

УДК 620.953

ВЛИЯНИЕ МЕЖСТРУКТУРНЫХ СВЯЗЕЙ В БИОМАССЕ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОУГЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДАМИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ И ТОРРЕФИКАЦИИ

© 2023 г. К. О. Крысанова^{1,*}, А. Ю. Крылова^{1,**}, Я. Д. Пудова^{1,***}, В. М. Зайченко^{1,****}

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

*e-mail: kristinakrysanova@gmail.com

**e-mail: aykrylova@yandex.ru

***e-mail: pudova.y.d@mail.ru

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

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 04.10.2022 г.

Принята к публикации 05.10.2022 г.

Изучено влияние температуры гидротермальной карбонизации и торрефикации на свойства биоугля, полученного из биомасс (торф и опил), а также модельных смесей из структурных компонентов (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин), приготовленных в процентном соотношении, соответствующем их количеству в реальной биомассе. Установлено, что для обоих процессов с повышением температуры снижается выход биоугля, возрастают степень деоксигенации, количество углерода в биоугле и его теплотворные способности. Проведено сравнение биоуглей из биомасс и модельных смесей. Сделано предположение об экранирующем действии лигнина при термической обработке, снижающего степень деградации структурных компонентов биомасс.

Ключевые слова: *биоуголь, опил, торф, гидротермальная карбонизация, торрефикация*

DOI: 10.31857/S0023117723040059, EDN: OMJXRM

ВВЕДЕНИЕ

Переход от ископаемого топлива к низкоуглеродным аналогам играет важную роль в сохранении экологической стабильности планеты, поскольку выбросы CO₂, связанные с энергетикой, составляют две трети всех парниковых газов [1]. Предполагается, что доля возобновляемой энергии в общем объеме поставок первичной энергии вырастет с 14% в 2015 г. до 63% в 2050 г. [2] и позволит существенно снизить рост антропогенной нагрузки на окружающую среду. Особый интерес в этой связи вызывает биомасса (прежде всего, разнообразные отходы), представляющая собой CO₂-нейтральное энергетическое топливо. Сжигание таких топлив не оказывает влияние на общий углеродный баланс в атмосфере. Преимуществом биомассы также является ее широкая доступность: ежегодный прирост биомассы в России составляет 14–15 млрд т, что эквивалентно примерно 8 млрд. т условного топлива [3].

Международное энергетическое агентство прогнозирует, что в 2018–2023 гг. биоэнергетика будет самым быстрорастущей областью возобновляемой энергетики и, по оценкам экспертов, уже к 2050 г.

биомасса сможет обеспечить 3000 ТВт ч электроэнергии и снизить ежегодные выбросы CO₂ на 1.3 млрд т в год [2].

Богатый углеродом твердый остаток, получаемый из биомассы термохимической конверсией, называется биоуголь. В отличие от исходной биомассы биоуголь характеризуется большей энергетической плотностью и гидрофобностью, что делает его пригодным к транспортировке и хранению без использования специальных условий. К термохимическим методам можно отнести пиролиз (медленный, быстрый и низкотемпературный – “торрефикацию”), а также гидротермальную карбонизацию (ГТК) [4]. Эти процессы различаются диапазоном температур, скоростью нагрева, временем проведения реакции [5]. Характеризуются разным выходом биоугля, а также разным содержанием и выходом углерода [6]. Наибольший интерес с экономической точки зрения представляют собой низкотемпературные методы – торрефикация и ГТК: процессы, позволяющие получить наибольший выход биоугля [7].

Торрефикация, или “сухая обжарка”, протекает при 200–300°C в инертной среде при атмо-

сферном давлении [8]. Наиболее важным параметром процесса является температура. При 200–275°C наблюдаются относительно небольшие изменения биомассы: выделение воды и низкомолекулярных летучих соединений, а также частичное разложение гемицеллюлозы (одного из трех структурных компонентов биомассы) [9]. Два других компонента (целлюлоза и лигнин) в этой области остаются практически неизменными. Гемицеллюлоза полностью разлагается при 275–300°C. Полученные при этом летучие вещества можно разделить на неконденсируемые (H_2 , CO , CO_2 , CH_4) и конденсируемые (вода, толуол, бензол, низкомолекулярные карбоновые кислоты, спирты, альдегиды и кетоны) [10]. Известно, что с повышением температуры торрефикации и длительности обработки выход биоугля снижается, а выход летучих, напротив, возрастает [1]. К недостаткам процесса можно отнести необходимость предварительной сушки биомассы до влажности 10–15%. Биоуголь, получаемый методом торрефикации, обычно называют торрефикат.

Гидротермальная карбонизация также протекает в инертной атмосфере, но в более мягких температурных условиях, чем торрефикация (180–230°C). Однако ГТК оказывает более глубокое воздействие на структурные компоненты биомассы, чем торрефикация, поскольку протекает в субкритических условиях, т.е. в присутствии жидкой воды, что объясняет наличие в реакторе давления 15–25 атм [11]. В отличие от торрефикации процесс ГТК не чувствителен к влажности сырья: в этом случае можно использовать биомассу с влажностью до 80%. Выход биоугля из одного и того же вида биомассы при гидротермальной карбонизации ниже, чем при торрефикации, даже при условии использования более мягкого температурного режима. Это связано в основном с тем, что при ГТК гемицеллюлозы и целлюлоза подвергаются не столько термической деструкции, сколько частичному или полному гидролизу, приводящему к образованию большого количества водорастворимых и газообразных соединений [12]. Биоуголь, получаемый методом гидротермальной карбонизации, формируется с участием водорастворимых продуктов и по составу заметно отличается от торрефиката. Такой биоуголь обычно называют карбонизат.

В настоящее время в литературе довольно много сведений по каждому из этих процессов, но в основном они касаются влияния параметров реакции на теплофизические характеристики полученных биоуглей [13, 14]. Лишь относительно небольшое количество исследований посвящено изучению особенностей превращения структурных компонентов растительной биомассы (целлюлозе, гемицеллюлозам, лигнину) [15]. Например, известно [16], что в растительной биомассе

эти компоненты химически связаны друг с другом, обеспечивая жесткость растительного каркаса и питание растений. Работы, посвященные оценке влияния этих связей на характеристики биоуглей, полученных низкотемпературными пиролизическими методами (торрефикацией и ГТК), практически не проводились.

Цель настоящей работы – сравнение влияния ГТК и торрефикации на структурные компоненты, присутствующие в природной растительной биомассе, а также на структурные компоненты, являющиеся частью их модельной смеси. Исследование позволило оценить наличие аддитивного эффекта преобразования структурных элементов в этих процессах и взаимного влияния этих структур друг на друга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве биомассы использовали низинный торф и опил лиственных пород. Сырье было поставлено из центрального региона России. Торф характеризовался следующим содержанием структурных компонентов, мас. %: 61.29 лигнин, 0.85 гемицеллюлозы, 34.46 целлюлоза, 3.4 экстрактивные вещества. Зольность торфа 25.5%. Опил представляет собой мелкодисперсные древесные отходы, полученные в результате лесопильного производства. Содержание структурных компонентов в опиле, мас. %: 26.83 лигнин, 21.81 гемицеллюлозы, 48.71 целлюлоза, 2.65 экстрактивные вещества. Зольность опила 0.54%.

В качестве сырья для получения модельных смесей – аналогов биоугля – были использованы целлюлоза марки М102 (Русхим), гидролизный лигнин (ТУ 64-11-05-87, ООО “Промышленная группа”), а также ксилан березовый (Sigma M5019), как представитель гемицеллюлоз. Смеси были приготовлены в процентном соотношении, соответствующим их количеству в реальной биомассе. В модельные смеси также была добавлена зола, полученная сжиганием торфа или опила при 815°C, в количестве, равном зольности биомассы. Модельная смесь, имитирующая торф, была обозначена МС (торф), имитирующая опил – МС (опил).

Принципиальные схемы лабораторных установок для изучения гидротермальной карбонизации и торрефикации модельных смесей описаны ранее [17].

Для проведения гидротермальной карбонизации 15 г сырья смешивали с водой в пропорции 1:5 (по объему) и загружали в реактор, который продували азотом для создания инертной среды. Реактор нагревали до заданной температуры (190–230°C), выдерживали в изотермическом режиме 4 ч и охлаждали. Полученный твердый оста-

Таблица 1. Выходы биоуглей, полученных из модельных смесей и реальных биомасс после гидротермальной карбонизации и торрефикации

Обработка	T, °C	Материал			
		МС (опил)	опил	МС (торф)	торф
		выход, %			
ГТК	190	73.4	70.3	84.9	85.9
	210	65.6	66.3	82.6	77.3
	230	51.5	57.9	70.2	68.1
Торрефикация	230	84.4	82.8	94.9	91.4
	260	72.1	76.3	86.1	85.1
	290	46.3	74.3	67.6	78.2

ток (карбонизат) отфильтровывали и высушивали до постоянной массы.

Для проведения торрефикации в чашу реактора помещали сырье массой 9 г. Реактор продували азотом для создания инертной среды, нагревали до заданной температуры (230–290°C) со скоростью 10°/мин, выдерживали в изотермическом режиме 1 ч и охлаждали. Полученный биоуголь (торрефикат) взвешивали и собирали для дальнейших исследований.

Зольность сырья и биоугля определяли по ГОСТ 11022-95.

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

Кислород (O, мас. %) определяли из материального баланса:

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

где C, H, N, S, A – содержание углерода, водорода, азота, серы и золы в пересчете на сухое вещество.

Теплотворные способности материалов (высшая и низшая) были рассчитаны по уравнению Менделеева на основе элементного состава:

$$\begin{aligned} \text{ВТС} = & 0.339[C] + 1.256[H] + \\ & + 0.109[S] - 0.109[O], \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{НТС} = & 0.339[C] + 1.256[H] + 0.109[S] - \\ & - 0.109[O] - 0.0252[9H + W], \end{aligned} \quad (3)$$

где ВТС, НТС – соответственно, высшая и низшая теплотворные способности, МДж/кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением сравнительного исследования процессов торрефикации и гидротермальной карбонизации на примере торфа и опила, начатого ранее [17].

В табл. 1 приведены данные по влиянию температуры на выходы биоуглей, полученных из торфа, опила и модельных смесей структурных компонентов, в результате гидротермальной карбонизации и торрефикации. Как и следовало ожидать, повышение температуры приводило к снижению выходов биоугля во всех случаях, и выход карбонизата для реальной биомассы был ниже, чем выход торрефиката. При повышении температуры ГТК с 190 до 230°C выход карбонизата снижался на 17% для опила и на 20% для торфа. При повышении температуры торрефикации с 230 до 290°C выход торрефиката снижался на 20% для опила и на 14% для торфа. Следует отметить, что при температуре, одинаковой для обоих процессов (230°C), выход торрефиката составлял 90%, в то время как выходы карбонизата не достигали 70%.

В жестких условиях торрефикации (290°C) выходы торрефикатов, полученных из модельных смесей, были заметно ниже выходов торрефикатов, полученных из торфа и опила (табл. 1). Так, для МС (опил) и для МС (торф) выход торрефиката составлял, соответственно, 46.3 и 67.6%, а для торрефикатов торфа и опила этот показатель превышал 75%. Известно, что температура 290°C соответствует пику термического разложения гемицеллюлоз и началу активной деструкции целлюлозы [18]. Значительное снижение выхода биоугля в случае использования модельных смесей может быть объяснено большей деструкцией природных полимеров – структурных компонентов биомассы. Причиной большей реакционной способности модельных смесей может быть отсутствие в них экранирующего действия лигнина, термически стабильного при этой температуре. (Известно [19], что в реальной биомассе лигнин связан с целлюлозой и гемицеллюлозами межмолекулярными связями и препятствует доступу тепла к углеводной части биомассы.) Можно предположить, что отсутствие межмолекулярных связей с лигнином делает гемицеллюлозу и цел-

люлозу более доступными для термического разложения.

В жестких условиях гидротермальной карбонизации (при 230°C) для модельных смесей наблюдали похожие зависимости (табл. 1). Однако снижение выхода биоугля (карбонизата) было не такое интенсивное, как при торрефикации. Это может быть связано с особенностью гидротермальной карбонизации: на первом этапе этого процесса протекает гидролиз полисахаридов, часть продуктов которого может конденсироваться, полимеризоваться и образовывать структуру карбонизата [20]. В отличие от природной биомассы, в которой структурные компоненты связаны химическими взаимодействиями, модельные соединения, представляющие собой механические смеси компонентов, более активно претерпевают превращения, в том числе, подвергаются гидролизу. Результатом, по-видимому, является большее количество интермедиатов, способных к полимеризации и встраиванию в структуру биоуглей.

Следует отметить, что из МС (торф) карбонизаты получались с несколько большими выходами, чем из реального торфа (табл. 1). Известно [21], что в процессе гидротермальной карбонизации под воздействием горячей воды происходит извлечение из материала некоторых элементов, составляющих неорганическую часть биомассы (в основном, щелочных и щелочноземельных). В реальной биомассе и в приготовленных модельных смесях эти элементы находятся в различных формах. В модельные смеси добавлены неорганические соединения, полученные после прокаливания торфа или опила при 850°. Они представляют собой индивидуальные и смешанные оксиды. В реальной биомассе элементы золы могут находиться в виде свободных ионов, неорганических солей и в органических формах, которые связаны со структурой биомассы ковалентными связями [22]. Элементы в формах, представленных в биомассе, имеют большую склонность к растворению в горячей воде, чем их оксиды.

Низкотемпературная термообработка биомассы оказывает заметное влияние на состав полученных углеродных материалов. Элементный состав биоуглей, полученных при разных температурах в процессах ГТК и торрефикации, представлен в табл. 2. Можно видеть, что во всех образцах, подвергнутых низкотемпературной обработке, с повышением температуры обработки наблюдали рост углерода и снижение кислорода в материале. Так, доля углерода в карбонизате опила, полученного при относительно низкой температуре (190°C), составила 52%, что всего на 7% больше, чем у исходного опила. Однако повышение температуры до 230°C позволило увеличить

долю углерода до 66%, что уже на 25% больше в сравнении с необработанным опилом, а доля кислорода в этом образце снижалась на 40% (28% у карбонизата и 44.6% у опила).

После гидротермальной карбонизации торфа при 230°C количество углерода в материале увеличилось с 50 до 63% (табл. 2). Повышение температуры с 190 до 230°C не оказало значительного влияния на количество углерода в торфе: его доля выросла всего до 68%. Однако при этом наблюдали весьма заметное уменьшение содержания кислорода: при 190°C почти на 30%, а при 230°C уже почти вдвое.

Наибольшим количеством углерода обладали торрефикаты, полученные при 290°C (табл. 2): в торрефикате опила доля углерода составляла 57% (на 16% больше, чем в исходном опиле), в торрефикате торфа 74% (на 50% больше, чем у в исходном торфе). Как и в случае ГТК, содержание кислорода в торрефикатах снижалось с ростом температуры. Наибольшее снижение кислорода продемонстрировал торрефикат торфа, полученный при 290°C: доля кислорода в этом случае снизилась почти на 60% в сравнении с исходным торфом.

Сравнение двух низкотемпературных способов обработки биомассы показывает, что на опил большее влияние оказывает гидротермальная карбонизация, а на торф – торрефикация. По-видимому, это связано с наличием в опиле большого количества гемицеллюлоз, которые более активно разрушаются при гидротермальной обработке, чем при торрефикации. В торфе гемицеллюлозы практически отсутствуют и основным структурным компонентом, подвергаемым деградации, является целлюлоза. Можно предположить, что высокая температура при торрефикации (290°C) оказывает на нее деполимеризацию большее влияние, чем гидролизная обработка при 230°C.

Несмотря на то что исходные составы структурных компонентов модельных смесей и реальных биомасс (опила и торфа) были близки, биоугли, полученные из смесей, характеризовались меньшим приростом углерода. Их деоксигенация была так же менее значительна. Однако общие тенденции для процессов сохранялись: повышение температуры приводило к росту углерода и снижению кислорода в материале (табл. 2). Можно предположить, что разложение модельных смесей происходит несколько иначе, чем разложение реального сырья. Причиной этого, по-видимому, является отсутствие в модельных смесях межмолекулярного взаимодействия между компонентами (целлюлозой, гемицеллюлозой и лигнином) [23]. Было установлено [24], что ниже 230°C лигнин имеет тенденцию к размягчению, а при 250–400°C он снова затвердевает. Таким об-

Таблица 2. Элементный состав биоуглей, полученных из модельных смесей и реальных биомасс после гидротермальной карбонизации и торрефикации

Обработка	Сырье	T, °C	Элементный состав ОМУ, мас. %				
			C	H	N	S	O
ГТК	Торф	—	50.5	5.9	0.4	0.0	39.0
	МС (торф)	—	53.7	6.6	0.5	0.4	39.2
	Опил	—	49.1	5.9	0.0	0.4	44.6
	МС (опил)	—	48.0	7.3	1.1	0.0	43.6
	МС (опил)	190	49.4	5.8	0.4	0.0	44.4
		210	51.7	6.0	0.7	0.0	41.7
		230	58.9	5.2	1.1	0.0	34.8
	Опил	190	52.5	5.7	0.1	0.2	41.7
		210	62.4	5.2	0.1	0.2	32.2
		230	66.2	5.6	0.1	0.2	28.1
	МС (торф)	190	56.1	5.2	0.0	0.0	38.7
		210	58.7	6.6	0.0	0.0	34.7
		230	62.3	6.9	0.0	0.0	30.7
	Торф	190	63.2	5.7	3.0	0.3	27.8
		210	67.2	6.0	3.3	0.4	23.1
		230	68.7	6.3	2.7	0.5	22.3
Торрефикация	МС (опил)	230	50.5	5.8	0.7	0.0	41.3
		260	56.9	5.5	1.0	0.0	36.6
		290	64.4	4.4	1.3	0.0	28.3
	Опил	230	56.6	6.8	0.2	0.0	36.5
		260	58.8	6.4	0.2	0.0	34.5
		290	59.8	6.5	0.1	0.0	33.6
	МС (торф)	230	60.0	6.1	0.0	0.0	34.0
		260	59.6	5.5	0.0	0.0	35.0
		290	75.6	5.1	0.0	0.0	20.4
	Торф	230	67.1	6.3	4.1	0.8	21.7
		260	69.7	6.1	4.2	0.5	19.5
		290	74.3	5.5	4.3	0.5	15.3

разом, размягчение и повторное затвердевание происходит в диапазоне температур, при котором реализуется деструкция целлюлозы и гемицеллюлоз. Летучие вещества, высвобождаемые из целлюлозы и гемицеллюлоз, могут захватываться вязким лигнином, что приводит к другому распределению состава продуктов и скорости реакции [25]. При термическом воздействии на реаль-

ную биомассу размягчения лигнина не наблюдается из-за присутствия целлюлозы, с которой он связан химическими связями [26].

В табл. 3 представлены теплотехнические характеристики биоуглей. Из приведенных данных следует, что гидротермальная карбонизация при наиболее мягких условиях приводит к снижению зольности полученных биоуглей. Карбонизаты,

Таблица 3. Технические характеристики биоуглей, полученных из модельных смесей и реальных биомасс после гидротермальной карбонизации и торрефикации

Обработка	Сырье	T, °C	Технический анализ, %			Топливный коэффициент
			зольность	выход летучих	фиксированный углерод	
ГТК	МС (опил)	190	2.2	78.0	19.8	0.25
		210	2.0	75.1	22.9	0.30
		230	1.1	59.0	39.8	0.67
	Опил	190	0.3	76.7	23.0	0.30
		210	0.5	70.4	29.0	0.41
		230	0.8	66.3	32.9	0.50
	МС (торф)	190	32.4	57.1	10.5	0.18
		210	31.6	54.1	14.3	0.26
		230	37.0	40.0	23.0	0.57
	Торф	190	14.6	53.4	32.0	0.60
		210	16.8	49.3	33.9	0.69
		230	26.9	46.7	26.4	0.57
Торрефикация	МС (опил)	230	3.7	75.6	20.6	0.27
		260	3.3	63.4	33.3	0.52
		290	3.1	42.0	54.9	1.31
	Опил	230	0.6	76.9	22.6	0.29
		260	0.7	74.2	25.1	0.34
		290	0.8	72.8	26.4	0.36
	МС (торф)	230	30.7	50.6	18.7	0.37
		260	34.8	43.6	21.6	0.49
		290	40.9	36.4	22.7	0.62
	Торф	230	26.2	50.3	23.5	0.47
		260	26.7	49.0	24.9	0.51
		290	27.1	45.7	27.8	0.61

полученные при 190°C, имели вдвое меньшую зольность в сравнении с исходным сырьем. Как было отмечено выше, такой эффект обусловлен не только вымыванием минеральных компонентов, попавших в биомассу вместе с грязью в процессе ее сбора, но и растворением элементов, связанных со структурой биомассы [21]. При разложении компонентов биомассы, особенно гемицеллюлоз, происходит выделение минеральных компонентов из матрицы биомассы в реакционную воду, и, как следствие, снижение их концентрации в биоугле. Гидротермальная карбонизация модельных соединений не дает значительно-

го снижения их зольности, что, вероятно, связано с оксидной формой металлов в модельной смеси.

Увеличение зольности торрефикатов (табл. 3), по-видимому, обусловлено разложением структурных компонентов биомассы, что приводит к потере части органической массы и увеличению концентрации минеральных составляющих в материале.

Известно [27], что для процесса сжигания твердых топлив большое значение имеет соотношение выхода летучих веществ и доли фиксированного углерода в топливе. Высокий выход летучих веществ отрицательно сказывается на эффективности сгорания, а также приводит к высоким

выбросам загрязняющих веществ. Выход летучих веществ из биоуглей снижался с повышением температуры, а изменение доли фиксированного углерода находился в обратной зависимости (табл. 3). Карбонизаты характеризовались меньшими выходами летучих веществ и большей долей фиксированного углерода, чем торрефикаты.

Карбонизаты, полученные из модельных смесей при 190–210°C, демонстрировали больший выход летучих веществ и меньшую долю фиксированного углерода, чем карбонизаты, полученные из природного торфа и опила (табл. 3). Для образцов МС (опил) и МС (Торф) повышение температуры ГТК до 230°C снижает выход летучих веществ на 10 и 13% соответственно.

Торрефикаты, полученные из модельных соединений, характеризовались меньшими значениями выхода летучих веществ, чем торрефикаты торфа и опила, полученные при той же температуре (табл. 3). Например, выход летучих компонентов из торрефиката, полученного обработкой МС (опил) при 290°C, составлял всего 42%, что на 40% меньше чем у торрефиката опила, полученного при той же температуре. Одновременно наблюдали рост фиксированного углерода: до 55% для торрефиката, полученного при 290°C из МС (опил), что вдвое больше, чем у торрефиката опила, полученного при той же температуре.

“Топливный коэффициент” (табл. 3) представляет собой отношение доли фиксированного углерода к выходу летучих веществ. Считается [28], что рост этого показателя связан с деструкцией целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, а следовательно, может косвенно свидетельствовать о глубине протекающих процессов. Карбонизаты, полученные из торфа и опила при более мягких температурах обработки, обладали большими топливными коэффициентами. При сравнении термически обработанных модельных смесей и исходных видов сырья (опила и торфа) установлено, что биоугли, полученные при максимальной температуре обработки (230°C для ГТК, 290°C для торрефикации) из модельных смесей, обладали либо сравнимыми, либо большими топливными коэффициентами, чем биоугли, полученные из соответствующих видов реальной биомассы. Наибольший топливный коэффициент (1.31) демонстрировал торрефикат, полученный из МС (опил) при 290°C. Аналогичный показатель у торрефиката из опила составлял всего 0.36.

В табл. 4 приведены величины теплотворных способностей биоуглей, полученных низкотемпературной обработкой модельных соединений и биомассы. Как и следовало ожидать, усиление температурного воздействия на сырье, способствующее росту доли углерода в связи с деоксигенацией материала, положительно влияло на выс-

Таблица 4. Величины теплотворных способностей биоуглей, полученных низкотемпературной обработкой модельных смесей и биомассы

Обработка	Сырье	T, °C	Теплотворные способности, МДж/кг	
			ВТС	НТС
ГТК	МС (опил)	190	18.7	17.5
		210	20.1	18.7
		230	22.5	21.3
	Опил	190	20.4	19.1
		210	24.1	23.0
		230	26.2	25.0
	МС (торф)	190	13.4	12.7
		210	16.7	15.7
		230	17.9	16.9
Торрефикация	Торф	190	21.8	20.7
		210	23.2	22.1
		230	20.5	19.4
	МС (опил)	230	19.7	18.4
		260	21.5	20.3
		290	24.0	23.1
	Опил	230	23.6	22.0
		260	24.1	22.6
		290	24.6	23.1
	МС (торф)	230	17.3	16.3
		260	15.6	14.8
		290	17.8	17.1
	Торф	230	20.9	19.9
		260	21.4	20.4
		290	22.3	21.3

шую (ВТС) и низшую (НТС) теплотворные способности полученных биоуглей.

При повышении температуры ГТК опила с 190 до 230°C теплотворные способности карбонизатов заметно возрастали: на 23% ВТС и на 24% НТС (табл. 4). Наибольшие значения этих показателей (ВТС 26.2 МДж/кг, НТС 25 МДж/кг) наблюдали у карбонизата, полученного при 230°C. В противоположность гидротермальной обработке, торрефикация опила в жестких температурных условиях (290°C) не приводила к такому же

эффекту: торрефикат имел следующие характеристики – 24.6 МДж/кг ВТС, 23.1 МДж/кг НТС.

Биоугли, полученные из торфа, характеризовались меньшим значением теплотворных способностей (табл. 4), что может быть связано с большей зольностью материала и отсутствием гемицеллюлоз – наиболее термически нестабильных структурных компонентов биомассы.

В качестве небольшого заключения к этой части работы можно отметить, что торрефикаты отличаются несколько меньшей калорийностью, чем карбонизаты, полученные из того же вида биомассы. Теплотворные способности биоуглей, полученных из модельных смесей как торрефикацией, так и методом ГТК, имеют более низкую калорийность, чем у биоуглей, полученные из реальных видов биомассы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермальная карбонизация и торрефикация – перспективные низкотемпературные процессы получения биоуглей из биомассы различных стадий углефикации: неуглефицированного (опил) или гумифицированного (торф) сырья.

Изучение влияния межмолекулярных взаимодействий структурных компонентов биомассы позволяет оценить наличие аддитивного эффекта при термическом преобразовании, а также в последующем предсказать поведение сырья при его низкотемпературной обработке на основании структурного анализа.

Было установлено, что гидротермальная карбонизация оказывает большее влияние на превращение биомассы, по-видимому из-за большей чувствительности полисахаридов к гидролизу, протекающему на первой стадии процесса. Теплотворные способности биоугля, полученного методом ГТК при более мягких температурных условиях, были выше, чем при использовании торрефикации.

Сравнение биоуглей, полученных из модельных смесей структурных компонентов разных видов биомассы, с биоуглями, полученными обработкой реальной биомассы, позволяет сделать вывод о взаимном влиянии структурных компонентов, в частности целлюлозы и лигнина, снижающих степень их деполимеризации при термической обработке.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sadaka S., Sharara M., Ashworth A., Keyser P., Allen F., Wright A.* // *Energies*. 2014. V. 7. P. 548.
2. *Gielen D., Boshell F., Saygin D., Bazilian M.D., Wagner N., Gorini R.* // *Energy. Strateg. Rev.* 2019. V. 24. P. 38.
3. Стратегическая программа исследований по биоэнергетике (Редакция 6, переработанная и дополненная). Технологическая платформа “Биоэнергетика”. Москва, 2021. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.tp-bioenergy.ru/upload/file/spi_bioenergy_2021.pdf (дата обращения 10.08.2022)
4. *Al-Rumaihi A., Shahbaz M., McKay G., Mackey H., Al-Ansari T.* // *Renew. Sustain. Energy. Rev.* 2022. V. 167. P. 112715.
5. *Chi N.T.L., Anto S., Ahamed T.S., Kumar S.S., Shanmugam S., Samuel M.S., Mathimani T., Brindhadevi K., Pugazhendhi A.* // *Fuel*. 2021. V. 287. P. 119411.
6. *Meyer S., Glaser B., Quicker P.* // *Environ. Sci. Technol.* 2011. V. 45 P. 9473.
7. *Aboulkas A., El Harfi K., El Bouadili A.* // *Energy. Convers. Manag.* 2008. V. 49. P. 3666.
8. *Zaichenko V.M., Knyazeva M.I., Krylova A.Y., Krysanova K.O., Kulikov A.B.* // *Solid Fuel Chem.* 2019. V. 53. P. 159–165. [Химия твердого топлива, 2019, № 3, с. 34. <https://doi.org/10.1134/S0023117719030125>] <https://doi.org/10.3103/S036152191903011X>
9. *van der Stelt M.J.C., Gerhauser H., Kiel J.H.A., Ptasinski K.J.* // *Biomass and Bioenergy*. 2011. V. 35. P. 3748.
10. *Chen W.-H., Peng J., Bi X.T.* // *Renew. Sustain. Energy. Rev.* 2015. V. 44. P. 847.
11. *Wang R., Liu S., Xue Q., Lin K., Yin Q., Zhao Z.* // *Renew. Energy*. 2022. V. 183. P. 575.
12. *Kambo H.S., Dutta A.* // *Renew. Sustain. Energy. Rev.* 2015. V. 45. P. 359.
13. *Wang Y., Qiu L., Zhu M., Sun G., Zhang T., Kang K.* // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 5535.
14. *Roy P., Dutta A., Gallant J.* // *Energies*. 2018. V. 11. P. 2794.
15. *Sharma H.B., Dubey B.K.* // *Waste. Manag.* 2020. V. 118. P. 521.
16. *Chen D., Gao A., Cen K., Zhang J., Cao X., Ma Z.* // *Energy. Convers. Manag.* 2018. V. 169. P. 228.
17. *Krysanova K.O., Krylova A.Y., Pudova Y.D., Kulikova M.V.* // *Solid Fuel Chem.* 2021. V. 55. P. 306–311. [Химия твердого топлива, 2021, № 5, с. 38. <https://doi.org/10.31857/S0023117721050030>] <https://doi.org/10.3103/S0361521921050037>
18. *Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C.* // *Fuel*. 2007. V. 86. P. 1781.
19. *Liu Q., Luo L., Zheng L.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2018. V. 19. P. 335.

20. *Funke A., Ziegler F.* // Biofuels, Bioprod. Biorefining. 2010. V. 4. P. 160—.
21. *Reza M.T., Lynam J.G., Uddin M.H., Coronella C.J.* // Biomass and Bioenergy. 2013. V. 49. P. 86—.
22. *Leijenhorst E.J., Wolters W., van de Beld L., Prins W.* // Fuel Process. Technol. 2016. V. 149. P. 96.
23. *George A., Morgan T.J., Kandiyoti R.* // Energy & Fuels. 2014. V. 28. P. 6918.
24. *Shrestha B., le Brech Y., Ghislain T., Leclerc S., Carré V., Aubriet F.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 6940.
25. *Hilbers T.J., Wang Z., Pecha B., Westerhof R.J.M., Kersten S.R.A., Pelaez-Samaniego M.R., et al.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2015. V. 114. P. 197.
26. *Dufour A., Castro-Díaz M., Marchal P., Brosse N., Olcese R., Bouroukba M., et al.* // Energy & Fuels. 2012. V. 26. P. 6432.
27. *Khan A.A., de Jong W., Jansens P.J., Spliethoff H.* // Fuel Process. Technol. 2009. V. 90. P. 21.
28. *Yadav K., Tyagi M., Kumari S., Jagadevan S.* // Bio. Energy. Res. 2019. V. 12. P. 1052.