлозы и гемицеллюлоз в процессе ГТК большая часть лигнина остается, тем самым увеличивая теплотворную способность полученного гидрочара.

Кроме того, деградация гемицеллюлоз и целлюлозы приводит к образованию большого количества мономеров, имеющих более высокие значения теплотворных способностей, например, фурфуроли 5-гидроксилметилфурфурол [18]. Эти интермедиаты, осаждаясь в пористой структуре гидрочара, увеличивают энергетический выход и теплотворную способность получаемого материала [19]. Механизм протекания реакции описан в литературе [17].

Диаграмма Ван Кревелена. Диаграмма Ван Кревелена демонстрирует соотношение кислорода, водорода и углерода в материале. Изменение атомных отношений О/С и Н/С указывает на степень деоксигинации биомассы путем декарбоксилирования, дегидратации или деметанирования. Снижение отношения О/С главным образом связано с дегидратацией и декарбоксилированием, а отношение Н/С соотносится с дегидратацией и повышенной степенью ароматизации [20]. Материалы с низким отношением О/С и Н/С могут избежать потерь энергии при сгорании, поэтому чем ближе образец к нулю на диаграмме Ван Кревелена, тем лучше его топливные свойства и тем ближе они к свойствам антрацита. Как показано на рис. 3, снижение атомных отношений О/С и Н/С иллюстрирует важные позитивные изменения теплотворных качеств гидрочара при дегидратации и декарбоксилировании. Таким образом, основными реакциями, влияющими

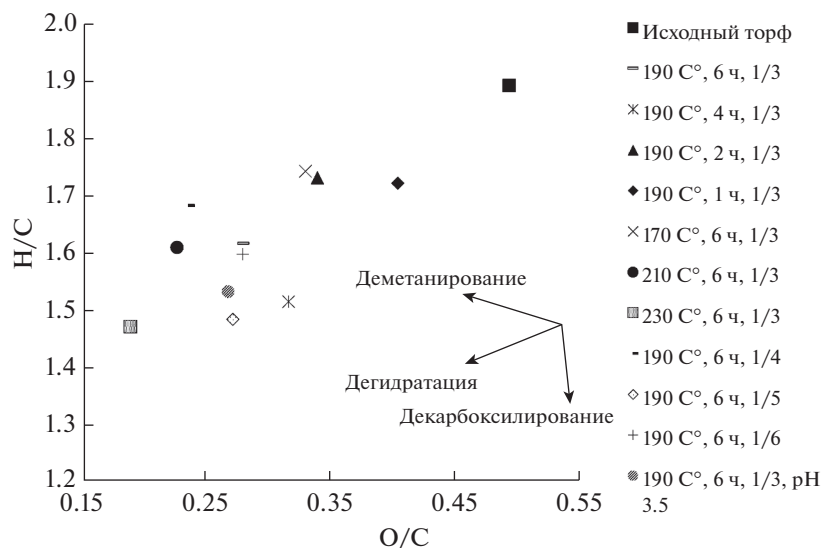


Рис. 3. Диаграмма Ван Кревелена для исходного торфа и полученного гидроcharа.

ми на энергетические свойства гидроcharа, являются декарбоксилирование и дегидратация, но не деметанирование. Похоже зависимости наблюдаются в [21]. Согласно данным, приведенным на рис. 3, увеличение жесткости протекания реакции способствует улучшению топливных характеристик материала. Образец, полученный при 230°C и длительности выдержки 6 ч, имеет наилучшие теплофизические свойства по сравнению с остальными, поскольку находится ближе к началу координат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермальная карбонизация – это современный метод обработки различных видов биомассы для производства биоугля с высокими теплотехническими свойствами, близкими к свойствам ископаемого угля. Время реакции и температура существенно влияют на образующийся материал.

Согласно полученным данным, наиболее важным параметром, влияющим на процесс, является температура. Были выявлены следующие зависимости: с увеличением температуры и времени реакции массовый и энергетический выход гидроcharа снижается. Теплотворная способность материала, напротив, возрастает с ужесточением условий протекания процесса.

Добавление катализатора значительно влияет на свойства гидроcharа, снижая оптимальную температуру реакции: материал, полученный при 190°C с применением катализатора, имел близкие теплотворные характеристики с гидроcharом, полученным при 230°C в отсутствие катализатора.

При проведении гидротермальной карбонизации торфа наблюдалось выщелачивание мине-

ральных составляющих материала в воду. Наименьшей зольностью обладали образцы, полученные при низкой температуре и небольшой длительности процесса.

На основании результатов проведенного исследования можно утверждать, что гидротермальная карбонизация улучшает теплотехнические характеристики исходного материала и в дальнейшем может рассматриваться как перспективный способ получения энергии из лигноцеллюлозной биомассы, являющейся местным топливно-энергетическим ресурсом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00862 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эл. ссылка: <https://iz.ru/681794/arsenii-pogolian/torf-priravnaiut-k-alternativnoi-energetike>
2. Язев В.А., Ермолович М.Н. Государственное стимулирование развития торфяной отрасли. Рекомендации парламентских слушаний. М.: Издание Государственной Думы. 2011. 96 с.
3. Эл. ссылка: <https://riss.ru/analytics/2474/>
4. Тимофеева С.С., Мингалеева Г.Р. // Изв. ТПУ. 2014. Т. 325. № 4. С. 46.
5. Панов В.В., Мисников О.С. // Тр. Инсторфа. 2018. 11 (64). С. 3.
6. Reza M. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. Ph.D. thesis. 2013.
7. Wilk M., Magdziarz A. // Energy. 2017. V. 140. Part 1. P. 1292.
8. Zhai Y., Peng C., Xu B., Wang T., Li C., Zeng G., Zhu Y. // Energy. 2017. V. 127. P. 167.

9. Escala M., Zumbühl T., Koller C., Junge R., Krebs R. // *Energ. fuel.* 2012. V. 27. № 1. P. 454.
10. Faradilla R.F., Lucia L., Hakovirta M. // *Nanomaterials.* 2020. V. 10 (6). P. 1049.
11. Бесков. С.Д. Техно-химические расчеты. М.: Высш. школа, 1962. 466 с.
12. Funke A., Ziegler F. // *Biofuel. Bioprod. Bior.* 2010. V. 4. P. 4160.
13. Smith A., Singh S., Ross A. // *Fuel.* 2016. V. 169. P. 135.
14. Wang L., Chang Y., Li A. // *Renew.Sustenerg. rev.* 2019. V. 108. P. 423.
15. Barta-Rajnai E., Babinszki B., Sebestyén Z., István C.S., May Z., Jakab E. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2018. V. 135. P. 32.
16. Kambo H., Dutta A. // *Energ. Convers. Manage.* 2015. V. 105. P. 746.
17. Reza M., Lynam J., Helal U.C., Coronella M. // *Bio-mass. Bioenerg.* 2013. V. 49. P. 86.
18. Demirbas A. // *Prog. Energ. Combust. Sci.* 2005. V. 31. № 2. P. 171.
19. Titirici M.M., Antonietti M. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. 103.
20. Liu H., Yingquan C., Haiping Y., Gentili F., Söderlind U., Wang X., Zhang W., Chen H. // *Fuel.* 2019. V. 249. P. 441.
21. Yao Z., Ma X. // *Bioresour. Technol.* 2019. V. 282. P. 28.