

Исследование минеральных компонентов биоуглей из опила, полученных низкотемпературными методами*

DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2021-12-41-43>

КРЫСАНОВА К.О.

Научный сотрудник
Института нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН),
119991, г. Москва, Россия,
e-mail: kristinakrysanova@gmail.com

КРЫЛОВА А.Ю.

Доктор хим. наук, старший научный сотрудник
Института нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН),
119991, г. Москва, Россия

ПУДОВА Я.Д.

Младший научный сотрудник
Объединенного института
высоких температур РАН (ОИВТ РАН),
125412, г. Москва, Россия

БОРИСОВ А.В.

Студент
Российского химико-технологического университета
имени Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева),
125047, г. Москва, Россия

В работе было изучено влияние гидротермальной карбонизации и торрефикации на теплофизические характеристики биоуглей, полученных из опила. Установлено, что для обоих процессов увеличение температуры протекания процесса способствует снижению выхода продуктов и содержанию кислорода в продуктах. Последнее в свою очередь увеличивает теплотворную способность материалов. Также в процессе обработки биомассы гидротермальной карбонизацией, при низкой температуре наблюдалось выщелачивание минеральных компонентов в воду, что не происходило при торрефикации. Было выявлено, что мигрируют в жидкую фазу в основном щелочные и щелочноземельные металлы.

Ключевые слова: возобновляемая энергия, биомасса, торрефикация, гидротермальная карбонизация, биоуголь.

Для цитирования: Исследование минеральных компонентов биоуглей из опила, полученных низкотемпературными методами / К.О. Крысанова, А.Ю. Крылова, Я.Д. Пудова и др. // Уголь. 2021. № 12. С. 41-43. DOI: 10.18796/0041-5790-2021-12-41-43.

ВВЕДЕНИЕ

Современными низкотемпературными способами переработки биомассы в топливо, пригодное для энергетических целей, являются гидротермальная карбонизация (ГТК) и торрефикация. Особенностью этих процессов являются мягкие условия их осуществления в сравнении с хорошо изученным пиролизом, что позволяет существенно улучшить общую экономику термической обработки. Торрефикация протекает при 200-300°C, для реализации процесса требуется предварительно высушивать сырье до 10-15%-ной влажности [1]. Последнее зачастую представляет определенную трудность, учитывая высокую изначальную влажность биомассы. ГТК в отличие от торрефикации протекает при более низких температурах и обязательно в присутствии значительного количества жидкой воды (то есть воды, находящейся в субкритических условиях), что делает возможным переработку биомасс высокой влажности без предварительной подготовки [2].

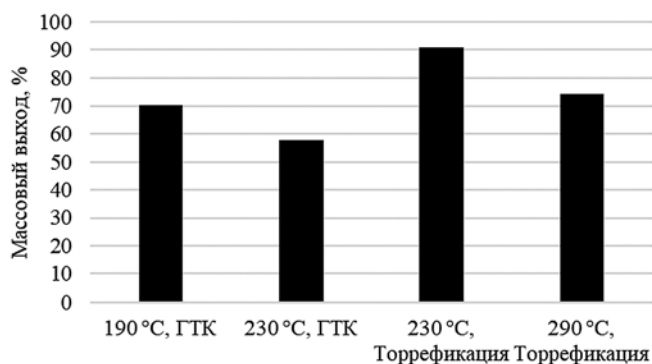
Целью данной работы является исследование влияния вида низкотемпературной термической обработки в присутствии воды (ГТК) или без (торрефикация) на теплофизические характеристики полученных биоуглей из опила.

ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве сырья для получения биоугля был использован опил деревьев хвойных пород (Красноярский край). Перед проведением экспериментов образцы были предварительно высушены в сушильном шкафу при температуре 105°C до влажности 5±0,5%.

На рисунке представлены массовые выходы для торрефиката и карбонизата из опила.

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



Массовые выходы биоугля

Выход биоугля, полученного гидротермальной карбонизацией был значительно ниже (60-70%), чем при торрефикации (75-90%). Для обоих процессов увеличение температуры способствовало большей степени декомпозиции структурных компонентов, результатом чего выступало снижение выходов. Потери материала происходили за счет разрушения целлюлозы и гемицеллюлоз как менее термостабильных компонентов в сравнении с лигнином [3]. При температуре 230°C выход карбонизата был на 30% меньше, чем у торрефиката при той же температуре, что может быть объяснено присутствием воды в процессе. Первым шагом реакции ГТК является гидролиз: вода вступает в реакцию с гемицеллюлозами или целлюлозой и разрывает связи простых и сложных эфиров. Известно [4], что «чистая» гемицеллюлоза начинает гидролизоваться при температуре выше 180°C, а гидролиз «чистой» целлюлозы протекает при температуре выше 230°C. В случае торрефикации процессы деполимеризации гемицеллюлоз протекают при температурах от 200 до 340°C [5], а целлюлозы – от 300-400°C [6]. Можно предположить, что при торрефикации при 230°C целлюлоза разрушалась в меньшей степени, чем при ГТК, поэтому для торрефиката выход продукта был выше.

Элементный состав биоуглей (табл. 1) указывает на высокую степень карбонизации и деоксигенации в сравнении с исходным сырьем.

Биоуголь, полученный методом ГТК при наиболее «жестких условиях» – температуре 230°C, обладал наименьшим содержанием кислорода (23,05%). Торрефикат, полученный при той же температуре, характеризовался большим содержанием кислорода (38,24%). Основными механизмами, способствующими деоксигенации материала в процессе ГТК, являются дегидратация и декарбоксилирование гидролизованных продуктов, которые высвобождают H₂O, а также CO₂ [7]. В процессе торрефикации снижение кислорода также идет за счет реакций дегидратации, а также путем декарбонилирования и декарбоксилирования структурных компонентов биомассы – целлюлозы и гемицеллюлозы, способствующих выделению CO и CO₂ [8, 9]. Повышение температуры проведения процессов, и в ГТК, и в торрефикации, способствовало интенсификации протекающих реакций и приводило к более глубокому удалению кислорода из материалов. Элементный состав влияет на теплотворные способности материалов и увеличение углерода в составе продукта и приводит к росту энергетического потенциала полученного биоугля.

Зольность образцов, полученных торрефикацией, увеличивается с возрастанием температуры (с 0,58% при 230°C до 0,83% при 290°C). Эффект связан с деструкцией структурных компонентов биомасс, приводящих к потере органической массы сырья. Поскольку минеральные компоненты не могут мигрировать с током газа, то наблюдается рост концентрации неорганической части.

В случае ГТК при низких температурах обработки (190°C) наблюдается выщелачивание минеральной части сырья в жидкость. Согласно табл. 2, уменьшение концентрации неорганической части происходит благодаря миграции в жидкость щелочных (K, Na) и щелочноземельных металлов (Mg, Ca).

Таблица 1

Теплофизические характеристики исходного сырья

Метод обработки	T, °C	Элементный анализ, мас. %					Технический анализ, мас. %			Теплотворная способность, МДж/кг	
		C	H	N	S	O	VM	FC	Ash	Q _{выш}	Q _{низ}
Опил	-	48,78	5,85	0,11	0,25	44,47	83,75	15,71	0,54	19,06	17,74
ГТК	190	57,36	5,67	0,09	0,23	36,38	76,70	23,03	0,27	22,63	21,34
	230	69,73	5,54	0,12	0,24	23,05	66,27	32,41	0,92	28,11	26,85
Торрефикация	230	54,26	6,72	0,15	0,04	38,24	76,87	22,55	0,58	22,67	21,15
	290	59,25	6,46	0,12	0,03	33,41	72,78	26,39	0,83	24,57	23,10

Таблица 2

Элементный состав биоуглей, полученных низкотемпературной обработкой опила при разных температурах

Метод обработки	T, °C	Содержание элемента (г/г биомассы), %							
		Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Zn
Опил	-	0,001	0,083	0,001	0,013	0,015	0,020	0,004	0,002
ГТК	190	0,003	0,063	0,008	0,003	0,004	0,011	≤ ПО	0,002
	230	0,019	0,124	0,049	0,006	0,030	0,018	0,003	0,005
Торрефикация	230	0,012	0,093	0,009	0,014	0,017	0,022	0,005	0,003
	290	0,016	0,137	0,021	0,022	0,013	0,028	0,009	0,002

При этом Na не определяется в образце, полученном при ГТК 190°C, концентрации K и Mg снижаются (около 70%), Ca – 25%, Mn – 45%. Концентрация элементов Fe, Al и Zn возрастает в процессе ГТК и увеличивается с ростом температуры протекания процесса. Похожая зависимость наблюдается и в других исследованиях [10, 11]. Высокая степень выщелачивания Na и K может быть объяснена нахождением данных элементов в биомассе в форме ионных солей, которые легко диссоциируются в воде [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермальная карбонизация и торрефикация – перспективные способы переработки биомасс в биоугли топливного назначения. Сравнение процессов позволяет сделать вывод, что процесс ГТК более глубоко воздействует на сырье, о чем свидетельствует большая деоксигинация образцов. Также в сравнении с торрефикацией при проведении ГТК при низких температурах наблюдается эффект выщелачивания минеральных компонентов в воду, что при масштабировании процесса будет повышать энергетический потенциал биоуглей.

Список литературы – см. References.

Original Paper

UDC 66.092:662.63:662.76 © K.O. Krysanova, A.Yu. Krylova, Ya.D. Pudova, A.V. Borisov, 2021
ISSN 0041-5790 (Print) • ISSN 2412-8333 (Online) • Ugol' – Russian Coal Journal, 2021, № 12, pp. 41-43
DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2021-12-41-43>

Title

INVESTIGATION OF MINERAL COMPONENTS OF BIO-COAL FROM SAWDUST OBTAINED BY LOW-TEMPERATURE METHODS

Authors

Krysanova K.O.¹, Krylova A.Yu.¹, Pudova Ya.D.², Borisov A.V.³

¹ Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences (INHS RAS), Moscow, 119991, Russian Federation

² Joint Institute of High Temperatures of the Russian Academy of Sciences (OIVT RAS), Moscow, 125412, Russian Federation

³ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047, Russian Federation

Authors Information

Krysanova K.O., Research Associate,
e-mail: kristinakrysanova@gmail.com

Krylova A.Yu., Doctor of Chemical Sciences, Senior Researcher

Pudova Ya.D., Junior Researcher

Borisov A.V., Student

Abstract

The effect of hydrothermal carbonation and torrefaction on the thermophysical characteristics of bio-carbons obtained from sawdust was studied. It was found that for both processes, an increase in the process temperature contributes to a decrease in product yields and oxygen content in the products, the latter in turn increases the calorific value of materials. Also, during the treatment with hydrothermal carbonation of biomass at low temperature, leaching of mineral components into water was observed, which did not occur during torrefaction. It was found that mainly alkaline and alkaline earth metals migrate to the liquid phase.

Keywords

Renewable energy, Biomass, Torrefaction, Hydrothermal carbonation, Bio coal.

References

- Matali S., Rahman N., Idris S., Yaacob N. & Alias A. Lignocellulosic biomass solid fuel properties enhancement via torrefaction. *Procedia Engineering*, 2016, Vol. 148, pp. 671-678. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.06.550.
- Funke A. & Ziegler F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, 2010, Vol. 4, pp. 160-177. DOI: 10.1002/bbb.198.
- 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. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 2018, Vol. 90, pp. 223-247. DOI: 10.1016/j.rser.2018.03.071.
- Reza M.T., Yan W., Uddin M.H., Lynam J., Hoekman S.K., Coronella C.J. & Vásquez V.R. Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. *Bioresource Technology*, 2013, Vol. 139, pp. 161-169. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.04.028.
- Collard F.X. & Blin J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, Vol. 38, pp. 594-608. DOI: 10.1016/j.rser.2014.06.013.

- Stefanidis S.D., Kalogiannis K.G., Iliopoulou E.F., Michailof C.M., Pilavachi P.A. & Lappas A.A. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, Vol. 105, pp. 143-150. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.10.013.
- Sevilla M. & Fuertes A. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 2009, Vol. 47, pp. 2281-2289. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.04.026.
- Ma Z.Q., Wang J.H., Yang Y.Y., Zhang Y., Zhao C., Yu Y.M. & Wang S.R. Comparison of the thermal degradation behaviors and kinetics of palm oil waste under nitrogen and air atmosphere in TGA-FTIR with a complementary use of model-free and model-fitting approaches. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, Vol. 134, pp. 12-24. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.04.002.
- Phanphanich M. & Mani S. Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. *Bioresource Technology*, 2011, Vol. 102, pp. 1246-1253. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.08.028.
- Reza M.T., Lynam J.G., Uddin M.H. & Coronella C.J. Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. *Biomass and Bioenergy*, 2013, Vol. 49, pp. 86-94. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.12.004.
- He Q., Raheem A., Ding L., Xu J., Cheng C. & Yu G. Combining wet torrefaction and pyrolysis for woody biochar upgradation and structural modification. *Energy Conversion and Management*, 2021, Vol. 243, Article 114383. DOI: 10.1016/j.enconman.2021.114383.
- 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, pp. 135-145. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.12.006.

Acknowledgements

The research was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No.20-08-00862A.

For citation

Krysanova K.O., Krylova A.Yu., Pudova Ya.D. & Borisov A.V. Investigation of mineral components of bio-coal from sawdust obtained by low-temperature methods. *Ugol'*, 2021, (12), pp. 41-43. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2021-12-41-43.

Paper info

Received October 1, 2021

Reviewed November 10, 2021

Accepted November 15, 2021

MINERALS RESOURCES