УДК 662.63 DOI: 10.15372/KhUR2023501 EDN: ISJYSL

## Исследование горения биоуглей, полученных гидротермальной карбонизацией и торрефикацией опила

Я. Д. ПУДОВА, К. О. КРЫСАНОВА

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва (Россия)

E-mail: pudova.y.d@mail.ru

### Аннотация

Исследовано влияние температурных режимов термохимической обработки (гидротермальной карбонизации и торрефикации) опила лиственных пород на свойства биоуглей и характеристики процесса их горения. Рассмотрены массовые выходы биоугля с точки зрения протекающих при термохимической обработке процессов, а также изменение элементного состава в результате этих процессов. Определены оптимальный способ и температурный режим термохимической обработки. Методом ИК-Фурье спектроскопии, совмещенной с термогравиметрическим анализом, выявлено влияние способа и температуры термохимической обработки опила на состав газообразных продуктов горения биоуглей. Обнаружены две основные стадии горения биоуглей – фаза удаления и сжигания летучих веществ (до 400 °C) и фаза сжигания полукокса (после 400 °C). Проведенный в процессе горения ИК-Фурье-анализ позволил определить выделяющиеся компоненты газовой смеси и наблюдать процессы термохимического распада компонентов биоугля в режиме реального времени. Исследование горения биоуглей показало, что повышение температуры обработки опила снижает образование газообразных продуктов на первой стадии горения и способствует росту количества диоксида углерода на второй стадии.

Ключевые слова: биоуголь, гидротермальная карбонизация, торрефикация, ИК-Фурье спектроскопия, термогравиметрический анализ

#### введение

На сегодняшний день около 85 % мировой энергии получают за счет сжигания ископаемых топлив, таких как нефть, газ и уголь [1], что негативно сказывается на окружающей среде, в частности, способствует глобальному потеплению, вызванному антропогенными выбросами. Энергия биомассы – четвертая по распространенности возобновляемая энергия – отличается большими запасами и небольшими выбросами диоксида углерода в сравнении с ископаемыми топливами [2], а, следовательно, замена последних на биомассу может в значительной степени обеспечить энергетическую безопасность [3], уменьшить изменение климата, вызванное чрезмерными выбросами диоксида углерода, и помочь в достижении устойчивого социального развития [4].

Однако биомасса обладает рядом недостатков, препятствующих ее повсеместному вовлечению в энергетические процессы. К ним можно отнести низкую теплотворную способность, высокую влажность, неоднородность состава, сложности в хранении и транспортировке. Эти недостатки могут быть устранены посредством термохимической обработки. Наиболее перспективными методами предварительной обработки биомассы на данный момент считаются низкотемпературные гидротермальная карбонизация (ГТК) и торрефикация [5].

Гидротермальная карбонизация (ГТК) - процесс обуглероживания биомассы, протекающий при температуре 180-250 °C и давлении 15-30 атм в присутствии значительного количества воды. Процесс отличается высоким качеством получаемого продукта, в частности низкой гигроскопичностью материала, что позволяет хранить его без использования специальных емкостей, а также транспортировать на длительные расстояния [6]. Преимуществом применения указанного термохимического способа переработки биомассы является высокая влажность исходного сырья (до 80 %). Температуры проведения торрефикации (также процесс называется "мягкий пиролиз") выше - от 230 до 300 °С. Процесс также протекает в инертной атмосфере, однако требует предварительной сушки сырья до влажности не более 15 % [7].

Полученный углеродный продукт называется биоуглем. В отличие от исходной биомассы, он обладает повышенными теплофизическими характеристиками, гидрофобностью и унифицированным составом, что делает его перспективным аналогом ископаемых твердых топлив.

Цель работы — изучение влияния температур проведения процесса ГТК и торрефикации на сырье (опил лиственных пород). Опил был выбран как типичный представитель вторичной лигноцеллюлозной биомассы. Основная задача заключалась в исследовании горения биоуглей, полученных двумя методами низкотемпературной термохимической обработки.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве сырья был использован опил лиственных пород, представляющий собой отход пиления древесины при ее заготовке.

Процесс ГТК материала проводился в лабораторной установке по следующей схеме. Перед началом эксперимента опил массой 30 г смешивали с водой в пропорции 1 : 5 (по массе). Далее сырье загружали в стеклянную колбу и помещали в реактор, который продувался азотом для создания инертной среды. Реактор нагревался до требуемой температуры от 190 до 250 °С и выдерживался в течение 1 ч. После охлаждения реактора полученная суспензия разделялась на жидкую фракцию и твердый остаток на фильтровальной бумаге. Твердый остаток (карбонизат) высушивали до постоянной массы. Процесс торрефикации проводился при следующих условиях. В чашу реактора помещали сырье массой 9 г. Реактор продували азотом для создания инертной среды, нагревали до заданной температуры со скоростью 10 °С/мин, выдерживали в изотермическом режиме 1 ч и охлаждали. Полученный биоуголь (торрефикат) взвешивался и собирался для дальнейших исследований.

Для определения зольности биоугля использовали термоанализатор SDTQ 600 (TA Instruments, США).

Элементный анализ проводили на приборе Vario MICRO Cube (Elementar, Германия), предназначенном для одновременного определения элементов C, H, N и S (мас. %) в образцах.

Содержание кислорода (О, мас. %) определяли по разности из материального баланса:

O = 100 - (C + H + N + S + A) (1) где C, H, N, S, A – содержание углерода, водорода, азота, серы и золы в пересчете на сухое вещество соответственно, мас. %.

Массовый выход  $(Y_m)$ определяет процентное содержание сырья, остающегося в биоугле, и рассчитывался как отношение массы биоугля  $(m_{\rm c})$ к массе сырой биомассы  $(m_{\rm b})$ :

$$Y_{m} = (m_{c}/m_{b}) \cdot 100$$
 (2)

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с помощью термического анализатора TGA/DSC 1 (Mettler Toledo, Швейцария) в атмосфере, имитирующей воздух (смесь кислорода и азота). Для изучения горения биоуглей исследования выполнялись при скорости нагрева 20 °С/мин.

Для анализа летучих продуктов, образующихся при сжигании биоуглей, применяли метод ИК-Фурье спектроскопии. Спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре INVENIO S (Bruker, Германия, разрешение 4 см<sup>-1</sup>, диапазон длин волн 600-4000 см<sup>-1</sup>), совмещенном с ТГАанализатором. Летучие продукты, образующиеся в процессе ТГА, через нагретую до 200 °С линию поступали в газовую ячейку ИК-Фурье спектрометра для проведения качественного анализа состава в режиме реального времени.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

# Массовый выход и элементный анализ полученных биоуглей

В табл. 1 представлены массовые выходы получаемых биоуглей. Видно, что при повышении температуры обработки опила снижается мас-

Обработка	Температура процесса, °C	Массовый выход биоуглей, %	Элементный анализ (на сухое беззольное состояние), мас. %			
			С	Η	N	0
Опил	_	_	49.0	5.9	0.1	45.0
Торрефикация	230	82.8	54.6	6.8	0.2	38.5
	250	77.5	54.9	5.5	Не обн.	39.6
	270	74.3	59.3	5.4	Не обн.	35.4
	290	62.8	59.6	6.5	0.1	33.7
ГТК	190	81.9	51.2	6.1	Не обн.	42.7
	210	75.1	53.9	5.7	Не обн.	40.4
	230	69.5	57.1	5.6	Не обн.	37.3

65.8

5.0

0.1

ТАБЛИЦА 1

Массовый выход и элементный состав биоуглей, полученных гидротермальной карбонизацией (ГТК) и торрефикацией опила

59.2

Примечание. Не обн. - не обнаружено.

250

совый выход биоугля. При ГТК повышение температуры с 190 до 250 °С приводит к уменьшению выходов с 81.9 до 59.2 %. Снижение выходов при температурах 190–210 °С соответствует деполимеризации гемицеллюлоз, при 230–250 °С – целлюлозы [8]. При торрефикации показатели выходов были несколько выше, что, по-видимому, связано с большей температурной устойчивостью целлюлозы, начало деградации которой приходится на 315 °С, и, следовательно, основная потеря массы в процессе торрефикации происходит за счет разложения гемицеллюлоз (220–315 °С).

При ГТК основная реакция, влияющая на потерю массы, – это гидролиз, провоцирующий разрыв гликолизных связей молекулы целлюлозы [9]. Продуктами гидролиза целлюлозы являются следующие органические соединения: фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол, органические кислоты, альдегиды и др. [10]. При торрефикации основными реакциями, влияющими на потерю массы, являются дегидратация и декарбоксилирование. В результате этих реакций часть углерода биомассы уносится в виде летучих веществ, которые можно условно разделить на конденсирующиеся (смола) и неконденсируемые (газы) фракции [11].

Элементный состав биоуглей, полученных методами торрефикации и ГТК опила при разных температурах, представлены в табл. 1.

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что все исследованные образцы были карбонизированы и деоксигенированы.

Гидротермическая обработка опила при относительно низкой температуре (190-210 °C) незначительно повлияла на концентрацию углерода в биоугле по сравнению с исходным материалом, а повышение температуры обработки до 230 °C позволило увеличить содержание углерода до 57.1 %. В то же время наблюдалось снижение содержания кислорода в образце на 8 % в сравнении с исходным сырьем. Последующее увеличение температуры до 250 °C позволило получить материал, близкий по своему элементному составу к бурым углям. Торрефикация при 250 °C привела к снижению кислорода на 5.4 % и росту углерода на 5.9 %. Наибольшей степенью деоксигенации при торрефикации обладал образец, полученный при 290 °С. Самые значительные изменения элементного состава были зарегистрированы для образца, полученного ГТК при 250 °С.

29.1

При ГТК основными реакциями, оказывающими влияние на снижение содержания кислорода в получаемых биоуглях, являются дегидратация и декарбоксилироние, которые высвобождают воду и диоксид углерода из сырья [4]. Длительность проведения реакции оказывает влияние на структуру получившегося биоугля, поскольку полученные интермедиаты (фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол, органические кислоты, альдегиды) подвергались полимеризации или конденсации и дальнейшей ароматизации, которые приводят к образованию более плотных углеродных структур [12]. В процессе торрефикации кислород из сырья выделялся в виде СО, и СО в газообразных продуктах, а также в виде Н<sub>о</sub>О и кислородсодержащих соединений (кислот и фенолов) - в жидких продуктах [13].

#### Исследование горения полученных биоуглей

Проведен ТГА-анализ биоуглей для определения характеристик их горения в атмосфере воздуха. Кривые потери массы (ТГ) при нагревании, скорости потери массы (ДТГ) для биоуглей, полученных ГТК и торрефикацией опила при различной температуре, представлены на рис. 1. Наблюдается два пика на ДТГ-кривой. Это свидетельствует о том, что процесс сгорания всех видов биотоплива проходил в две основные стадии, где первой стадией была фаза удаления и сжигания летучих веществ, а второй - сжигания полукокса. Повышение температуры обработки опила как в случае торрефикации, так и при ГТК приводило к меньшей потере массы биоуглей (см. рис. 1, а), что можно связать с большей деструкцией холоцеллюлозы. Снижение интенсивности пиков с повышением температуры обработки в области 300-400 °С (см. рис. 1, б) свидетельствует о меньшем содержании летучих соединений в биоуглях, а также о большей степени деградации целлюлозы и гемицеллюлоз. Значительная часть потери массы образца, полученного ГТК при 250 °С, сместилась из низкотемпературной зоны, соответствующей фазе дегазации и горения, в высокотемпературную зону, соответствующую фазе горения полукокса, что указывает на высокое содержание лигнина в материале [14]. Также широкий диапазон температур сжигания для образца биоугля, полученного ГТК при 250 °C, можно объяснить деструкцией продуктов реполимеризации, оставшихся после обработки ГТК [15].

Сочетание ТГА с ИК-Фурье-анализом позволяет не только исследовать характеристики потери массы во время процессов термической деградации материалов, но и определить выделяющиеся компоненты газовой смеси в режиме реального времени, в частности низкомолекулярные компоненты. На рис. 2 представлены ТГА-ИК-Фурье спектры для продуктов сжигания биоуглей в среде, имитирующей воздух. Характеристические полосы поглощения при 3734 и 1508 см<sup>-1</sup> отнесены к H<sub>2</sub>O, 2938 см<sup>-1</sup> – к CH<sub>4</sub>, 2358 см<sup>-1</sup> – к CO, 2181 и 667 см<sup>-1</sup> – к CO<sub>2</sub>, 1745 см<sup>-1</sup> – к CH<sub>2</sub>COOH [16].

Как было показано выше, горение характеризуется двумя стадиями (зонами): 1) фаза удаления летучих веществ и их сжигания; 2) фаза сжигания полукокса. В первой зоне (200–400 °C) происходит выделение широкого спектра газообразных продуктов (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>O и CH<sub>4</sub>), во второй – в основном CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

Высвобождение до 400 °C CO<sub>2</sub> и CO происходило за счет расщепления и реорганизации связей С=О; разрыва и отрыва связей С-С и С-О, связанных с деструкцией гемицеллюлозы; расщепления групп С=О в целлюлозе и разрыва ее боковых связей С-С. Выделение СО, при более высокой температуре связывают с расщеплением углеродных связей в лигнине и сжиганием образовавшегося в процессе полукокса [17]. Согласно закона Ламберта-Бугера, от концентрации выделяющегося газа линейно зависит коэффициент поглощения, который в формуле Ламберта-Бугера стоит в показателе экспоненты [18]. С ростом температуры обработки опила наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения, соответствующих образованию двуокиси углерода на второй стадии (зоне) горения и снижением ее на первой. Вы-



Рис. 1. Термический анализ биоуглей, полученных гидротельной карбонизацией и торрефикацией опила: *a* – кривая потери массы (ТГ); б – кривая скорости потери массы (ДТГ). Здесь и на рис. 2: ГТК-*T*<sub>i</sub>, Т-*T*<sub>i</sub>, тде ГТК – гидротельная карбонизация, Т – торрефикация, *T*<sub>i</sub> – температура проведения процесса.



Рис. 2. 3*D*-изображения ИК-Фурье спектров компонентов газовой смеси, выделяющихся при термогравиметрическом анализе во время процесса, имитирующего горение полученных из опила биоуглей, при различных температурах. Красная и синяя линии соответствуют пикам наиболее интенсивного выделения газов на первой (около 350-400 °C) и второй (500 °C – торрефикация, 700 °C – ГТК) стадиях соответственно. Образцы: ГТК-190 (*a*); ГТК-210 (*b*); ГТК-230 (*b*); ГТК-250 (*c*); Т-250 (*d*); Т-270 (*e*). Обозн. см. рис. 1.

шесказанные изменения интенсивности полос поглощения, связанные с выделением СО,, можно объяснить уменьшением содержания полисахаридов (гемицеллюлоз и целлюлозы) в биоуглях и большей степени их обуглероживания в сравнении с исходным опилом. Для образца, полученного ГТК при 250 °C, практически не наблюдается пика СО, на первой стадии горения. Сравнение пиков СО, для биоуглей, полученных торрефикацией и ГТК, показывает, что при сжигании торрефицированных образцов интенсивное выделение СО, протекает равномерно в диапазоне температур 400-700 °C, в то время как при сжигании образцов, полученных ГТК, наблюдается плавный рост пика СО, до температур 720-750 °C. Следовательно, при сжигании образцов, полученных ГТК, выделяется меньшее количество СО<sub>2</sub>.

Высвобождение метана можно отнести к отщеплению метоксильных (-O-CH<sub>3</sub>) групп, которые обнаруживаются в гемицеллюлозе, целлюлозе и лигнине. Образование метана наблюдается до 400 °С и снижается с ростом температуры термохимической обработки.

Вода образуется в диапазоне от 150-300 °C за счет сгорания летучих веществ с низкой температурой кипения. При более высокой температуре в основном выделяется в результате крекинга или реакции кислородсодержащих функциональных групп. Согласно данным рис. 2, выделение большей части воды происходит до 400 °C, интенсивность ее образования снижается с ростом температуры обработки.

Образование CH<sub>3</sub>COOH при низкой температуре объясняется разложением алифатических соединений в гемицеллюлозе. Уменьшение интенсивности пика, относящегося к CH<sub>3</sub>COOH (1745 см<sup>-1</sup>), появившегося с ростом температуры обработки свидетельствует о деградации гемицеллюлоз в процессе термохимической обработки. Для образца, полученного ГТК при 250 °C, данный пик не наблюдается.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ГТК и торрефикации опила лиственных пород при различных температурах обработки (190-290 °C) получены биоугли и исследован процесс их горения. Установлено, что образец биоугля, обладающий бо́льшим содержание углерода (65.8 %) и меньшим содержанием кислорода (29.1 %), формируется путем ГТК при 250 °C. Исследование горения биоуглей показало, что повышение температуры обработки опила снижает образование газообразных продуктов на первой стадии горения биоуглей (до 400 °C) и способствует росту образования  $CO_2$ на второй (после 400 °C). Биоугли, полученные ГТК, при горении выделяли меньшее количество  $CO_2$  в сравнении с биоуглями, полученными методом торрефикации.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № 075-01129-23-00).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Le Y. Research on data resource management of biomass energy engineering based on data mining // Energy Reports. 2022. Vol. 8, Suppl. 4. P. 1482-1492.
- 2 Liu Z., Saydaliev H. B., Lan J., Ali S., Anser M. K. Assessing the effectiveness of biomass energy in mitigating  $\rm CO_2$  emissions: Evidence from Top-10 biomass energy consumer countries // Renew. Energy. 2022. Vol. 191. P. 842–851.
- 3 Bilandzija N., Voca N., Jelcic B., Jurisic V., Matin A., Grubor M., Kricka T. Evaluation of Croatian agricultural solid biomass energy potential // Renew. Sustain. Energy Rev. 2018. Vol. 93. P. 225–230.
- 4 Jahangiri M., Rizi R. A., Shamsabadi A. A. Feasibility study on simultaneous generation of electricity and heat using renewable energies in Zarrin Shahr, Iran // Sustain. Cities Soc. 2018. Vol. 38. P. 647–661.
- 5 Srisang S., Phetpan K., Ruttanadech W., Limmun W., Youryon P., Kongtragoul P., Srisang N., Chungcharoen T. Charcoal briquette production from waste in the coffee production process using hydrothermal and torrefaction techniques: A comparative study with carbonization technique // J. Cleaner Prod. 2022. Vol. 372. Art. 133744.
- 6 Wilk M., Magdziarz A. Hydrothermal carbonization, torrefaction and slow pyrolysis of *Miscanthus giganteus* // Energy. 2017. Vol. 140, Part 1. P. 1292–1304.
- 7 Zheng Y., Tao L., Yang X., Huang Y., Liu C., Gu J., Zheng Z. Effect of the torrefaction temperature on the structural properties and pyrolysis behavior of biomass // BioRes. 2017. Vol. 12, No. 2. P. 3425–3447.
- 8 Kang S., Li X., Fan J., Chang J. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, *D*-xylose, and wood meal // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. Vol. 51, No. 26. P. 9023–9031.
- 9 Wang T., Zhai Y., Zhu Y., Li C., Zeng G. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties // Renew. Sustain. Energy Rev. 2018. Vol. 90. P. 223-247.
- 10 Aida T. M., Sato Y., Watanabe M., Tajima K., Nonaka T., Hattori H., Arai K. Dehydration of *D*-glucose in high temperature water at pressures up to 80 MPa // J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 40, No. 3. P. 381–388.
- 11 Prins M. J., Ptasinski K. J., Janssen F. J. J. G. Torrefaction of wood // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2006. Vol. 77, No. 1. P. 35-40.
- 12 Salak Asghari F., Yoshida H. Acid-catalyzed production of 5-hydroxymethyl furfural from D-fructose in subcriti-

cal water // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45, No. 7. P. 2163-2173.

- 13 Chen D., Cen K., Cao X., Li Y., Zhang Y., Ma H. Restudy on torrefaction of corn stalk from the point of view of deoxygenation and decarbonization // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2018. Vol. 135. P. 85–93.
- 14 Pala M., Kantarli I. C., Buyukisik H. B., Yanik J. Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation // Bioresour. Technol. 2014. Vol. 161. P. 255-262.
- 15 Sermyagina E., Mendoza C., Deviatkin I. Effect of hydrothermal carbonization and torrefaction on spent coffee

grounds // Agronomy Research. 2021. Vol. 19, Special No. 1. P. 928-943.

- 16 Liu A., Chen J., Huang X., Lin J., Zhang X., Xu W. Explosion parameters and combustion kinetics of biomass dust // Bioresour. Technol. 2019. Vol. 294. Art. 122168.
- 17 Gu X., Ma X., Li L., Liu C., Cheng K., Li Z. Pyrolysis of poplar wood sawdust by TG-FTIR and Py-GC/MS // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2013. Vol. 102. P. 16–23.
- 18 Ma Z., Chen D., Gu J., Bao B., Zhang Q. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods // Energy Convers. Manage. 2015. Vol. 89. P. 251-259.