УДК 620.953 DOI: 10.15372/KhUR2023498 EDN: LOOKSM

Влияние температуры гидротермальной карбонизации лигнина на свойства биоуглей как потенциального твердого топлива

К. О. КРЫСАНОВА, М. И. ИВАНЦОВ, А. Е. СОТНИКОВА, А. Ю. КРЫЛОВА, М. В. КУЛИКОВА

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва (Россия)

E-mail: k_krysanova@ips.ac.ru

Аннотация

Изучено влияние температуры гидротермальной карбонизации (190-250 °C) гидролизного лигнина на свойства получаемых биоуглей. Биоугли исследованы комплексом физико-химических методов, проведен их элементный, технический и термический анализ. Показано, что повышение температуры гидротермальной обработки лигнина отрицательно влияет на выход биоугля, но позволяет получить термически более стабильный продукт, имеющий топливные характеристики, сопоставимые с бурыми углями.

Ключевые слова: лигнин, гидротермальная карбонизация, биоуголь, биоэнергетика

введение

Лигнин является одним из основных структурных компонентов лигноцеллюлозной биомассы и наиболее распространенным ароматическим биополимером в мире [1]. Будучи связанным с другими биополимерами растений (целлюлозой и гемицеллюлозами), лигнин выступает связующим материалом, определяющим целостность и жесткость клеточной стенки растений, создавая сложную макромолекулярную конструкцию [2]. Лигнин имеет трехмерную аморфную структуру, в основном состоящую их гидроксифенильных, гваяцильных и сирингильных единиц [3]. В зависимости от природы биомассы (древесная или травянистая) содержание лигнина в растениях варьируется от 15 до 35 мас. %. Наибольшее количество лигнина содержит древесина деревьев хвойных пород [4].

Во всем мире производится огромное количество технического гидролизного лигнина, образующегося в качестве отхода при переработке биомассы на целлюлозно-бумажных комбинатах и заводах по производству биоспирта. Ежегодный прирост технического лигнина оценивается в 100 млн т (около 732.7 млн долл. США). Из них только 2 % используют в коммерческих целях для производства специальных химикатов, а остальное количество сжигают в качестве малоценного топлива для выработки электроэнергии и тепла или выбрасывают на свалки [5]. В России запасы гидролизного лигнина достигают десятков миллионов тонн, что сопоставимо с уровнем отходов лесопиления и деревообработки. Поскольку его утилизация в отличие от утилизации древесных отходов не организована, лигнин накапливается в выгребных ямах возле заводов, загрязняя окружающую среду [6].

Лигнин обладает наибольшей энергетической плотностью по сравнению с другими структурными компонентами биомассы: его теплотворная способность составляет ~20 МДж/кг, в то время как аналогичный показатель для целлюлозы и гемицеллюлоз достигает только 17 МДж/кг [7, 8]. Следовательно, ввиду своей доступности и более высоких в сравнении с исходной биомассой энергетических показателей лигнин может быть рассмотрен как перспективный альтернативный источник энергии.

Свойства лигнина как энергетического топлива могут быть улучшены путем термохимической обработки с использованием таких процессов, как пиролиз, торрефикация или гидротермальная карбонизация (ГТК). Гидротермальная карбонизация – процесс переработки биомассы в анаэробных условиях при температурах 190-250 °С в присутствии значительного количества воды и при давлении, соответствующем давлению насыщенных паров [9]. После гидротермальной обработки получается биоуголь - углеродосодержащий продукт, отличающийся высокими гидрофобными свойствами и улучшенными энергетическими характеристиками. Основными реакциями, протекающими при ГТК являются гидролиз, дегидратация, декарбоксилирование, конденсация, полимеризация и ароматизация [10]. Показано [11-13], что гидротермальная обработка биомассы позволяет получить биоуголь, имеющий теплотворную способность 26-30 МДж/кг, что соответствует показателям каменных углей.

Гидротермальная карбонизация в сравнении с другими термохимическами процессами обработки биомассы менее чувствительна к влажности сырья (до 90 %) и может способствовать снижению зольности материалов. Более того, процесс ГТК экзотермичен и может быть реализован в непрерывном исполнении, однако существует ряд технологических сложностей, ограничивающих его реализацию в промышленных масштабах. К ним можно отнести не только большую длительность реакции и высокую стоимость реактора, функционирующего под давлением, но и затраты на очистку воды после реакции, фильтрацию и сушку полученного биоугля [14]. Опираясь на 12 принципов зеленой энергетики, существует несколько возможных путей повышения привлекательности и энергоэффективности процесса: 1) улучшение технической реализации процесса (рециркуляция остаточной горячей воды, позволяющей повысить массовый и энергетический выход продукта, а также рекуперировать энергию [15]; реализация процесса в непрерывном исполнении, применение катализаторов, анаэробное сбраживание остаточной воды [10]); 2) подбор оптимального выбора и условий химических реакций (или применения со-ГТК); 3) комбинированное производство тепла и электроэнергии.

Следует отметить, что в основном исследование ГТК сосредоточено на рассмотрении переработки отдельных видов биомассы [16-18]. Работы по изучению влияния ГТК на отдельные структурные компоненты растительной биомассы также проводились [19, 20], в том числе и отдельно для лигнина. Биоуголь из гидротермально обработанного лигнина применяется как сырье для получения графитоподобного материала [21], носителя для каталитических систем, активных в процессе гидрирования СО [22], адсорбента для тяжелых металлов [23]. Также проводились исследования влияния гидротермальной обработки на структурные изменения и морфологические характеристики биоуглей, полученных из различных видов лигнина [24]. В работе [25] на основании свойств полученных материалов была создана модель для прогнозирования степени карбонизации биоуглей.

Проведены исследования ГТК лигнина, с целью получения биоуглей топливного назначения [19, 20]. В работе [20] ГТК лигнина проводили при 225-265 °C, в качестве сырья использовали деалкилированный лигнин (разновидность крафт-лигнина) (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Япония), который имел в своем составе около 5 мас. % серы. Высшая теплотворная способность (ВТС) при 265 °С достигала 28 МДж/кг. В [19] рассматривались топливные характеристики биоугля, полученного из не содержащего серу щелочного лигнина (Kanto Chemical Co., Inc., Япония) при температурах 180-280 °С. Показано, что гидротермальная обработка лигнина при 250 °C позволяет увеличить теплотворную способность на 20 % (с 20 до 25 МДж/кг). Однако рост содержания углерода после повышения температуры ГТК был незначительным и составлял всего ~10 % (от 52 до 58 %), что, повидимому, связано с низкой длительностью обработки (30 мин).

Известно [26], что лигнин, полученный разными способами выделения из биомассы, различается не только составом, но и средним значением молекулярной массы, а, следовательно, для понимания структурных и химических свойств биоуглей, обусловленных методом выделения лигнина из древесной матрицы, необходимо детально исследовать поведение различных видов лигнина в процессе ГТК. В вышеуказанных работах исследование в основном сосредоточено на оценке свойств биоуглей из лигнинов, полученных в процессах, в которых он разрушается до растворимых фрагментов и удаляется путем отделения твердого остатка из отработанного щелока. К таким лигнинам относятся следующие: крафт, лигносульфонатный, щелочной и органосольвентный. Работ, посвященных ГТК гидролизного лигнина, немного и в основном они сосредоточены на получении материалов нетопливного назначения, таких как углеродные сферы [27], пористый углерод для суперконденсаторов [28, 29], углеродные квантовые точки [30]. Следовательно, исследование топливных характеристик биоуглей, полученных ГТК гидролизного лигнина, представляет особый научный интерес.

Цель настоящей работы - изучение влияния температуры ГТК гидролизного лигнина на физико-химические свойства и топливные характеристики получаемого биоугля. В научной литературе, как правило, свойства биоуглей сравниваются со свойствами нативных углей на основании диаграммы Ван Кревелена, сопоставление по другим параметрам осуществляется реже. Изучение топливных характеристик получаемых материалов и их сравнение с характеристиками ископаемых углей позволит оценить перспективность биоугля как потенциального товарного продукта и определить сферу его применения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве сырья был использован гидролизный лигнин (ТУ 64-11-05-87, ООО "Промышленная группа", Россия).

Гидротермальная карбонизация

Гидротермальную карбонизацию проводили в стальном реакторе автоклавного типа объемом 0.5 л, оснащенном механической мешалкой, термопарой, манометром, трубчатой печью и изотермическим регулятором. В реактор помещали 30 г лигнина (на сухое состояние), смешанного с водой в массовом соотношении 1 : 4. Реактор нагревали до требуемой температуры и выдерживали в изотермическом режиме в течение 24 ч, затем охлаждали до комнатной температуры. Полученную суспензию разделяли на твердый остаток и жидкость на фильтре с размером пор 3-5 мкм. Фильтрацию проводили без применения дополнительного воздействия. Твердый остаток сушили при 105 °С в течение 24 ч. Биоугли, полученные при 190, 210, 230 и 250 °С, были маркированы как ГТК-Л-190, ГТК-Л-210, ГТК-Л-230 и ГТК-Л-250 соответственно.

Методы исследования

Термическая стабильность материалов была исследована на термоанализаторе TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo, Швейцария). Измерения проводили в корундовых тиглях объемом 150 мкл в диапазоне температуры от комнатной до 900 °С при скорости нагревания 10 °С/мин. Расход инертного газа (аргон) 70 мл/мин.

ИК-спектры регистрировали методом отражения на ИК-микроскопе Hyperion-2000 (Brukег, Германия), сопряженном с ИК-Фурье спектрометром IFS-66 v/s (Bruker, Германия, диапазон 600-4000 см⁻¹). Исследуемый образец предварительно растирали в ступке. После перемешивания с КВг таблетировали и проводили ИК-спектроскопическое исследование.

материалов определяли Зольность по ГОСТ Р 56881-2016, выход летучих веществ по ГОСТ 6382-2001.

Элементный анализ материалов был осуществлен с помощью элементного анализатора Flash 2000 (Thermo Scientific, Великобритания).

Содержание кислорода (О, мас. %) определяли из элементного материального баланса согласно уравнению:

O = 100 - (C + H + N + S + A)(1)где С, Н, N, S, А - содержание углерода, водорода, азота, серы и золы в пересчете на сухое

вещество соответственно.

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

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

$$HTC = 0.339[C] + 1.256[H] + 0.109[S] -$$

$$-0.109[O] - 0.0252[9H + W]$$
(3)

где С, Н, S, О – содержание углерода, водорода, серы, кислорода в пересчете на сухое вещество соответственно; W - влажность исследуемых материалов.

Для определения степени ароматичности (*f*) биоуглей использовали формулу, предложенную Ван Кревеленом [31]:

$$f_{\rm a} = \frac{(100 - V^{\rm dat}) \cdot 1200}{1240\rm C} \tag{4}$$

где V^{daf} – выход летучих веществ, %; С – содержание углерода в материале, %.

Степени деоксигенации, декарбонизации и дегидрогенизации определялись из элементного состава по следующим формулам:

$$O_{x} = m(100 - A_{0} - W_{0}) \cdot 10^{-2} \cdot Y_{x,0}$$
(5)

$$R_{x} = m(100 - A_{y} - W_{y}) \cdot 10^{-2} \cdot Y_{x,y} \cdot SY_{y}$$
(6)

$$R_{x} = m(100 - A_{i} - W_{i}) \cdot 10^{-2} \cdot Y_{x,i} \cdot SY_{i}$$
(6)

$$\begin{split} \mathbf{D}_x &= (1 - \mathbf{R}_x / \mathbf{O}_x) \cdot 100 \eqno(7) \\ \mathbf{r} \end{psilon} \mathbf{r} \end{psilon} \mathbf{r} &= \mathbf{M} \end{psilon} \mathbf{m} \\ \mathbf{r} \end{psilon} \mathbf{r} \end{psilon} \mathbf{r} \\ \mathbf{m} \end{psilon} \mathbf{m} \\ \mathbf{m} \\ \mathbf{m} \end{psilon} \mathbf{m} \\ \mathbf{m$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Массовый выход, элементный и технический анализ

В табл. 1 показано влияние температуры на выход биоугля, полученного ГТК лигнина. Можно видеть, что повышение температуры обработки приводит к снижению выхода целевого продукта. Так, при 190 °С выход биоугля достигал 85 %, а при 250 °С данный показатель был на 40 % ниже и достигал всего 50 %.

Было предположено [32], что снижение выхода биоугля при ГТК лигнина происходит вследствие разрыва С-О-связей (β-О-4 и α-О-4), по-

ТАБЛИЦА 1

Массовый выход, элементный и технический анализ исходного лигнина и биоуглей, полученных гидротермальной карбонизацией при различных температурах

следующего деалкилирования высвобожденных фрагментов и растворения их в воде. При этом основными продуктами, обнаруженными в водной фазе, являются гваякол, катехолкрезолы и фенолы, а также кислоты, сложные эфиры и углеводороды [33].

Следует отметить, что прямые С-С-кольцевые связи и связи 4-О-5 лигнина не затрагиваются в процессе ГТК, ароматическая структура после обработки сохраняется и подвергается уплотнению [3]. Можно видеть, что значения выходов биоуглей, полученных при 230 и 250 °С, близки друг к другу. Это может быть связано с развитием углеродной структуры путем сшивки и повторной полимеризации через С-С- и 4-О-5-связи фенольных фрагментов из водной среды [22]. Похожие зависимости для выхода биоугля, полученного ГТК лигнина, наблюдали в работе [20].

В табл. 1 также представлены результаты элементного анализа исходного лигнина и полученных биоуглей. Биоугли отличаются от лигнина более высоким содержанием углерода и меньшей долей кислорода. Наибольшим содержанием углерода (71.8 %) обладал образец ГТК-Л-250, указанный показатель которого был близок к содержанию углерода в каменных углях. Глубина деоксигенации увеличивается с ростом температуры обработки: образец

Показатель	Образец				
	Лигнин	ГТК-Л-190	ГТК-Л-210	ГТК-Л-230	ГТК-Л-250
Массовый выход, %	100	84.8	70.5	57.9	50.3
Элементный анализ, мас. % ОМУ:					
Азот	0.7	0.7	0.7	0.9	0.9
Углерод	58.8	67.2	66.5	68.7	71.8
Водород	5.9	5.8	4.7	5.0	6.1
Сера	-	_	-	-	_
Кислород	34.1	26.2	27.8	25.1	20.3
Теплотворная способность на ОМУ, МДж/кг:					
Высшая	23.7	27.2	25.5	26.8	29.8
Низшая	22.3	25.8	24.3	25.6	28.3
Технический анализ, %:					
Зольность	6.5	4.5	5.4	5.7	9.7
Выход летучих веществ	67.5	56.5	50.2	48.7	44.1
Доля фиксированного углерода	26	39	44.4	45.6	46.2
Топливное отношение	0.39	0.69	0.89	0.94	1.05
Степень ароматичности, %	0.57	0.65	0.76	0.76	0.83

Примечания. 1. ГТК – гидротермальная карбонизация; Л – лигнин; ОМУ – органическая масса угля. 2. Прочерк – не обнаружено. ГТК-Л-190 содержал 26.2 % кислорода (см. табл. 1). Повышение температуры обработки до 250 °C (ГТК-Л-250) позволило снизить долю кислорода до 20.3 %, что на 14 % меньше, чем у исходного сырья.

В общем, биоугли, полученные ГТК лигнина, имели элементный состав, сопоставимый с составом бурых углей [34]. Основными механизмами снижения кислорода при гидротермальной обработке лигнина являются деметилирование метоксильных функциональных групп структурных единиц лигнина и реакции дегидроксилирования [35, 36]. Похожие зависимости изменения элементного состава при ГТК лигнина наблюдали в работах [37, 38].

Известно [39], что теплотворные способности материалов находятся в строгой зависимости от их элементного состава. Гидротермальная карбонизация лигнина привела к росту теплотворных способностей биоуглей на 8–18 % и позволила достигнуть показателей битуминозных углей (см. табл. 1). Повышение температуры гидротермальной обработки способствовало росту теплотворных способностей биоуглей. Наибольшими значениями ВТС и НТС характеризовался образец ГТК-Л-250 (29.8 и 28.3 МДж/кг соответственно), поскольку он был в наибольшей степени деоксигенирован и содержал высокую долю углерода.

Важные характеристики твердого топлива содержание фиксированного углерода и выход летучих соединений (см. табл. 1). В частности, высокий выход летучих веществ негативно влияет на эффективность сгорания топлива, а также приводит к значительным выбросам загрязняющих веществ при прямом сжигании [40]. В табл. 1 представлен технический анализ исходного лигнина и биоуглей, полученных его ГТК. Исходный лигнин обладал высоким выходом летучих веществ (67 %) и низким содержанием фиксированного углерода (26 %). Выход летучих веществ из биоуглей снижался с ростом температуры гидротермальной обработки лигнина (см. табл. 1). В то же время, доля фиксированного углерода изменялась антибатно: наблюдался ее рост. Повышение температуры со 190 до 250 °C привело к уменьшению выхода летучих веществ на 30 % и росту фиксированного углерода на 20 %.

На содержание фиксированного углерода также влияет и зольность материалов. В отличие от других типов термохимической обработки в случае ГТК, особенно в мягких условиях, наблюдается выщелачивание минеральной части в водную среду [41]. Например, образец ГТК-Л-190 обладал на 30 % меньшей зольностью в сравнении с исходным лигнином. Повышение температуры обычно способствует большей деструкции органических компонентов, что приводит к росту содержания золы в образцах. Тем не менее, образцы ГТК-Л-210 и ГТК-Л-230 характеризовались меньшим содержанием минеральных компонентов в сравнении с необработанным лигнином. Известно [42], что бурые угли в среднем характеризуются выходом летучих веществ 44-56 %, а каменные до 48 %. Соответственно, по этой характеристике биоугли, полученные ГТК лигнина при 190 и 210 °C, сопоставимы с ископаемыми бурыми углями, а биоугли, полученные при 230 и 250 °С. – с каменными углями.

Топливное отношение (см. табл. 1) - отношение фиксированного углерода к выходу летучих веществ - является показателем, позволяющим предсказывать поведение угля и биотоплива при сгорании [43, 44]. При использовании биоуглей в существующих энергетических циклах угольных электростанций желательно, чтобы топливное отношение биоугля было сравнимо с данным показателем ископаемого угля, так как станция приспособлена для его сжигания. Топливное отношение у необработанного лигнина - 0.39. Его гидротермальная обработка позволила значительно улучшить этот показатель: биоугли, полученные при температуре выше 210 °C, обладали вдвое большим показателем топливного отношения, близким к показателю суббитуминозных (бурых) углей (0.9-1.0) [45].

Еще одной характеристикой, определяющей реакционную способность углей при их термической переработке, является степень ароматичности структуры органической массы угля (см. табл. 1) [46]. Известно, что степень ароматичности возрастает с уменьшением выхода летучих веществ [47], что соотносится с получаемыми в исследовании данными. Повышение степени ароматичности углей положительно сказывается на длительности и эффективности горения. Также угли, содержащий большое количество ароматических фрагментов, являются предпочтительным сырьем для коксохимических производств. Биоугли, получаемые ГТК лигнина при температурах выше 210 °С (см. табл. 1), имели степень ароматичности более 0.76, что близко к аналогичному показателю бурых углей и каменных углей низкой стадии метаморфизма [34].

На рис. 1 показано влияние температуры ГТК лигнина на степень декарбонизации, дегид-

рогенизация и деоксигенации материала. Довольно высокая теплотворная способность образца ГТК-Л-190, полученного в наиболее мягких условиях, может быть связана с низкой степенью декарбонизации материала, что позволило сохранить в биоугле максимальное количество углерода. Однако образец ГТК-Л-190 характеризовался при этом довольно высокими степенями деоксигенации (33 %) и дегидрогенизации (16 %). Следовательно, снижение массы материала в этом случае происходило за счет удаления кислорода вследствие протекания реакций дегидратации, и почти весь углерод сохранялся в материале.

Повышение температуры гидротермальной обработки способствовало росту степени декарбонизации (рис. 2), что, по-видимому, связано с деструкцией исходного лигнина. При жестких условиях ГТК (250 °C) в получаемом биоугле сохраняется всего 60 % углерода исходного лигнина.

Было показано, что повышение температуры ГТК лигнина оказывает положительное влияние на степень деоксигенации материала (см. рис. 1): после жесткой обработки (при 250 °C) она может достигать 70 %.

Степени дегидрогенизации образцов ГТК-Л-230 и ГТК-Л-250 были сопоставимы. Это свидетельствует о том, что уже при 230 °С реакции деметилирования и дегидрирования позволяют снизить наибольшее количество метоксильных и гидроксильных групп. Следовательно, деоксигенация материала при температуре 250 °С активно реализуется также и за счет разрыва β -О-4 и α -О-4 связей. В итоге сохранение наибольшего количество углерода в материале достигается за счет гидротермальной обработки при низких температурах, однако высокие температуры благотворно влияют на степень деоксигенации материалов.

Диаграмма Ван Кревелена

Для наглядной иллюстрации качества углеродных материалов применяется диаграмма Ван Кревелена. На диаграмме снижение атомных отношений H/C и O/C свидетельствует о более высокой степени углефикации материала и, следовательно, об увеличении энергетического потенциала исследуемого топлива. Известно [48], что различным видам топлив соответствуют определенные атомные отношения H/C и O/C: биомасса – H/C 1.3–2.1 и O/C 0.44– 0.88; торф – H/C 1.0–1.5 и O/C 0.32–0.52; бурый



Рис. 1. Влияние температуры (T_i , °С) гидротермальной карбонизации лигнина на степень декарбонизации, дегидрогенизации и деоксигенации образцов. Здесь и на рис. 2–4: образцы ГТК-Л- T_i , где ГТК – гидротермальная карбонизация; Л – лигнин; T_i – температура ГТК (°С).

уголь – H/C 0.88–1.24 и O/C 0.2–0.35; каменный уголь – H/C 0.44–1.0 и O/C 0.02–0.24; антрацит – H/C 0–0.4 и O/C 0–0.08 [49].

К основным реакциям, за счет которых достигается углефикация биомассы, можно отнести дегидратацию, декарбоксилирование и деметилирование.

На рис. 2 представлена диаграмма Ван Клевелена для биоуглей, полученных ГТК лигнина.



Рис. 2. Диаграмма Ван Кревелена для лигнина и биоуглей, полученных его гидротермальной карбонизацией. На врезке указаны направления процессов, приводящих к смещению атомных соотношений H/C и O/C, – дегидратации, декарбоксилирования и деметилирования. Обозн. см. рис. 1.

Получаемые биоугли характеризовались меньшими значениями отношений H/C и O/C, чем исходный материал. Исходный лигнин находился в переходной области между биомассой и торфом, что было ожидаемо, поскольку торф имеет значительное содержание лигнина в своем составе (более 60 %) [49]. Изменение атомных отношений H/C и O/C показало, что гидротермальная обработка лигнина при температурах 190-230 °C приводила к смещению биоуглей в область бурых углей. Образец ГТК-Л-250 находился на границе бурых и каменных углей.

Основной реакцией, влияющей на улучшение топливных характеристик, является дегидратация (см. рис. 2). Потеря гидроксильных групп биоуглей в результате дегидратации положительно сказывается на гидрофобных и топливных характеристиках материалов. При повышении температуры гидротермальной обработки до 250 °C наблюдалось также декарбоксилирование материала, которое можно связать с его более глубокой деструкцией и протекающими реакциями конденсации [50]. Похожие зависимости для биоуглей, полученных путем ГТК, наблюдаются в работе [51].

Термогравиметрическое исследование биоуглей

На рис. 3 представлены данные термического анализа исходного лигнина и биоуглей, полученных ГТК. Термический анализ образцов был проведен для оценки теплового потока во время нагрева. Общая потеря массы у биоуглей происходит более плавно, чем потеря массы исходного лигнина (см. рис. 3, *a*). Температура начала деструкции биоуглей была ниже (186-220 °C), чем у лигнина (236 °C), что свидетельствует об их большей реакционной способности, которая может быть следствием частичного разложения сложной трехмерной молекулярной структуры лигнина в процессе ГТК [37].

Повышение температуры ГТК лигнина оказало положительное влияние на термическую стабильность материала: общая потеря массы для исходного лигнина составляла 72 %, для образца ГТК-Л-190 – 60 %, а для образца ГТК-Л-250 – 51 %. Термическая стабильность биоуглей связана с увеличением содержания фиксированного углерода, а также с образованием относительно устойчивых соединений, получающихся в результате реакций конденсации при гидротермальной обработке [52].

Из данных дифференциальной термогравиметрии (ДТГ, см. рис. 3, б) можно сделать вывод, что ГТК лигнина позволила получить биоугли, имеющие более высокую температуру деструкции. Известно [53], что повышение этого показателя положительно сказывается на топливных характеристиках материалов, обеспечивая более полное сгорание и эффективное использование энергии. На кривой ДТГ необработанного лигнина максимум пика наблюдали при 357 °C. Для биоуглей, полученных выше 210 °C, температура наибольшей скорости разложения варьировалась от 411 до 423 °C. Для образца ГТК-Л-190, полученного в наиболее мягких условиях, наблюдали два пика потери массы (при 308 и 404 °C), что, возможно, связано с выходом из биоугля летучих веществ разной природы. Снижение интенсивности пиков в области около 400 °С при повышении температуры ГТК свидетельствует о меньшем содержании летучих соединений в биоуглях, полученных в более жестких условиях.

Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, см. рис. 3, в), потеря массы исходного лигнина характеризовалась выделением 1518 Дж/г тепла. У биоуглей тепловой эффект был выше на 34-73 %. Величина теплового эффекта возрастала для биоуглей, полученных в более жестких условиях, достигая 2634 Дж/г для образца ГТК-Л-250. Более того, параллельно с ростом величины тепловыделения с повышением температуры ГТК увеличивался температурный диапазон, в котором тепловыделение протекает. У исходного лигнина активное тепловыделение наблюдали в области 200-585 °C, у образца ГТК-Л-190 при 190-645 °C, у ГТК-Л-250 - при 140-680 °С. Таким образом, ГТК позволила получить термически устойчивый материал, имеющий более высокие показатели тепловыделения в более широком диапазоне температур.

ИК-спектроскопия

На рис. 4 представлены ИК-спектры исследованных образцов исходного лигнина и биоуглей, полученных его ГТК.

Данные ИК-Фурье спектроскопии свидетельствуют о структурных изменениях биоуглей, связанных со снижением количества и окислением функциональных групп ароматических колец. Также биоугли были более дегидратированы в сравнении с исходным лигнином. Следует отметить, что гидротермальная обработка лигнина практически не затрагивала целостность ароматических колец.



Рис. 3. Данные термического анализа – ТГ (*a*), ДТГ (б), ДСК (*в*) – для образцов: 1 – ГТК-Л-250; 2 – ГТК-Л-230; 3 – ГТК-Л-210; 4 – ГТК-Л-190; 5 – исходный лигнин. Обозн. см. рис. 1.

В биоуглях наблюдается значительное снижение интенсивности полос поглощения (п. п.) в области 1030 см⁻¹, характерной для различных типов колебаний, таких как ароматические C-H плоскостные деформационные колебания гваяцильного кольца и C-O-(H) колебания первичных алифатических спиртовых и эфирных C-O-(C)-групп в ароматических структурах G-типа [54], что в целом может свидетельствовать о процессе деоксигенации биоуглей в ходе гидротермальной обработки. Также на уменьшение кислородосодержащих групп в биоуглях указываем снижение интенсивности п. п. 1155 см⁻¹ (колебания связей С-О в сложных эфирных группах) и 1055 см⁻¹ (валентные колебания С-О-С-групп) [55].

В целом диапазон 1400-1100 см⁻¹ является наиболее важным для лигнина, поскольку в этой области присутствуют п. п., характерные для единиц G (гваяцила) (1267 и 1219 см⁻¹) и S (сирингила) (1327 и 1123 см⁻¹) [56]. ИК-спектр исходного лигнина содержит G-пики. Это мо-



Рис. 4. ИК-спектры образцов исходного лигнина и гидротермально обработанного лигнина: 1 – исходный лигнин; 2 – ГТК-Л-190; 3 – ГТК-Л-210; 4 – ГТК-Л-230; 5 – ГТК-Л-250. Обозн. см. рис. 1.

жет указывать на то, что он был получен при обработке хвойных пород древесины [56]. Данные п. п. сохраняются в биоуглях и после гидротермальной обработки. В биоуглях также наблюдается интенсификация пика при 1079 см⁻¹, относящегося к С=О-группам, более того, наличие пика в области 1600 см⁻¹ может свидетельствовать о включении этих групп в систему сопряжения с непредельными ароматическими связами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение влияния температуры ГТК на свойства биоуглей, полученных из лигнина, позволило установить, что повышение температуры обработки материала негативно влияет на выход целевого продукта, однако позволяет улучшить топливные характеристики и термическую стабильность получаемых биоуглей. Биоугли имели теплотехнические характеристики, схожие с показателями битуминозных углей, хотя, согласно техническому анализу, материалы были сопоставимы с суббитуминозными углями. Следовательно, ГТК можно рассматривать как способ получения материалов - альтернативных аналогов ископаемых углей, решая сразу две экологические проблемы: утилизацию отходов и снижение антропогенных выбросов.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 22-23-00900.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП "Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии" ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Leng E., Guo Y., Chen J., Liu S., E J., Xue Y. A comprehensive review on lignin pyrolysis: Mechanism, modeling and the effects of inherent metals in biomass // Fuel. 2022. Vol. 309. Art. 122102.
- 2 Ralph J., Lapierre C., Boerjan W. Lignin structure and its engineering // Curr. Opin. Biotechnol. 2019. Vol. 56. P. 240-249.
- 3 Vanholme R., Demedts B., Morreel K., Ralph J., Boerjan W. Lignin biosynthesis and structure // Plant Physiol. 2010. Vol. 153, No. 3. P. 895-905.
- 4 Pasangulapati V., Ramachandriya K. D., Kumar A., Wilkins M. R., Jones C. L. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass // Bioresour. Technol. 2012. Vol. 114. P. 663-669.
- 5 Yu O., Kim K. H. Lignin to materials: A focused review on recent novel lignin applications // Appl. Sci. 2020. Vol. 10, No. 13. Art. 4626.
- 6 Передерий С. Биотопливо из отходов гидролизных заводов // ЛесПромИнформ. 2021. № 3 (157). С. 108-113.
- 7 Demirbaş A. Estimating of structural composition of wood and non-wood biomass samples // Energy Sources. 2005. Vol. 27, No. 8. P. 761-767.
- 8 Zaichenko V. M., Krysanova K. O., Pudova Ya. D., Krylova A. Yu. Transformations of the structural components of sawdust and peat under conditions of hydrothermal carbonization and torrefaction // Solid Fuel Chem. 2022. Vol. 56, No. 4. P. 259-264.
- 9 Stirling R. J., Snape C. E., Meredith W. The impact of hydrothermal carbonisation on the char reactivity of biomass // Fuel Process. Technol. 2018. Vol. 177. P. 152-158.
- 10 Picone A., Volpe M., Messineo A. Process water recirculation during hydrothermal carbonization of waste biomass: Current knowledge and challenges // Energies. 2021. Vol. 14, No. 10. Art. 2962.
- 11 Kambo H. S., Dutta A. Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel // Energy Convers. Manage. 2015. Vol. 105. P. 746–755.
- 12 Krysanova K., Krylova A., Zaichenko V. Properties of biochar obtained by hydrothermal carbonization and torrefaction of peat // Fuel. 2019. Vol. 256. Art. 115929.
- 13 Zhang Z., Zhu Z., Shen B., Liu L. Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review // Energy. 2019. Vol. 171. P. 581-598.
- 14 John K. I., Omorogie M. O. Biomass-based hydrothermal carbons for catalysis and environmental cleanup: A review // Green Chem. Lett. Rev. 2022. Vol. 15, No. 1. P. 162-186.
- 15 Wang F., Wang J., Gu C., Han Y., Zan S., Wu S. Effects of process water recirculation on solid and liquid products from hydrothermal carbonization of *Laminaria* // Bioresour. Technol. 2019. Vol. 292. Art. 121996.
- 16 Wang Y.-J., Yu Y., Huang H.-J., Yu C.-L., Fang H.-S., Zhou C.-H., Yin X., Chen W.-H., Guo X. C. Efficient conversion of sewage sludge into hydrochar by microwave-assisted hydrothermal carbonization // Sci. Total Environ. 2022. Vol. 803. Art. 149874.
- 17 Patel N., Acharya B., Basu P. Hydrothermal carbonization (HTC) of seaweed (macroalgae) for producing hydrochar // Energies. 2021. Vol. 14, No. 7. Art. 1805.
- 18 Zhu G., Yang L., Gao Y., Xu J., Chen H., Zhu Y., Wang Y., Liao C., Lu C., Zhu C. Characterization and pelletization of cotton stalk hydrochar from HTC and combustion kinetics of hydrochar pellets by TGA // Fuel. 2019. Vol. 244. P. 479–491.

- 19 Kim D., Lee K., Park K. Y. Upgrading the characteristics of biochar from cellulose, lignin, and xylan for solid biofuel production from biomass by hydrothermal carbonization // J. Ind. Eng. Chem. 2016. Vol. 42. P. 95–100.
- 20 Kang S., Li X., Fan J., Chang J. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, xylose, and wood meal // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. Vol. 51, No. 26. P. 9023–9031.
- 21 Demir M., Kahveci Z., Aksoy B., Palapati N. K., Subramanian A., Cullinan H. T., El-Kaderi H. M., Harris C. T., Gupta R. B. Graphitic biocarbon from metal-catalyzed hydrothermal carbonization of lignin // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. Vol. 54, No. 43. P. 10731–10739.
- 22 Ivantsov M. I., Krysanova K. O., Grabchak A. A., Kulikova M. V. Hydrogenation of CO in the presence of Fe-containing materials based on carbon supports // Eurasian Chem. J. 2022. Vol. 24, No. 4. P. 303-311.
- 23 Fang J., Zhan L., Ok Y. S., Gao B. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass // J. Ind. Eng. Chem. 2018. Vol. 57. P. 15-21.
- 24 Latham K. G., Matsakas L., Figueira J., Rova U., Christakopoulos P., Jansson S. Examination of how variations in lignin properties from Kraft and organosolv extraction influence the physicochemical characteristics of hydrothermal carbon // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2021. Vol. 155. Art. 105095.
- 25 Hwang U. T., Bae J., Lee T., Hwang S. Y., Kim J. C., Park J., Choi I. G., Kwak H. W., Hwang S. W., Yeo H. Analysis of carbonization behavior of hydrochar produced by hydrothermal carbonization of lignin and development of a prediction model for carbonization degree using near-infrared spectroscopy // J. Korean Wood Sci. Technol. 2021. Vol. 49, No. 3. P. 213–225.
- 26 Арапова О. В., Чистяков А. В., Цодиков М. В., Моисеев И. И. Лигнин – возобновляемый ресурс углеводородных продуктов и энергоносителей (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60, № 3. С. 251–269.
- 27 Mao H., Chen X., Huang R., Chen M., Yang R., Lan P., Zhou M., Zhang F., Yang Yu, Zhou X. Fast preparation of carbon spheres from enzymatic hydrolysis lignin: Effects of hydrothermal carbonization conditions // Sci. Rep. 2018. Vol. 8, No. 1. Art. 9501.
- 28 Guo N., Li M., Sun X., Wang F., Yang R. Enzymatic hydrolysis lignin derived hierarchical porous carbon for supercapacitors in ionic liquids with high power and energy densities // Green Chem. 2017. Vol. 19, No. 11. P. 2595-2602.
- 29 Li H., Shi F., An Q., Zhai S., Wang K., Tong Y. Threedimensional hierarchical porous carbon derived from lignin for supercapacitors: Insight into the hydrothermal carbonization and activation // Int. J. Biol. Macromol. 2021. Vol. 166. P. 923-933
- 30 Li X., Liu X., Su Y., Jiang T., Li D., Ma X. Green synthesis of carbon quantum dots from wasted enzymatic hydrolysis lignin catalyzed by organic acids for UV shielding and antioxidant fluorescent flexible film // Ind. Crops Prod. 2022. Vol. 188. Art. 115568.
- 31 Van Krevelen D. V. Coal. Amsterdam-London-New York-Princeton: Elsevier Publishing Company, 1961. 541 p.
- 32 Ruan X., Liu Y., Wang G., Frost R. L., Qian G., Tsang D. C. Transformation of functional groups and environmentally persistent free radicals in hydrothermal carbonisation of lignin // Bioresour. Technol. 2018. Vol. 270. P. 223–229.
- 33 Lu J., Liu Z., Zhang Y., Savage P. E. Synergistic and antagonistic interactions during hydrothermal liquefaction of soybean oil, soy protein, cellulose, xylose, and lignin // ACS Sustainable Chem. Eng. 2018. Vol. 6, No. 11. P. 14501–14509.

- 34 Фарберова Е. А., Чиркова Н. А., Ходяшев Н. Б., Тиньгаева Е. А. Исследование ископаемых углей методом инфракрасной спектроскопии // Науч.-техн. вестн. Поволжья. 2014. № 5. С. 86–90.
- 35 Pińkowska H., Wolak P., Złocińska A. Hydrothermal decomposition of alkali lignin in sub- and supercritical water // Chem. Eng. J. 2012. Vol. 187. P. 410–414.
- 36 Yong T. L.-K., Matsumura Y. Kinetic analysis of lignin hydrothermal conversion in sub- and supercritical water // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. Vol. 52, No. 16. P. 5626-5639.
- 37 Rodríguez Correa C., Stollovsky M., Hehr T., Rauscher Y., Rolli B., Kruse A. Influence of the carbonization process on activated carbon properties from lignin and lignin-rich biomasses // ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. Vol. 5, No. 9. P. 8222–8233.
- 38 Musa U., Castro-Díaz M., Uguna C. N., Snape C. E. Effect of process variables on producing biocoals by hydrothermal carbonisation of pine Kraft lignin at low temperatures // Fuel. 2022. Vol. 325. Art. 124784.
- 39 Mafu L. D., Neomagus H. W., Everson R. C., Strydom C. A., Carrier M., Okolo G. N., Bunt J. R. Chemical and structural characterization of char development during lignocellulosic biomass pyrolysis // Bioresour. Technol. 2017. Vol. 243. P. 941-948.
- 40 Khan A. A., de Jong W., Jansens P. J., Spliethoff H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies // Fuel Process. Technol. 2009. Vol. 90, No. 1. P. 21-50.
- 41 Smith A. M., Singh S., Ross A. B. Fate of inorganic material during hydrothermal carbonisation of biomass: Influence of feedstock on combustion behaviour of hydrochar // Fuel. 2016. Vol. 169. P. 135-145.
- 42 Кузнецов Б. Н., Шендрик Т. Г., Щипко М. Л., Чесноков В. Н., Шарыпов В. И., Осипов А. М. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 212 с.
- 43 Kurose R., Ikeda M., Makino H., Kimoto M., Miyazaki T. Pulverized coal combustion characteristics of high-fuelratio coals // Fuel. 2004. Vol. 83, No. 13. P. 1777-1785.
- 44 Sahu S. G., Sarkar P., Chakraborty N., Adak A. K. Thermogravimetric assessment of combustion characteristics of blends of a coal with different biomass chars // Fuel Process. Technol. 2010. Vol. 91, No. 3. P. 369-378.
- 45 Itoh T., Iwabuchi K., Maemoku N., Chen S., Taniguro K. Role of ambient pressure in self-heating torrefaction of dairy cattle manure // PLoS One. 2020. Vol. 15, No. 5. Art. e0233027.
- 46 Федорова Н. И., Хицова Л. М., Исмагилов З. Р. Термогравиметрическое исследование в окислительной среде витринитов каменных углей различных стадий метаморфизма // Химия уст. разв. 2018. Т. 26, № 2. С. 217-224.
- 47 Mongush G. R. Research of change of technical indicators and chemical properties (method of the IK-spectral analysis) coal mixes of the Tuva fields // Int. J. Appl. Fundam. Res. 2019. Vol. 12. P. 157–162.
- 48 Duman G., Balmuk G., Cay H., Kantarli I. C., Yanik J. Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization: Effect on fuel properties and combustion behavior of agricultural wastes // Energy Fuels. 2020. Vol. 34, No. 9. P. 11175-11185.
- 49 Krysanova K., Krylova A., Kulikova M., Kulikov A., Rusakova O. Biochar characteristics produced *via* hydrothermal carbonization and torrefaction of peat and sawdust // Fuel. 2022. Vol. 328. Art. 125220.
- 50 Reza M. T., Uddin M. H., Lynam J. G., Hoekman S. K. Hydrothermal carbonization of loblolly pine: Reaction chemistry and water balance // Biomass Convers. Biorefinery. 2014. Vol. 4, No. 4. P. 311-321.

- 51 Zhuang X., Zhan H., Song Y., Yin X., Wu C. Structurereactivity relationships of biowaste-derived hydrochar on subsequent pyrolysis and gasification performance // Energy Convers. Manage. 2019. Vol. 199. Art. 112014.
- 52 Atta-Obeng E., Dawson-Andoh B., Seehra M. S., Geddam U., Poston J., Leisen J. Physico-chemical characterization of carbons produced from technical lignin by subcritical hydrothermal carbonization // Biomass Bioenergy. 2017. Vol. 107. P. 172–181.
- 53 Liu Z., Balasubramanian R. Upgrading of waste biomass by hydrothermal carbonization (HTC) and low temperature pyrolysis (LTP): A comparative evaluation // Appl. Energy. 2014. Vol. 114. P. 857-864.
- 54 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Смотрина О. В., Лырщиков С. Ю., Брюховецкая Л. В., Исмагилов З. Р. Структурно-групповой состав гуминовых кислот бурых углей и их физиологическая активность // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 4. С. 439–444
- 55 Ajjan F. N., Casado N., Rebiś T., Elfwing A., Solin N., Mecerreyes D., Ingangs O. High performance PEDOT/lignin biopolymer composites for electrochemical supercapacitors // J. Mater. Chem. A. 2016. Vol. 4, No. 5. P. 1838-1847.
- 56 Latham K. G., Matsakas L., Figueira J., Kozyatnyk I., Rova U., Christakopoulos P., Jansson S. Impact of temperature and residence time on the hydrothermal carbonization of organosolv lignin // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2022. Vol. 166. Art. 105623.