

УДК: 622.71

БИОУГОЛЬ ИЛИ ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ КАРБОНИЗАЦИЯ БИОМАССЫ

Сорока Людмила Владимировна

к.сх. н., старший преподаватель

slv03021979@gmail.com

Шевченко Наталия Александровна

к.ек. н., доцент

shevchenkonata24@gmail.com

Уманский национальный университет садоводства

г Умань, Украина

Введение. В последние годы все большее распространение получает твердое топливо, созданное на основе возобновляемых источников энергии. Один из его наиболее популярных видов – биоуголь (biocoal), уголь, произведенный из биомассы и внешне похожий на ископаемого собрата.

И перед биомассой, и перед ископаемым углем у биоугля имеется целый ряд преимуществ:

- o высокая теплотворная способность (20-30 МДж/кг);
- o низкое содержание токсичных веществ (серы и тяжелых металлов);
- o высокая эффективность сгорания;
- o низкая эмиссия NO_x;
- o высокая температура плавления золы (1400°C) обеспечивает устранение проблем, связанных со спеканием биомассы и шлакованием в котлах;
- o высокая энергетическая плотность, благодаря которой снижаются транспортные расходы, требуются меньшие объемы складских помещений;
- o возможность длительного хранения без изменений свойств;
- o высокая гидрофобность, что позволяет обходиться без особого режима хранения.

Кроме того, биоуголь является CO₂-нейтральным источником энергии.

В ФРГ, например, согласно законам о возобновляемых источниках энергии (EEG) и их использовании для отопления (EEWärmeG), биоуголь отвечает всем нормативным требованиям, при сжигании 1 т биоугля редуцируется 2,5 т выбросов CO₂.

Цель работы. *Для производства биоугля применяется технология, основанная на процессе гидротермальной карбонизации.*

Процесс гидротермальной карбонизации (Hydrothermal carbonization — НТС) в 1913 году впервые описал немецкий ученый Фридрих Бергиус (он известен также тем, что открыл способ получения из угля синтетических жидких моторных топлив, благодаря чему фашистская Германия во время Второй мировой войны покрывала значительную часть своей потребности в бензине и самолетном топливе).

В 1931 году за заслуги в области открытия и разработки химических процессов высокого давления, в том числе и гидротермальной карбонизации, Бергиус был удостоен Нобелевской премии по химии.

В процессе НТС биомасса влажностью до 80% с низкой теплотворностью превращается в биоуголь, сравнимый по свойствам с ископаемым углем.

Гидротермальная карбонизация схожа с природным процессом образования ископаемого угля, только то, что в природе длилось миллионы лет, можно осуществить в течение считанных часов. При температуре 180-220°C, давлении 10-25 бар, без доступа воздуха и с добавлением катализатора биомасса обезвоживается и карбонизируется в течение 6-12 ч до CO₂-нейтрального биоугля. Такой биоуголь можно или сжигать для генерации тепловой энергии, или использовать в различных технологических процессах в промышленности вместо ископаемого угля.

Процесс НТС в целях получения топливного биоугля не применялся долгие годы по одной простой причине: низкие мировые цены на энергоносители.

Гидротермальная карбонизация

Процесс начинается с подготовки биомассы: из нее удаляют механические примеси (песок, камни и т. п.), затем измельчают и смачивают.

Далее биомассу отправляют в реактор (реторту) НТС, в котором при помощи пара создается давление 10-25 бар и температура 180-220°C.

В ходе реакции образуются гидроксонии (гидроксоний, оксоний, гидроний) H_3O^+ (комплексный ион, соединение протона с молекулой воды), которые снижают рН массы до 5 и ниже. Этот процесс можно ускорить, добавив в реактор лимонную кислоту. Причем нужно учесть, что при низких рН большее количество углерода переходит в жидкую фазу. Реакция экзотермическая, то есть протекает с высвобождением энергии. Через 12 ч 90-99% углерода переходит в водянистую суспензию в виде пористых зерен угля (C_6H_2O) с размером пор от 8 до 20 нм.

Остальная часть углерода (от 1 до 10%) частично остается в жидкой фазе в виде водной суспензии, частично выбрасывается в атмосферу в виде углекислоты. Уравнение реакции в упрощенном виде можно записать в такой форме:



Реакцию можно остановить и раньше с получением при этом других промежуточных продуктов. К примеру, через 8 ч можно получить продукт, схожий по составу с торфом, а в течение первого часа — гидрофобные промежуточные продукты (липиды).

Охлажденная угольная суспензия с помощью механического прессования обезвоживается до такого состояния, когда в ней остается 50-60% исходного содержания воды. Большая часть сепарированной воды используется в последующих циклах производства. После механического обезвоживания продукт подлежит дальнейшей сушке до влажности, требуемой заказчиком; обычно это 5-25%.

В ходе экзотермической реакции в процессе гидротермальной карбонизации высвобождается тепловая энергия, эквивалентная примерно 3/8 теплотворной способности биомассы в пересчете на сухое состояние, а при высоком содержании в растительной биомассе лигнина или различных масел — до 1/4 теплотворной способности биомассы.

При грамотном регулировании процесса карбонизации высвобождаемое тепло можно использовать для сушки полученного угля или для выработки электроэнергии. Так как полученный уголь можно обезвоживать механическим способом, для его конечной подсушки требуется меньше тепловой энергии в сравнении с классическим процессом сушки.

Производственный процесс характеризуется почти 100%-ной углеродной эффективностью (углеродная эффективность — это переход имеющегося в биомассе углерода в конечный продукт): почти весь углерод из органической биомассы трансформируется в биоуголь.

Во всех известных процессах переработки биомассы в биотопливо углеродная эффективность незначительна. Например, при производстве древесного угля (углежжении) углеродная эффективность составляет 30%, при анаэробном брожении растительной биомассы в биогазовых установках – 50%, при брожении биомассы – 67%, а при получении гумуса компостированием – всего 5-10%. Остальная часть углерода, содержащегося в биомассе, при производстве биотоплива выбрасывается в атмосферу в виде углекислого газа или метана в биогазовых установках, что отрицательно влияет на окружающую среду. При НТС-процессе метан не образуется и лишь в незначительных количествах выделяется двуокись углерода. Процесс НТС является экзотермическим – в ходе трансформации биомассы в биоуголь освобождается энергия, что создает положительный энергобаланс.

После сушки на выходе получается мелкофракционный пылеобразный биоуголь, который можно складировать в силос с автодозатором для загрузки насыпью в железнодорожные вагоны или автотранспорт, а можно и прессовать в пеллеты или брикеты.

Преимущества НТС-технологии перед другими технологиями переработки биомассы:

- o высокая эффективность;
- o отсутствие необходимости предварительной сушки биомассы, что позволяет значительно снизить стоимость оборудования;

- o возможность использования самых разных видов биомассы, включая низкокачественную, которая пригодна только для утилизации;
- o простота обслуживания оборудования и низкие эксплуатационные расходы;
- o высокая экологичность технологии, исключая загрязнение окружающей среды;
- o возможность использования смеси, состоящей из различных видов биомассы.

Кроме того, тепловая энергия, получаемая в ходе экзотермического процесса, используется для подсушки конечной продукции до требуемой влажности.

С помощью гидротермальной карбонизации можно получать и другой качественный продукт – биочар (biochar). Char – это твердый продукт разложения натуральных или синтетических органических материалов. А любой продукт, полученный в процессе гидротермальной карбонизации (НТС), в англоязычной научной литературе называют hydrochar.

По мнению автора, можно закончить процесс карбонизации на час раньше и назвать полученную продукцию биочаром. Биочар используется в сельском хозяйстве для повышения плодородия сухих, истощенных, содержащих небольшое количество перегноя почв. Пористость биочара позволяет в значительной степени задерживать в почве питательные вещества и воду. Лабораторные и полевые опыты, а также результаты использования биочара в сельском хозяйстве многих стран подтвердили его влияние на стимулирование роста культур при низком потреблении воды, что особенно актуально для засушливых регионов. Биочар улучшает биологию почвы и ее плодородие, позволяет уменьшить количество вносимых в почву удобрений. Помимо всего, биочар связывает CO_2 в почве на длительный срок и тем самым обеспечивает снижение выбросов парниковых газов в атмосферу. В составе биочара нет токсических веществ и тяжелых металлов.

Европейские производители биоугля

Швейцарская группа компаний [AVA-CO₂ Schweiz AG](#) в 2010 году ввела в эксплуатацию первую в мире промышленную установку для производства биоугля по технологии НТС производительностью 8400 т в год, а спустя два года была запущена и вторая подобная установка.

AVA-CO₂ использует технологию периодического (порционного) НТС-процесса, по сравнению с непрерывным способом это более простой и надежный процесс. Оборудование сконфигурировано по модульному принципу, что позволяет его легко монтировать и интегрировать в имеющуюся инфраструктуру. AVA-CO₂ запатентовала свои продукты под марками AVA cleancoal и AVA biochar.

Технология НТС позволяет перерабатывать не только растительную биомассу (древесину, солому и т. п.), но и органические отходы пищевых производств, а также биомассу с очень большим содержанием влаги (сточные и канализационные шламы как предприятий, так и населенных пунктов). Из таких шламов, помимо биоугля, с использованием карбонизации можно получать и другие ценные вещества, например фосфор и тяжелые металлы. Над созданием такой технологии специалисты AVA-CO₂ сейчас работают совместно с Федеральным управлением охраны окружающей среды Швейцарии (BAFU) и Институтом прикладных наук в Цюрихе.

У компании есть дочерняя фирма в г. Карлсруэ (ФРГ, Федеральная земля Баден – Вюртенберг), где при помощи сотрудников местного Технологического института и был реализован первый проект AVA-CO₂ – установка НТС производительностью 8400 т биоугля в год.

Под Берлином в 2010 году был построен самый большой на сегодня завод по производству биоугля из разных отходов производительностью 12 тыс. т в год по технологии AVA-CO₂. AVA-CO₂ также сотрудничает со многими сельхозпредприятиями и научно-исследовательскими центрами в странах Евросоюза с целью расширения использования биочара в АПК.

Компания [Carbon Solutions Deutschland GmbH](#) из Телтова (южный пригород Берлина) заявила о своем ноу-хау — НТС-технологии для получения

биоугля из листьев, травы и пивной дробины за 90 мин. при давлении 20 бар и температуре около 200°C.

Ключевым узлом линии для изготовления биоугля являются два реактора, что позволяет использовать минимальные производственные площади и уменьшить потери тепловой энергии. Carbon Solutions запатентовала под маркой carbonPure специальный фильтр, конструкция которого создана из композитных материалов для очистки отработанной воды. После карбонизации каждой тонны биомассы из нескольких сотен литров воды, использованных в процессе, только небольшая часть может быть задействована в следующем цикле, при этом остальную воду нельзя было сливать напрямую в сточно-канализационную систему в связи с высокой концентрацией углеродистых соединений.

Разработка компании Carbon Solutions решила эту проблему: всю отфильтрованную воду теперь можно использовать в целях производства, например для подпитки котлов, вырабатывающих пар в процессе карбонизации. А образующийся в фильтре высококонцентрированный субстрат всегда будет востребован как высококачественное удобрение. Эта линия была разработана и смонтирована в 2010 году при участии профессора факультета коллоидной химии Института Макса Планка из Потсдама Маркуса Антониетти.

По словам г-на Антониетти, требуется всего лишь 6,7% мирового объема биомассы, для того чтобы полностью отказаться от ископаемых видов топлива. А потенциальный объем рынка биоугля профессор оценивает в 200 млрд евро в год, принимая во внимание, что стоимость биоугля, который может использоваться как добавка к бетонным растворам в строительстве и как сорбционный материал во многих отраслях, достигает 2 тыс. евро за тонну. Технологии НТС являются альтернативой другим способам переработки биомассы, которые требуют больших затрат на предварительное обезвоживание и сушку.

Carbon Solutions ежегодно использует в качестве сырья для производства биоугля опавшие листья, остающиеся после ландшафтных работ ветки и обрезки деревьев, общий вес которых составляет 41 тыс. т. И это только в

одном пригороде Берлина, а всего в столице ФРГ и ее пригородах собирается около 1,2 млн т таких отходов в год, и почти вся эта биомасса используется сейчас только как компост при открытом складировании на специальных полигонах.

Carbon Solutions принимает участие в европейской программе EU-Projekt Eurochar. В этой программе участвуют также компании и институты Франции, Великобритании и Италии. Сейчас Carbon Solutions выполняет заказ на монтаж оборудования для получения биоугля производительностью **10 тыс. т в час** для одного из немецких промышленных предприятий.

Biocoal и biochar: в чем разница?

«Biocoal и biochar — это продукты для разных целей и не всегда одно и то же по происхождению, — говорит главный специалист ЗАО «Лонотехнология», канд. техн. наук Юрий Юдкевич. — В основе технологии производства biocoal лежит идея замены минерального топлива возобновляемым, при этом biocoal не должен уступать каменному углю по характеристикам: теплотворной способности, способности подобно каменному углю измельчаться в пыль для сжигания в вихревых топках, гидрофобности, повышенной плотности. Все эти характеристики можно обеспечить при торрефикации древесины, мягком пиролизе.

Biochar – так в англоязычных странах называли древесный уголь, вносимый в почву для повышения плодородия. Теперь это стало очень модным и очень развитым направлением в агрономии не только в развитых странах, но и в Китае, других странах Азии и Латинской Америки. Собираются конгрессы, мировые и региональные, пишутся диссертации и статьи, вырабатываются концепции...»

В России, по словам специалиста, большого интереса к производству и использованию продукта biochar нет. Хотя на ряде российских предприятий, производящих древесный уголь, есть продукция, которая полностью соответствует biochar.

А теперь информация к размышлению. В выпущенном в 1987 году издательством «Лесная промышленность» учебнике для студентов

лесотехнических вузов «Технология лесохимических производств», в главе 6 «Характеристика термических методов переработки древесины» читаем:

«...В учебниках и научной литературе применяется несколько терминов для обозначения понятия «пиролиз древесины», что крайне затрудняет использование автоматизированных систем научно-технической информации. Термин «карбонизация» хотя и раскрывает сущность процесса пиролиза, в литературе встречается редко, и поэтому в целях унификации терминологии от его применения следует отказаться. В настоящем учебнике принят термин «пиролиз древесины», полно отражающий сущность процесса и завоевавший в последнее время широкое признание лесохимиков... Процесс пиролиза древесины при температурах ниже начала интенсивного распада с выделением тепла, например, в среде жидкого теплоносителя, принято называть предпиролизом».

Этой цитатой можно подтвердить слова г-на Юдкевича и назвать процесс гидротермальной карбонизации (НТС) разновидностью пиролиза, учитывая что в англоязычных странах процесс часто называют гидропиролизом или жидким пиролизом.

Исходя из вышесказанного, можно считать, что до сегодняшнего дня так и не унифицирована терминология для углей, полученных из биомассы. В западноевропейских научных кругах, например в среде почвоведов, принято называть продукт, полученный путем НТС, гидроуглем (hydrocoal), а путем классического пиролиза — пироуглем (pyrocoal). Часто биоуглем называют только тот продукт, который получается путем пиролиза, хотя такой уголь может вноситься и в почву в качестве удобрения. Многие называют биоуглем (biocoal) все угли, полученные из биомассы.

Однако есть одно обстоятельство, которое нельзя не учитывать: согласно заявлениям европейских разработчиков, при процессе НТС, в отличие от пиролиза, за счет высокого давления разрушается первоначальная клеточная структура биомассы. Поэтому у гидроуглей более гомогенная и плотная структура, а также большая — до 25 МДж/кг теплотворность (для сравнения: теплотворность древесного угля 17 МДж/кг, бурого — 21 МДж/кг). У

гидроуглей ниже зольность и эмиссия NO_x при сгорании. Поэтому гидроугли оптимально подходят для выработки тепла и генерации электроэнергии.

По мнению автора, технологию НТС целесообразно использовать в российских условиях, в первую очередь по причине невысоких требований к сырью (состав, влажность), а также ввиду ее высокой энергоэффективности, простоты и широких возможностей применения на внутреннем рынке.

Список литературы

1. Г.А. Соколик, С.В. Овсянникова, Т.Г. Иванова, М.В. Попеня, Е.В. Войникова. Характеристики дерново-подзолистых почв после внесения биоугля // *Весці На-цьянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*, 2, 87-94 (2015).

2. J.E. Amonette, S. Joseph, Characteristics of Biochar: Microchemical Properties. In: J. Lehmann, Joseph, S. (Ed-itor), *Biochar for Environmental Management Science and Technology*. Earthscan, London, P. 241-250. (2009).

3. В.М. Павлов, Р.Р. Саубанов, И.Х. Исрафилов. Влияние биоугля на качественное восстановление почворесурса в Республике Татарстан // *Социально-экономические и технические системы: исследование, проектирование, оптимизация*, 61, 1, 41-46 (2012).

4. Е.Ю. Разумов, Ф.В. Назипова. Биоуголь: современное представление// *Вестник Казанского технологического университета*, 18, 2, 220-222 (2015)

5. J. Hunt, M. DuPont, D. Sato, A. Kawabata. Soil and Crop Management Dec. SCM-30.P.1-2 (2010).

6. А. Сулейменова Биочар вместо парниковых газов// *Экология и жизнь*, 10, 57 (2011).

7. G.K. Gashikovich, S.E. Vasilyevna, G.B. Rubenovich, A.A. Valeeva. The possibility of use research methods of soil organic matter for assess the biochar properties // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 6, 4, 194-201 (2015).