

Совместная переработка растительной биомассы и осадка сточных вод в синтез-газ

В. А. Лавренов и Ю. М. Фалеева

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: faleeva.julia@mail.ru

Статья поступила в редакцию 2 ноября 2024 г.

Аннотация. В работе представлены результаты экспериментальных исследований на разработанной в ОИВТ РАН демонстрационной установке непрерывного действия “Пироэнергия-5” термохимической переработки биомассы в синтез-газ. В основе метода лежит двухстадийная пиролизическая конверсия, объединяющая пиролиз биомассы и последующий высокотемпературный гетерогенный крекинг летучих продуктов пиролиза в неподвижном слое биоугля с образованием синтез-газа. Перерабатываемыми растительными материалами, используемыми в работе, являлись древесные опилки и камыш мискантус. Осадок сточных вод исходной высокой влажности перерабатывали в качестве добавки к растительной биомассе. Объемные доли H_2 и CO в полученном газе составили в сумме 95.6–97.4%. Теплота сгорания синтез-газа составила 12.34–12.56 МДж/м³.
<https://doi.org/10.33849/2024206>

1. ВВЕДЕНИЕ

Термин биомасса охватывает широкий спектр материалов: от лигноцеллюлозных, включающих отходы лесного и сельского хозяйства, до органических фракций муниципальных отходов и осадков сточных вод [1]. Благодаря широкому географическому распространению, надежному годовому воспроизводству и низкой стоимости биомасса признана возобновляемым источником энергии с самым высоким потенциалом для устойчивого развития в ближайшем будущем [2]. Пиролиз и газификация биомассы являются одними из наиболее перспективных технологий производства экологически чистых видов топлива, которые могут использоваться для выработки электроэнергии [3]. Значительное преимущество данных процессов по сравнению с прямым сжиганием заключается в том, что они позволяют преобразовывать малоценное сырье в высококачественный газ, который можно не только сжигать напрямую для выработки электроэнергии, но также преобразовывать в ценные жидкие химические продукты.

Газификация — термохимический процесс с частичным окислением сырья, в котором углеродсодержащие вещества преобразуются в газ в присутствии газифицирующего агента (воздуха, пара, кислорода, CO_2 или их смеси). Полученный газ, обычно называемый генераторным или синтез-газом, состоит в основном из H_2 , CO , CO_2 , N_2 , но также может содержать частицы угля, золы и некоторое количество смол. Последние представляют собой сложную органическую смесь различных углеводов, кислородсодержащих молекул, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) [3]. Смолы конденсируются в технологических трактах, приводя к их засорению, дезактивируют катализаторы, используемые в химической промышленности и, в частности, при производстве жидких моторных топлив. Более того, ароматические соединения в смолах, такие как ПАУ и бензол, токсичны и представляют угрозу окружающей среде [4]. Очистка синтез-газа механическими способами является наименее сложной, однако приводит к потере химической энергии, содержащейся в смолах, а также вызывает вторичное загрязнение при попадании сточных вод, загрязненных смолой, в окружающую среду. Использование термических и каталитических методов

преобразования смол в компоненты синтез-газа является предпочтительным, так как фактически приводит к увеличению степени превращения исходной биомассы в газообразное топливо. При термическом крекинге смола разлагается на легкие топливные газы при температурах выше 800 °C, при этом энергетическая ценность смолы переходит в синтез-газ [3].

Пиролиз является базовым термохимическим процессом и заключается в нагревании углеводородного сырья в инертной среде и деструкции высокомолекулярных соединений с образованием твердых (биоуголь), жидких (пиролизное масло или бионефть) и газообразных продуктов. По сравнению с газификацией и ввиду отсутствия балластных продуктов сгорания пиролиз позволяет получать топливный газ с более высокой теплотворной способностью, однако имеет низкую эффективность процесса, что обусловлено малым выходом газа. Пиролиз как самостоятельный процесс применяется в основном для переработки биомассы в жидкое топливо или бионефть. Высокие температуры и длительное время пребывания летучих продуктов в зоне пиролиза способствуют образованию топливного газа [5]. Таким образом, увеличение степени конверсии сырья в газ может быть достигнуто благодаря высокотемпературной термической обработке жидкой фракции продуктов пиролиза.

В литературе описана двухступенчатая конструкция газификатора, позволяющая получать газ, свободный от смол [6, 7]. Основная концепция такой конструкции заключается в разделении зоны пиролиза и зоны газификации: смолы, образующиеся во время пиролиза (первая стадия), разлагаются в зоне восстановления (вторая стадия) [8]. Снижение содержания смол обусловлено частичным окислением летучих продуктов пиролиза путем добавления воздуха перед газификацией и механизмом крекинга в слое древесного угля [9].

В ОИВТ РАН разрабатывается технология двухстадийного пиролиза биомассы с образованием синтез-газа, не требующая дополнительного подвода воздуха между зонами пиролиза и восстановления для снижения содержания смол в синтез-газе [10, 11]. На первой стадии осуществляют пиролиз биомассы с получением биоугля и парогазовой смеси (летучих жидких продуктов

пиролиза и неконденсирующихся газов). На второй стадии парогазовую смесь пропускают при 1000 °С через биоуголь, полученный при пиролизе, осуществляя тем самым высокотемпературный гетерогенный крекинг летучих продуктов. Таким образом, газификация биоугля происходит с использованием парогазовой смеси как окислителя, полученного в процессе пиролиза, т.е. *in situ*. При этом обеспечение процессов необходимым количеством теплоты осуществляется подводом внешнего тепла за счет сжигания части биомассы. Получаемый данным методом синтез-газ не забалластирован азотом и углекислым газом и имеет высокую теплотворную способность (от 10 до 12 МДж/м³). Удельное содержание смол составляет от 10 до 50 мг/м³ [12].

Данная технология была реализована на демонстрационной установке непрерывного действия “Пироэнергия-5”, спроектированной и созданной в ОИВТ РАН. В данной работе представлены результаты исследований с использованием установки “Пироэнергия-5”, проведенные с целью определения компонентного состава и теплотворной способности синтез-газа, образующегося при двухстадийной пиролизической переработке различных видов растительной биомассы, а также осадка сточных вод.

2. ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ, МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДОВ

Демонстрационная установка непрерывного действия “Пироэнергия-5” была разработана для получения синтез-газа методом двухстадийного пиролиза различных видов сырья. Номинальная производительность установки по исходному сырью составляет 5 кг/ч. Фотография установки представлена на рисунке 1.

Установка “Пироэнергия-5” включает в свой состав устройство загрузки сырья, реактор пиролиза, реактор крекинга, систему охлаждения и очистки газа, устройство герметичной выгрузки коксозольного остатка, свечу и систему автоматического управления процессом переработки. Устройство загрузки (УЗ) предназначено для циклической подачи сырья в реактор пиролиза с обеспечением необходимого уровня герметичности. Сырье формируется на входе в виде брикета, имеющего на внешней поверхности продольные канавки. Реактор пиролиза (РП) предназначен для нагревания в безокислительной атмосфере поступающего из УЗ брикета сырья, сопровождаемого его термическим разложением, а также для вывода твердых и летучих продуктов пиролиза в реактор крекинга. Перемещаясь внутри трубы РП, брикет постепенно нагревается до температуры 400–700 °С, за счет чего сначала происходит его высушивание, а затем пиролиз. Реактор крекинга (РК) предназначен для термохимической переработки летучих продуктов пиролиза в синтез-газ. Покидая реактор пиролиза, твердый остаток (биоуголь) и летучие вещества попадают во внутренний объем реторты РК. Под воздействием высокой температуры в РК (1000 °С) происходит термохимическая деструкция летучих веществ с образованием простых молекул, в основном H₂ и CO. Углерод, массовая доля которого в биоугле составляет порядка 95%, взаимодействует с CO₂, а также с парами воды с образованием CO и H₂. Постоянный уровень (толщина слоя) биоугля в реакторе крекинга обеспечивается за счет его непрерывного восполнения из реакто-



Рисунок 1. Фотография демонстрационной установки непрерывного действия “Пироэнергия-5”.

ра пиролиза. В нижней части РК имеется труба для отвода образующегося синтез-газа. Система охлаждения и очистки предназначена для охлаждения покидающего РК синтез-газа и его очистки от частиц угля, сажи и смол.

В ходе экспериментальных исследований состав синтез-газа измерялся с использованием проточного газоанализатора MRU Vario Plus Industrial (определение объемных долей H₂, CO, CO₂, N₂, O₂, C_nH_m), который подключался к отводу синтез-газа после системы охлаждения и очистки.

В качестве исходных материалов были использованы древесные опилки (ОД), камыш мискантус (КМ), а также их смеси с осадком сточных вод (ОСВ) исходной влажности в массовой пропорции 9:1. Переработка ОСВ в чистом виде является потенциально нецелесообразной, поскольку доля сухой органической части в ОСВ (на рабочее состояние) составляет около 10%. Помимо этого, потребление биоугля в реакторе крекинга превышает его образование при пиролизе ОСВ, что означает нарушение массового баланса и непрерывной работы установки. В ходе исследований измерение компонентного состава полученного из исходных материалов синтез-газа осуществлялось в конце периода переработки каждого вида сырья.

Технический анализ исходных материалов (зольность, содержание летучих веществ, фиксированного углерода) выполнялся с использованием термогравиметрического анализатора NETZSCH STA 2500 Regulus.

Таблица 1. Результаты технического и элементного анализа исследуемого сырья.

Параметр (% мас.)	ОД	КМ	ОСВ
Зольность	1.94	4.65	27.72
Летучие вещества	78.74	77.50	59.05
Фиксированный углерод	19.32	17.85	13.23
C	48.70	46.03	35.91
H	6.33	6.09	5.15
N	0.61	0.54	6.33
S	0.43	0.26	0.86
O	41.99	42.43	24.03

Элементный состав (массовые доли углерода, водорода, азота, серы) проб определялся на элементном анализаторе Elementar Vario MACRO cube. Массовая доля кислорода вычислялась по остаточному принципу. Измерение массовой доли влаги общей производилось при помощи анализатора влажности Ohaus MB-45.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены результаты технического анализа (зольность, содержание летучих веществ, фиксированного углерода) и элементного анализа (C, H, N, S, O) исходных материалов в пересчете на сухую массу. Влажность материалов в процессе исследований на установке непрерывного действия “Пироэнергия-5” составляла для ОД — 4.4, КМ — 4.6, ОСВ — 83.7 масс.%. Образцы растительной биомассы характеризуются низким значением зольности и высоким содержанием летучих веществ, что можно считать желательными показателями для термохимической конверсии в синтез-газ. Используемый в работе вид ОСВ имеет относительно невысокое значение зольности (27.72%) по сравнению с другими образцами иловых осадков [13]. Достаточно высокое содержание летучих веществ в данном виде ОСВ позволяет ожидать, что его совместный с растительной биомассой двухстадийный пиролиз может повысить выход синтез-газа, а также скорректировать мольное соотношение H_2/CO .

Исследуемые образцы биомассы состоят в основном из углерода (35.91–48.7% на сухую массу), кислорода (24.03–42.43% на сухую массу) и водорода (5.15–6.33% на сухую массу). Также в элементом составе наблюдается небольшое количество азота и серы. Присутствие данных элементов в биомассе оказывает прямое влияние на загрязнение окружающей среды из-за образования вредных оксидов (NO_x , SO_x) из летучих соединений. В исследуемых образцах биомассы содержание серы является низким (0.26–0.86%), что хорошо соотносится с литературными данными [14].

В таблице 2 представлены результаты экспериментальных исследований на установке “Пироэнергия-5”, включающие характеристики синтез-газа, полученного из исследуемых видов сырья и их смесей, а также рабочие параметры процесса (температура в РК, влажность и расход сырья). Снижение температуры в реакторе крекинга с 1000 до 900 °C не оказывает сильного влияния на компонентный состав синтез-газа. Как правило, это приводит к увеличению объемных долей углеводо-

Таблица 2. Результаты экспериментальных исследований на установке “Пироэнергия-5”.

Наименование параметра	Вид сырья			
	ОД	КМ	ОД/ОСВ	КМ/ОСВ
Температура в РК (°C)	993	1000	960	900
Расход сырья (кг/ч)	3.5–5.0	2.5–4.1	5.0–6.1	1.6–2.0
Влажность сырья (масс.%)	4.4	4.6	12.3*	12.5*
Состав синтез-газа (% об.):				
H_2	50.05	49.53	51.95	50.45
CO	45.59	46.22	45.41	45.13
C_nH_m	0.34	0.36	0.46	1.04
CO_2	0.17	0.30	0.34	0.66
N_2 и др. газы	3.67	3.32	1.81	2.66
O_2	0.00	0.00	0.00	0.00
HHV (МДж/м ³)	12.34	12.36	12.56	12.46
LHV (МДж/м ³)	11.34	11.37	11.52	11.44
Соотн. H_2/CO	1.10	1.07	1.14	1.12
Доля горючих газов (% об.)	95.98	96.11	97.82	96.62

* Расчетное значение из условия исходной влажности ОСВ равной 83.7 масс.%.
HHV, LHV — высшая, низшая теплота сгорания.

родов и углекислого газа с 0.3–0.5% до 0.6–1.3%. Однако уменьшение температуры РК на 100 °C существенно влияет на содержание смол в синтез-газе, что было показано в предыдущей работе [12]. Дальнейшее снижение температуры в РК до значений 800–850 °C приводит к существенному увеличению содержания C_nH_m (до 6–7% об.) и CO_2 (до 10% об.) с одновременным снижением долей H_2 и CO и многократному увеличению концентрации смол. В данном исследовании суммарное содержание горючих газов (в основном H_2 и CO) составило 96–98% об. Объемное соотношение H_2/CO при переработке опилок и камыша составило 1.10 и 1.07, соответственно.

Добавление к растительной биомассе ОСВ в пропорции 9:1 привело к увеличению соотношения H_2/CO до 1.14 и 1.12 для ОД и КМ, соответственно. Также несколько увеличилась доля горючих компонентов и теплота сгорания полученного синтез-газа. В частности, добавление ОСВ к растительной биомассе привело к увеличению содержания углеводов в синтез-газе. Углеводы C_nH_m в данном исследовании приблизительно на 90% представлены метаном.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные на демонстрационной установке непрерывного действия “Пироэнергия-5” исследования процесса двухстадийной пиролитической конверсии углеродсодержащего сырья в синтез-газ показали высокую стабильность компонентного состава газа, получаемого при переработке растительной биомассы. Высшая теплота сгорания синтез-газа,

полученного из древесных опилок и камыша мискантуса, составила 12.34 и 12.36 МДж/м³, соответственно. Экспериментально подтверждена возможность получения синтез-газа с улучшенными характеристиками (увеличенным соотношением H₂/CO и теплотой сгорания) при добавлении к сырью ограниченного количества осадков сточных вод исходной высокой влажности. Высшая теплота сгорания синтез-газа, полученного из древесных опилок и камыша мискантуса с добавлением ОСВ в массовой пропорции 9:1, увеличилась до 12.56 и 12.46 МДж/м³, соответственно.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-00270-24-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Motta I L, Miranda N T, Maciel Filho R and Wolf Maciel M R 2019 *Biomass Bioenergy* **122** 433–45
2. Bourtsalas A C 2023 *Energy* **285** 129393
3. Shen Y, Wang J, Ge X and Chen M 2016 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **59** 1246–68
4. Guo F, Li X, Liu Y, Peng K, Guo C and Rao Z 2018 *Energy Convers. Manage.* **167** 81–90
5. Van de Velden M, Baeyens J, Brems A, Janssens B and Dewil R 2010 *Renewable Energy* **35** 232–42
6. Henriksen U, Ahrenfeldt J, Jensen T K, Gøbel B, Bentzen J D, Hindsgaul C and Sørensen L H 2006 *Energy* **31** 1542–53
7. Bui T, Loof R and Bhattacharya S C 1994 *Energy* **19** 397–404
8. Devi L, Ptasiński K J and Janssen F J J G 2003 *Biomass Bioenergy* **24** 125–40
9. Brandt P, Larsen E and Henriksen U 2000 *Energy Fuels* **14** 816–9
10. Батенин В М, Зайченко В М, Косов В Ф и Синельщиков В А 2012 *Докл. РАН* **446** 179–82
11. Kosov V V, Kosov V F and Zaichenko V M 2015 *CET* **43** 457–62
12. Зайченко В М, Лавренов В А и Синельщиков В А 2016 *АЭЭ* **23–24** 42–50
13. Fan J, Li Y, Yu H, Li Y, Yuan Q, Xiao H, Li F and Pan B 2020 *Sci. Total Environ.* **713** 136663
14. Vassilev S V, Baxter D, Andersen L K and Vassileva C G 2010 *Fuel* **89** 913–33