

УДК 91+502+55(474.3+438)

ГАЗИФИКАЦИЯ БИОУГЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КАРБОНИЗАЦИЕЙ ТОРФА

© 2022 г. М. В. Куликова^{1,*}, К. О. Крысанова^{1,**}, А. Ю. Крылова^{1,***}, А. Б. Куликов^{1,****},
П. К. Муравский^{1,*****}, А. Н. Салиев^{2,*****}, В. Б. Ильин^{2,*****},
А. А. Савостьянов^{2,*****}, Р. Е. Яковенко^{2,*****}

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

² ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»
(ЮРГПУ (НПИ)), 346428 Новочеркасск, Россия

*e-mail: m_kulikova@ips.ac.ru

**e-mail: kristinakrysanova@gmail.com

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

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

*****e-mail: muravsky@ips.ac.ru

*****e-mail: saliev.aleksei@yandex.ru

*****e-mail: ilyin07@gmail.com

*****e-mail: and1982.82@mail.ru

*****e-mail: jakovenko39@gmail.com

Поступила в редакцию 10.12.2021 г.

После доработки 26.01.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Изучено влияние теплофизических характеристик биоуглей, полученных гидротермальной карбонизацией торфа на выход и состав генераторного газа в процессе его паровоздушной газификации. Установлено, что увеличение температуры гидротермальной обработки торфа способствует не только росту выхода газа, но и повышению его качественных характеристик, а именно теплотворных способностей. Длительная обработка сырья (50 ч) торфа при гидротермальной карбонизации приводила к слишком глубокой деоксигенации сырья и отрицательно сказывалась на качестве полученного генераторного газа.

Ключевые слова: торф, гидротермальная карбонизация, биоуголь, паровоздушная газификация

DOI: 10.31857/S0023117722040053

В настоящее время в России основным видом топлива для производства тепловой и электрической энергии является уголь, доля которого в общем энергобалансе страны достигает 70% [1]. Однако угольные ТЭС представляют собой крупные источники выбросов в атмосферу парниковых газов, в частности углекислого. Одним из способов улучшения экологической ситуации в области энергетики можно рассматривать использование CO₂-нейтрального энергетического топлива, например торфа.

Торф относится к возобновляемым энергетическим ресурсам большого масштаба: ежегодно в мире образуется несколько миллиардов тонн торфа [2]. По запасам торфа Россия занимает первое место в мире, обладая почти 200 млрд т [3]. Использование торфа для решения проблем энергетики имеет огромное значение.

В качестве одного из перспективных направлений его применения можно рассматривать газификацию – процесс, направленный на производство горючих газов различного состава и назначения. По сравнению с прямым сжиганием газификация позволяет получать чистое газообразное топливо с более высокими показателями качества, которое можно использовать как в паровых котлах, так и в камерах сгорания газотурбинных установок. Будучи, как и уголь, твердым энергетическим топливом, торф обладает рядом преимуществ: он дешевле (тонна хорошего угля стоит вдвое больше, чем тонна торфа), чище (например, в каменном угле содержится 1–3% серы, а в торфе она практически отсутствует), золу, образующуюся после сжигания торфа, проще и безопаснее утилизировать, чем угольный шлак.

В середине прошлого века в нашей стране торф был довольно широко вовлечен в энергетику

ческие процессы, как за счет его прямого сжигания, так и производстве энергетических газов [4, 5]. С развитием нефтегазовой отрасли все предприятия, генерирующие энергию, были переведены на жидкое и газообразное топливо и газификацию торфа перестали использовать [6].

В настоящее время вновь возник интерес к газификации торфа как одному из методов распределенной энергетики, предполагающего вовлечение местного сырья для производства тепла и электроэнергии. Однако развитие этого способа наталкивается на ряд экономических причин, одна из которых — довольно низкая теплотворная способность торфа (в среднем 12–17 МДж/кг), близкая к показателю бурого угля. Низкое качество торфа как энергетического топлива связано в основном с высоким содержанием в нем кислорода (до 30% и выше) [7].

Известным способом деоксигенирования биомассы считается гидротермальная карбонизация (ГТК), или “холодное обугливание”. Гидротермальная карбонизация — процесс получения биоугля при температуре 180–220°C и давлении до 25 атм в присутствии воды без доступа воздуха [8]. При ГТК практически весь углерод сырья остается в целевом продукте и образуется минимальное количество углеродсодержащих газов (в основном двуокиси углерода или метана), процесс имеет почти 100%-ную углеродную эффективность.

Гидротермальная карбонизация используется для “облагораживания” всех видов биомассы, используемой в качестве энергетического топлива. ГТК позволяет повысить теплотворную способность материала и понизить его гигроскопичность, что оказывает благотворное влияние на качество топлива, его хранение и транспортировку. Термически обработанная биомасса обладает большей теплотворной способностью, что при его газификации позволяет изменить состав генераторных газов и повысить их калорийность.

Цель настоящей работы — изучение особенности паровоздушной газификации биоугля, полученного гидротермальной карбонизацией торфа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья был использован комплексный верховой торф месторождения Боровское Новгородской области. Тип торфа — сфагновый. Степень разложения 23%. Ботанический состав торфа (%) — это сфагнум балтийский 45, сфагнум бурый 35, сфагнум магелланский 10, пушица 10.

Гидротермальную карбонизацию торфа проводили в стальном автоклаве объемом 500 мл при 190–220°C. В аппарат помещали 20 г торфа и 80 г дистиллированной воды, после чего смесь нагревали до требуемой температуры и выдерживали в изотермическом режиме в течение 10–50 ч. Далее реактор охлаждали до комнатной температуры. В результате реакции образовывалась вод-

но-биоугольная суспензия. Биоуголь отделяли от воды фильтрацией и сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния. Полученный биоуголь представлял собой мелкодисперсный порошок темно-коричневого цвета.

Для оценки ГТК использовали следующие показатели: массовый выход (%) — отношение количества биоугля (г) к количеству использованного сырья (г); углеродный выход (“углеродная эффективность”, %) — отношение количества углерода, содержащегося в полученном биоугле (г), к количеству углерода в использованном сырье (г); энергетический выход (%) — отношение теплотворной способности полученного биоугля (МДж/кг) к теплотворной способности использованного сырья (МДж/кг).

Укрупненную партию биоугля готовили в стальном аппарате объемом 10 л. В аппарат помещали 1 кг торфа и 4 л деминерализованной воды, после чего смесь нагревали до необходимой температуры и выдерживали в изотермическом режиме в течение 10 ч. Далее реактор охлаждали до комнатной температуры. Биоуголь отделяли от воды фильтрацией и сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния.

Газификацию биоугля проводили в газогенераторе обращенного типа с прямоточной подачей углеродного сырья и газифицирующих агентов, схема которого представлена на рис. 1. Из бункера 29 шнеком 33 в газогенератор 34 дозировали порошок биоугля. В качестве газифицирующих агентов применяли паровоздушную смесь, которую готовили с помощью расходомеров 15, 16.

Газификацию осуществляли при давлении 0.1 МПа; температура 850–900°C; расход биоугля — 65 г/ч, пара — 35 и 70 г/ч, коэффициент избытка воздуха 0.3.

Анализ газообразных продуктов газификации проводили на хроматографе “Кристалл 5000” (Хроматэк, Россия), оснащенный детектором по теплопроводности и двумя колонками *Haysep R* и *NaX* (молекулярные сита). Первая колонка для определения углеводородов C_1 – C_2 и CO_2 (газ-носитель — гелий, 15 мл/мин), вторая — для анализа CO , H_2 и N_2 (газ-носитель — аргон, 15 мл/мин). Режим температурно-программируемый со скоростью нагрева 8°C/мин.

Для определения влажности и зольности торфа и полученного из него биоугля был применен термоанализатор *SDTQ600*, позволяющий проводить синхронный термический анализ, включающий термогравиметрический и дифференциальный термогравиметрический анализы, а также дифференциальную сканирующую калориметрию.

Элементный анализ торфа и полученного из него биоугля проводили на элементном анализаторе *Vario MICRO Cube*, предназначенном для одновременного определения элементов C, H, N и S в образцах. По данным элементного анализа

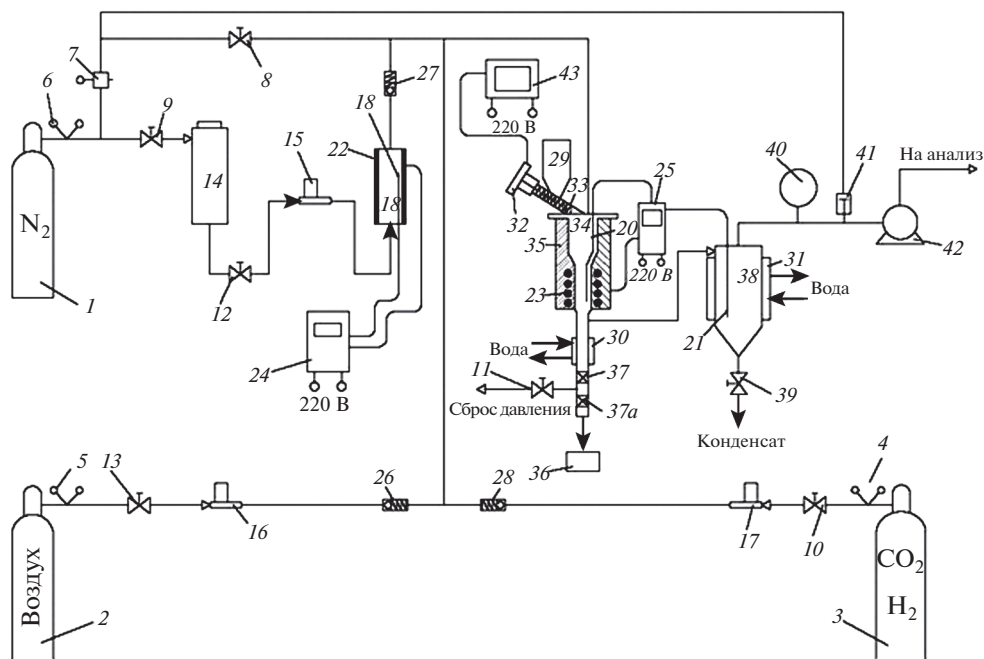


Рис. 1. Схема установки газификации биомассы. 1–3 – газовые баллоны; 4–6 – редукторы; 7, 41 – регуляторы давления; 8–13, 39 – запорные вентили; 14 – бак для воды; 15–17 – расходомеры; 18 – испаритель; 19–21 – термопары; 22, 23 – нагревательные элементы; 24, 25 – регуляторы температуры; 26–28 – обратные клапаны; 29 – бункер загрузки биомассы; 30, 31 – холодильники; 32 – редуктор; 33 – шнековое загрузочное устройство; 34 – газогенератор; 35 – изоляция; 36 – бункер золы; 37, 37а – краны; 38 – сепаратор-холодильник; 40 – манометр; 42 – газовый счетчик; 43 – блок управления.

определяли теплотворную способность материала, используя формулу Менделеева.

Теплотворную способность генераторных газов определяли исходя из их состава, по формуле:

$$Q = 0.01(Q_{\text{CO}}x_{\text{CO}} + Q_{\text{H}_2}x_{\text{H}_2} + Q_{\text{CH}_4}x_{\text{CH}_4}),$$

где Q_{CO} , Q_{H_2} и Q_{CH_4} – теплота сгорания CO (12640 кДж/м³), H₂ (10790 кДж/м³) и CH₄ (35880 кДж/м³) соответственно; x_{CO} , x_{H_2} , x_{CH_4} – мольная доля (%) в генераторном газе CO, H₂, CH₄ соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения биоугля торф подвергали гидротермальной обработке при 190–220°C в течение 10 ч. Массовый выход биоугля, полученный при 190°C, достигал 72% (табл. 1). Углеродная эффективность процесса (доля углерода, оставшегося в твердом материале – биоугле) была довольно высокой и составила 87%. При этом выход летучих веществ заметно (на 10%) снизился по сравнению с аналогичным показателем торфа. Биоуголь содержал на 12% меньше кислорода и на 10% больше углерода, в результате чего его калорийность повысилась на 4 МДж/кг и энергетический выход составил 87%. Неожиданно также возросла зольность биоугля, несмотря на то, что материал 10 ч пребывал в горячей воде. Наблюда-

емый эффект можно объяснить наличием в минеральной части торфа трудно растворимых или практически не растворимых в воде соединений и частичной потерей массы материала при его гидротермальной обработке.

Повышение температуры гидротермальной карбонизации до 220°C привело к некоторому снижению массового выхода биоугля до 68% (табл. 1), однако углеродная эффективность процесса при этом практически не изменилась вследствие увеличения доли углерода в биоугле). Выход летучих веществ снизился еще на 10% и составил 50%. Биоуголь, полученный при 220°C, содержал на 14% меньше кислорода и на 10% больше углерода, чем исходный торф, в результате чего его калорийность повысилась (высшая до 27 МДж/кг, а низшая до 25 МДж/кг). Повышение температуры гидротермальной обработки способствовало некоторому снижению (на 30%) зольности биоугля, что можно объяснить частичным растворением в воде соединений минеральной части торфа.

Увеличение длительности гидротермальной обработки торфа при 190°C в 5 раз приводило к заметной массовой потере сырья: выход биоугля составил всего 57%, т.е. был более чем на 20% ниже (табл. 1). Однако углеродный выход при этом изменился мало вследствие заметного возрастания в материале доли углерода (до 71%) и резкого

Таблица 1. Влияние условий гидротермальной карбонизации торфа на выход биоугля и его теплотехнические характеристики

Материал	Условие ГТК		Выход, %			Зольность, %	Выход летучих веществ, %	Элементный состав, %					Теплотворная способность, МДж/кг	
	T, °C	время, ч	массовый	углеродный	энергетический			C	H	N	S	O	высшая	низшая
Торф	—	—	—	—	—	3.88	69.5	51.79	5.91	0.93	Сл.	37.49	20.89	19.55
Биоуголь	190	10	72.5	86.7	86.8	6.78	58.2	62.00	5.31	0.93	Сл.	24.98	24.96	23.76
	220	10	68.4	87.5	86.8	4.72	49.6	65.74	5.51	1.25	Сл.	22.78	26.72	25.47
	190	50	57.3	81.6	78.7	8.94	48.2	71.18	5.55	1.4	0.27	12.66	29.75	28.49

падения содержания кислорода (практически вдвое). Несмотря на то что энергетический выход несколько снизился (с 87 до 79%), теплотворная способность материала возросла (высшая до 30 МДж/кг, а низшая до 28 МДж/кг). Следует отметить, что зольность биоугля увеличилась до 9%, что на 24% выше зольности биоугля, полученного при более коротком времени обработки при той же температуре. Наблюдаемый эффект можно объяснить большей потерей массы материала при его более длительной обработке.

Диаграмма Ван-Кревелена для исходного торфа и полученных биоуглей представлена на рис. 2. Можно видеть, что с точки зрения изменения отношений Н/С и О/С наибольшая эффективность гидротермальной карбонизации торфа достигается при более низкой температуре и более длительном времени обработки. При этом значение Н/С для всех изученных биоуглей превышает значение О/С. Такой характер диаграммы позволяет сделать вывод, что извлечение кислорода из материала происходит в основном за счет его удаления вместе с углеродом (за счет образования углеродсодержащих газов СО и СО₂), а не с водородом (за счет образования воды) [9].

С целью изучения особенностей газификации биоугля были приготовлены укрупненные партии максимально деоксигенированного торфа, теп-

лотехнические показатели которых соответствовали показателям лабораторных образцов.

Паровоздушную газификацию биоугля проводили при 850–900°С (табл. 2). Наименьшей теплотворной способностью обладал газ, полученный газификацией биоуголя, который был карбонизирован в более мягких условиях (190°С/50 ч). При 850°С был получен генераторный газ с выходом 2.6 м³/кг и теплотворной способностью 3484 кДж/м³. Теплотворная способность была близка к показателям газа, получаемого паровоздушной газификацией торфа, составляющей 3500–4000 кДж/м³ [1]. Однако при паровоздушной газификации торфа отношение Н₂/СО обычно не превышает единицы. В случае использования биоугля этот показатель был равен 2.3, т.е. по своему химическому составу такой газ пригоден для использования в качестве сырья при получении метанола и жидких углеводородов по реакции Фишера-Тропша. В сравнении с другими биоуглями он содержал меньшее количество СО, что может быть объяснено высокой степенью декарбоксилирования материала в процессе гидротермальной карбонизации, которая привела к глубокой деоксигинации [10]. Количество кислорода в составе биоугля, полученного при 190°С/50 ч, было вдвое

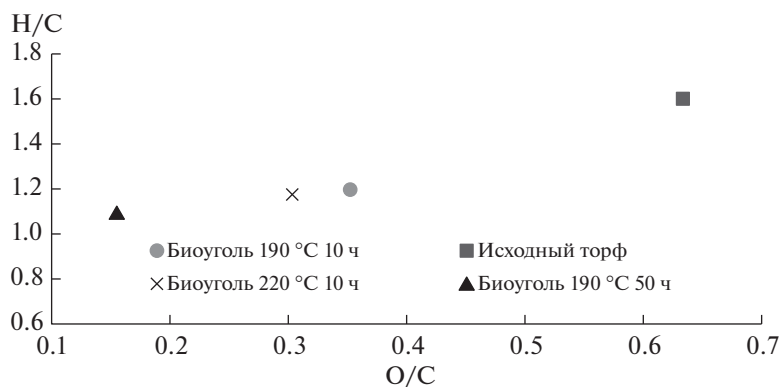


Рис. 2. Диграмма Ван-Кревелена для торфа и биоуглей, полученных гидротермальной карбонизацией.

Таблица 2. Влияние условий паровоздушной газификации биоугля на состав генераторного газа и его теплотехнические характеристики

Условие ГТК		Условие газификации					Выход газа, м ³ /кг	Состав генераторного газа, %					Н ₂ /СО	Теплотворная способность, кДж/м ³
Т, °С	время, ч	Т, °С	время, мин	расход				СО	Н ₂	N ₂	СН ₄	СО ₂		
				био-уголь, г/ч	воздух, л/ч	вода, г/ч								
190	10	850	75	65	110	35	2.2	12.3	17.2	45.9	2.4	22.1	1.4	4275
		900	90	65	110	70	2.1	10.7	24.9	37.9	2.6	23.9	2.3	4951
190	50	850	75	54	119	35	2.6	7.2	16.7	48.4	2.2	25.6	2.3	3484
220	10	850	125	65	118	38	2.7	8.7	20.7	41.3	4.3	25.0	2.4	4820
		850	125	65	118	76	2.8	11.4	23.2	38.8	2.6	23.9	2.0	4863

меньше, чем у биоугля, полученного при той же температуре, но меньшем времени обработки.

Повышение температуры газификации биоугля, полученного при 190°С/10 ч, с 850 до 900°С, а также расхода воды в системе способствовало увеличению доли горючих газов (общая концентрация СО и Н₂ выросла с 29 до 36%), что привело к возрастанию теплотворной способности газа до почти 5000 кДж/м³. Отношение Н₂/СО при этом оставалось практически неизменным. Биоуголь, полученный в более жестких условиях (220°С/10 ч), при 850°С позволял получать генераторный газ с несколько большим выходом 2.8 м³/кг (табл. 2). В этом случае забалластированный генераторный газ содержал меньше азота (38%) и гораздо больше горючих примесей (общая доля СО и Н₂ составляла 37%), что обуславливало его более высокую теплотворную способность (4820 кДж/м³). Отношение Н₂/СО в газе превышало величины 2.4. Увеличение подачи воды в зону газификации этого биоугля благоприятно повлияло на течение процесса: увеличился выход газа (до 2.8 м³/кг), возросла доля горючих примесей (до 47.5%, включая метан), отношение Н₂/СО составило 2.5, как следствие, теплотворная способность газа увеличилась до 4863 кДж/м³.

Таким образом, при изучении паровоздушной газификации биоуглей, полученных методом гидротермальной карбонизации при различных условиях, было установлено, что длительная обработка сырья (50 ч) приводила к значительному увеличению углерода в материале. Однако полученный генераторный газ был сильно забалластирован и обладал низкими значениями теплотворной способности. Увеличение температуры гидротермальной обработки торфа позволяло не только увеличить выход газа, но и улучшить его теплотворную способность.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках реализации национального проекта “Наука и университеты” при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-03-2021-016/4 в лаборатории “Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами” и в рамках Госзадания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеева С.С., Мингалева Г.Р. // Изв. ТПУ. Сер. Техника и технологии в энергетике. 2014. Т. 325. № 4. С. 46.
2. Афанасьев А.Е., Инишева Л.И., Ковалев Н.Г., Константинов В.К., Лисс О.Л., Малик Л.К., Маслов Б.С., Маслов С.Г., Мукина Л.Р., Оспенникова Л.А., Панов В.В., Поздняков А.И., Шаманов В.А. Концепция охраны и рационального использования торфяных болот России. Под ред. Инишевой Л.И. Томск: ЦНТИ, 2005. 97 с.
3. Лаптев А.Г., Лаптедутьче Н.К., Сергеева Е.С. // Тр. Академэнерго. 2007. № 4. С. 28.
4. Богданов Н.Н., Ворона Д.А., Глинкер И.С. Газификация фрезерного торфа. М.—Л.: Госэнергиздат, 1959. 120 с.
5. Коллеров Л.К. Газомоторные установки. М.—Л.: МАЗГИШ, 1951. 240 с.
6. Никифоров В.А. Разработка торфяных месторождений и механическая переработка торфа. Минск: Высш. шк., 1968. 331 с.
7. Штин С.М. Гидромеханизированная добыча торфа и производство торфяной продукции энергетического назначения. Под ред. Ялтанца И.М. М.: Изд-во “Горная книга”, 2012. 360 с.
8. Крылова А.Ю., Зайченко В.М. // ХТТ. 2018. № 2. С. 1. [Solid Fuel Chemistry, 2018. № 2. P. 1. <https://doi.org/10.3103/S0361521918020076> <https://doi.org/10.7868/S002311771802007X>
9. He S., Giannis A., Wang J-Y. // Energy. 2013. V. 111. P. 257.
10. Wei Y., Hui W., Meng Z., Jiayu Z., Jie Z., Shengji W. // Bioresource Technol. 2016. V. 205.