

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный
институт высоких температур РАН

На правах рукописи

ЛАРИНА Ольга Михайловна

Экспериментальные исследования особенностей пиролизической переработки
органических отходов жизнедеятельности в синтез-газ

05.14.01 – энергетические системы и комплексы

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н., ст.н.с. Зайченко В.М.

Москва – 2017

Оглавление	
ВВЕДЕНИЕ	5
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СУЩЕСТВУЮЩИХ СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД И КУРИНОГО ПОМЕТА.....	10
1.1 Происхождение и свойства ОСВ	10
1.2 Происхождение и свойства куриного помета	18
1.3 Наиболее распространенные способы утилизации ОСВ и куриного помета	22
1.3.1 Захоронение ОСВ	22
1.3.2 Использование ОСВ и куриного помета в качестве удобрения.....	23
1.3.3 Анаэробное сбраживание ОСВ и куриного помета.....	27
1.4 Термические методы переработки ОСВ и куриного помета	30
1.4.1 Пиролиз	31
1.4.2 Газификация.....	39
1.4.3 Сжигание	44
1.4.4 Сопоставление технологий термической переработки	48
1.5 Выбор метода дальнейшей переработки.....	49
2 ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО СТЕНДА И МЕТОДИК ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	52
2.1 Описание лабораторного стенда.....	52
2.2 Методики проведения экспериментальных исследований	55
2.2.1 Традиционный пиролиз	55
2.2.2 Пиролиз с крекингом	57
2.3 Методики исследования характеристик исходного сырья и продуктов переработки.....	58
Выводы по главе 2.....	63

3	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ БИОСЫРЬЯ В ГАЗ	64
3.1	Характеристики сырья	64
3.2	Исследование процесса пиролиза ОСВ	67
3.3	Исследование процесса термического крекинга летучих продуктов пиролиза ОСВ	74
3.3.1	Термический крекинг на древесном угле.....	74
3.3.2	Термический крекинг на керамике.....	80
3.3.3	Сравнение полученных результатов	85
3.4	Исследование термического крекинга летучих продуктов пиролиза ПМ на древесном угле.....	86
	Выводы по главе 3	88
4	ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКИХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА	91
4.1	Основы процесса получения жидких углеводородов из синтез-газа	91
4.2	Описание экспериментального стенда.....	94
4.3	Методика проведения экспериментальных исследований синтеза жидких углеводородов из синтез-газа.....	97
4.4	Методика анализа продуктов реакции и расчета показателей реакций получения жидких углеводородов из синтез-газа.....	98
4.5	Результаты экспериментального исследования получения бензиновой фракции из синтез-газа	104
4.5.1	Синтез метанола.....	104
4.5.2	Синтез бензиновой фракции.....	108
4.6	Расчет выхода метанола при создании каскадной схемы реакторов	114
	Выводы к главе	119

5 ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ ПРОЦЕССА ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОСВ	120
5.1 Поведение тяжелых металлов при пиролизе ОСВ	120
5.1.1 Определение валового содержания тяжелых металлов в составе исходного ОСВ и твердого остатка от пиролиза	121
5.1.2 Определение класса опасности твердого остатка от пиролиза по содержанию тяжёлых металлов.....	125
5.1.3 Определение растворимости тяжелых металлов в водной и кислотной среде	127
5.2 Поведение серы при пиролизе ОСВ.....	129
5.2.1 Осаждение серы на поверхности древесного угля	130
5.2.2 Осаждение серы на поверхности керамики.....	131
5.2.3 Сравнение результатов использования наполнителей реактора крекинга для осаждения серы.....	132
5.2.4 Определение класса опасности твердого остатка от пиролиза ОСВ по содержанию серы	133
Выводы по главе 5	134
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	136
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	137

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Вся биомасса, согласно классификации, представленной в [1], подразделяется на первичную (растительная биомасса) и вторичную, образующуюся в результате различной степени переработки первичной. Отдельную группу во вторичной биомассе занимают такие виды органических отходов, как «отходы жизнедеятельности». Наиболее проблемными ее представителями являются осадок сточных вод (ОСВ) и куриный помет.

В связи с неуклонным ростом населения, растет антропогенная нагрузка на биосферу. В результате процессов жизнедеятельности человечества в окружающую среду поступает огромное количество отходов, приводящих к ее деградации и, как следствие, ухудшению здоровья и условий жизни людей. Одной из важных экологических проблем современного общества является утилизация подобного вида отходов.

Образующиеся ежедневно ОСВ складываются на территории водоочистных сооружений на иловых картах. За последние 15-20 лет на большинстве очистных сооружений очистка иловых карт не производилась, что привело к их переполнению [2]. Учитывая, что в 99% случаев водоочистные сооружения располагаются на берегах рек, возникает опасность выхода накопленных ОСВ за пределы иловых карт, что приведет к экологической катастрофе.

Не меньшую опасность с экологической точки зрения представляют и скопления куриного помета в окрестности большинства птицефабрик. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) помет является фактором передачи более 100 возбудителей инфекционных и инвазионных болезней, может служить благоприятной средой для развития и длительной выживаемости патогенной микрофлоры, содержать повышенное количество пестицидов, медикаментозных препаратов, семян сорных растений и других загрязнений [3].

В количественном отношении накопления ОСВ и куриного помета представляют собой сотни тысяч тонн органических отходов, являющихся

гигантским источником загрязнения окружающей среды. С другой стороны, эти виды отходов обладают большим энергетическим потенциалом.

Следует отметить, что проблема с этими видами отходов существует не только в России. Так в странах Европы действует Директива 2008/98/ЕС Европейского парламента, согласно которой методам переработки и утилизации ОСВ должно отдаваться предпочтение по сравнению с захоронением [4]. При этом к 2020 году доля биоразлагаемых отходов, подлежащих захоронению, должна составлять не более 35 % [5]. В России необходимость в развитии технологий переработки такого вида отходов на законодательном уровне не закреплена, но в связи со сложившейся ситуацией очевидно, что вопросу использования органических отходов в качестве вторичных энергоресурсов должно уделяться первостепенное внимание [6].

Часть исследований, результаты которых представлены в диссертации, выполнена в рамках Соглашения о выделении субсидии № 14.607.21.0134 от 27.10.2015 г. по теме «Разработка технологического процесса комплексной переработки биомассы в жидкие углеводороды».

Цель работы

Целью настоящей диссертационной работы является разработка научных основ процесса пиролизической переработки отходов жизнедеятельности, позволяющего не только снизить накопленный объем отходов и максимально задействовать их энергетический потенциал, но и получить синтез-газ, который может быть использован в различных приложениях. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определение теплотехнических характеристик исходного сырья для последующего выбора параметров процесса пиролизической переработки.

2. Выявление особенностей процесса термического крекинга летучих продуктов пиролиза на различных наполнителях реактора крекинга с целью получения синтез-газа с характеристиками, позволяющими использовать его в энергетических целях.

3. Исследование влияния условий пиролизической переработки на поведение основных загрязнителей в составе ОСВ: тяжелых металлов и серы.

Научная новизна работы

1. Экспериментально показана возможность полной конверсии органической составляющей ОСВ и куриного помета в синтез-газ с содержанием монооксида углерода и водорода более 95 об.%.

2. В результате пиролизической переработки ОСВ получена газовая смесь с отношением объемных долей водорода и монооксида углерода, соответствующим требованию к синтез-газу для производства компонентов жидких моторных топлив.

3. Показано, что в результате подбора режимных параметров процесса пиролизической переработки ОСВ и выбора материала наполнителя реактора крекинга в синтез-газе не содержатся примеси тяжелых металлов и существенно снижается концентрация серы.

Практическая значимость работы

1. Предложен и обоснован метод энергетической утилизации органических отходов жизнедеятельности, позволяющий существенно снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

2. Экспериментально показана возможность производства компонентов жидких моторных топлив из осадка сточных вод без получения промежуточной пиролизной жидкой фракции.

Положения, выносимые на защиту

1. Из ОСВ и куриного помета пиролизическим методом получен синтез-газ с содержанием монооксида углерода и водорода более 95%.

2. Полученный синтез-газ из осадков сточных вод, имеет состав, оптимальный для производства компонентов жидких моторных топлив.

3. Тяжелые металлы, входящие в состав исходного ОСВ, в процессе пиролизической переработки не переходят в состав синтез-газа, являющегося целевым продуктом.

Личный вклад автора

Все положения, выносимые на защиту, получены лично автором или при его определяющем участии.

Апробация работы

Результаты исследований докладывались на российских и международных научных конференциях:

1. Первый международный форум «Возобновляемая энергетика: пути повышения энергетической и экономической эффективности», Москва, 2013.
2. Двадцатая международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов, г. Москва, 2013.
3. VI Школа молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов», Махачкала, 2013.
4. XXIX International Conference on Equations of State for Matter, Эльбрус, 2014.
5. Международная конференция с элементами научной школы «Актуальные проблемы энергосбережения и энергоэффективности в технических системах», Тамбов, 2014.
6. V International Symposium on Energy from Biomass and Waste «VENICE-2014», Venice, Italy, 2014.
7. IV Международная конференция «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» и VIII Школа молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» им. Э.Э. Шпильрайна, Махачкала, 2015.
8. Международная конференция «Обработка и утилизация осадка сточных вод в коммунальном хозяйстве и промышленности», г. Москва, 2015.
9. Международный Конгресс «Возобновляемая энергетика XXI век: энергетическая и экономическая эффективность», Москва, 2015.
10. XXXI Международная конференция «Уравнения состояния вещества», Эльбрус, 2016.
11. 2nd International Conference on BIOMASS «IConBM2016», Sicily, Italy, 2016.

12. Междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые подходы в энергетике», Казань, 2016.

13. Международный Конгресс «Возобновляемая энергетика XXI век: энергетическая и экономическая эффективность» REENCON-XXI, Москва, 2016.

14. 25th European Biomass Conference and Exhibition «EUBCE 2017», Stockholm, Sweden, 2017.

15. Научно-практическая конференция с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017», Севастополь, Республика Крым, 2017.

По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 1 статья в журнале из перечня ВАК и 4 статьи в журнале, входящем в реферативную базу данных Scopus.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация включает введение, пять глав, заключение и список литературы (198 наименований). Работа изложена на 156 страницах текста, содержит 42 рисунка и 50 таблиц.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СУЩЕСТВУЮЩИХ СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД И КУРИНОГО ПОМЕТА

Прежде чем рассмотреть способы переработки ОСВ и куриного помета остановимся на их характеристиках.

1.1 Происхождение и свойства ОСВ

Различают три основные категории сточных вод в зависимости от их происхождения: хозяйственно-бытовые, производственные и атмосферные [7].

Хозяйственно-бытовые сточные воды поступают в канализационную сеть от жилых домов, бытовых помещений, лечебных учреждений. Основу таких вод составляют органические загрязнения в виде жиров, белков и продуктов их разложения, а также неорганические примеси, такие как кварцевый песок, глина, соли, образующиеся в процессе жизнедеятельности человека (фосфаты, гидрокарбонаты, аммонийные соли). Особенностью хозяйственно-бытовых сточных вод является относительное постоянство их состава [7].

Производственные сточные воды образуются на предприятиях. Качество сточных вод и концентрация загрязняющих веществ определяются видом промышленного производства и исходного сырья, режимами применяемых на предприятиях технологических процессов. С производственными сточными водами на очистные сооружения приносится основная часть солей тяжелых металлов.

Атмосферные сточные воды образуются в результате выпадения атмосферных осадков. К таким сточным водам относят талые воды, воды из ливневой канализации. В атмосферных водах наблюдается высокая концентрация кварцевого песка, глины, мусора и нефтепродуктов, смываемых с улиц города [7].

Как правило, в настоящее время сточные воды не разделяются и подаются по канализационным сетям на одни и те же очистные сооружения. Там они проходят различные виды очисток. Очищенная вода отправляется на спуск в реку, а в результате очистки образуются отходы – осадки сточных вод. На рисунке 1.1.1 представлена схема работы водоочистных сооружений.

Процесс очистки сточных вод включает в себя механическую, биологическую и глубокую очистку. На разных этапах очистки образуются различного вида осадки.

Сооружения механической очистки включает в себя решетки, песколовки и первичные отстойники. Решетки предназначены для задержания крупных загрязнений, преимущественно органического происхождения – бумага, волокнистые вещества, кухонные отбросы и др. Песколовки служат для улавливания примесей минерального происхождения, главным образом песка и стекла. Попадание минеральных примесей в отстойники и другие сооружения затрудняет удаление и обработку основной массы образующихся осадков. Слипание органических примесей с минеральными затрудняет передвижение осадка к выпускным отверстиям, а, следовательно, и его удаление [8]. Первичные отстойники предназначены для задержания оседающих и плавающих примесей, содержащих остатки растительного и животного происхождения. Они представляют собой серую или желтоватую студенистую вязкую массу влажностью до 98 % [8]. Образующиеся осадки легко поддаются гниению и обладают свойствами коллоидов – хорошо удерживают воду и плохо поддаются сушке [8].

Таким образом, в результате механической очистки на дальнейшую обработку идут осветлённые сточные воды без крупных примесей органического и минерального происхождения. Песок, отобранный на песколовках, имеет влажность 60 % и подается на песковые площадки для просушки [9]. Как правило, в песколовках задерживается только 65 % всего количества песка, содержащегося в сточных водах [10]. Остальная часть проходит далее со сточными водами и остается в осадке первичных отстойников. Осадок, полученный в первичных отстойниках, далее подается на уплотнение и стабилизацию.

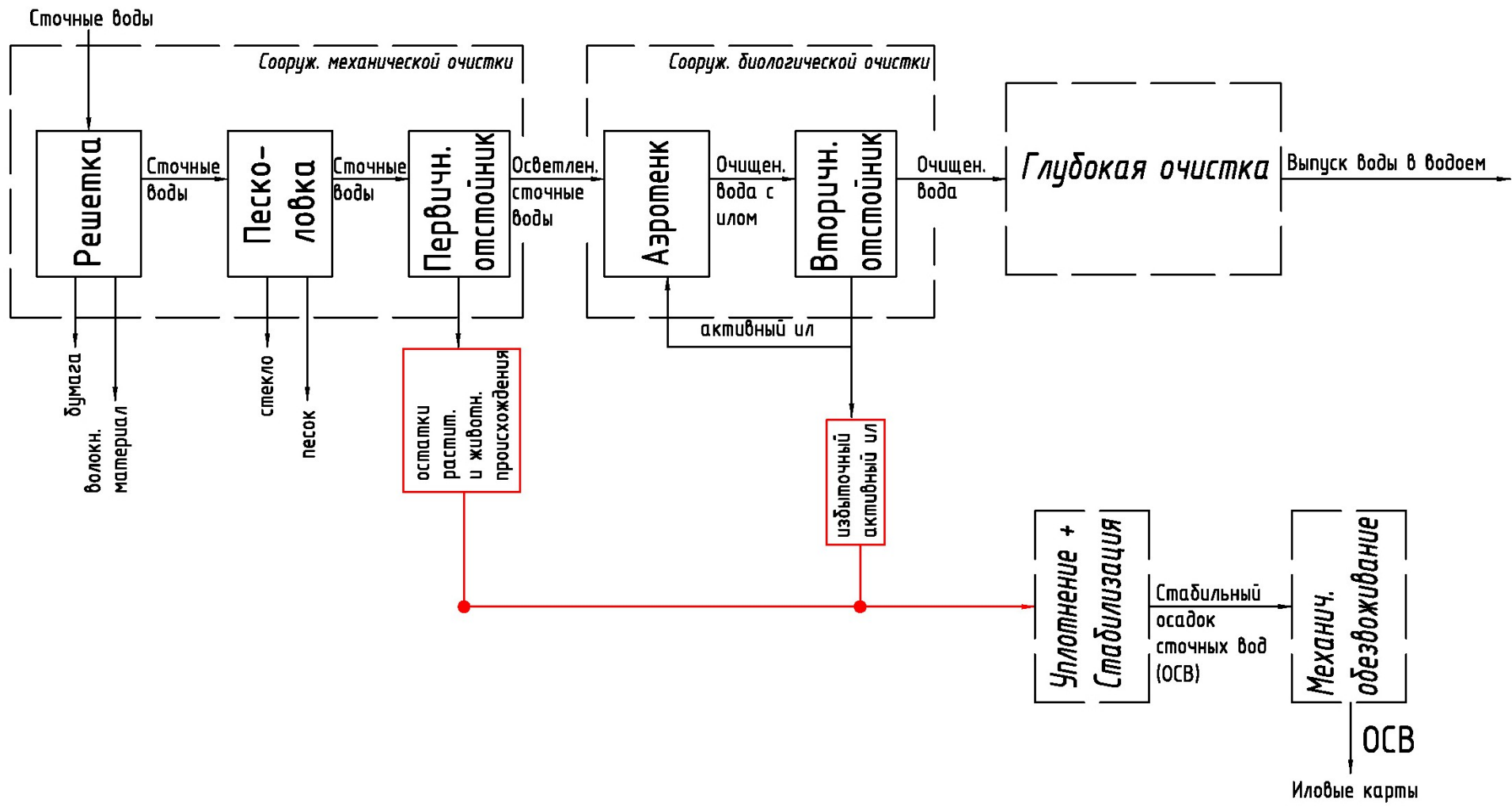


Рисунок 1.1.1 – Схема очистки сточных вод и образования осадков сточных вод

Работа сооружений биологической очистки основана на использовании микроорганизмов, которые окисляют растворенные и нерастворенные органические соединения, являющиеся для микроорганизмов источником питания [11]. В качестве сооружений биологической очистки используют поля фильтрации и орошения (земельные участки, очистка сточных вод в которых происходит за счет фильтрации через слой почвы) или аэротенки (резервуар, в котором сточные воды смешиваются с микроорганизмами, поглощающими органику) [11]. Поля фильтрации и орошения применяют для очистных сооружений производительностью 5000–10000 м³/сут. (очистные сооружения маленьких городов, поселков) [9], при больших производительностях – аэротенки. В аэротенке смесь сточных вод с бактериями, водными грибами, дрожжами, личинками насекомых и водорослей образует биоценоз активного ила [11]. Основное разрушение органических загрязнений в стоках осуществляется бактериями. Кроме живых организмов, в иле содержится субстрат – различные твердые остатки с микроорганизмами. Бактерии имеют свойства организовываться в отдельные группы с образованием хлопьев бурого цвета. После аэротенки смесь сточных вод с микроорганизмами подается во вторичный отстойник, где хлопья активного ила легко отделяются от осветленной воды [7]. Расчетное требуемое для биологической очистки сточных вод количество активного ила подается обратно в аэротенку. Остальная часть ила, которая является избыточной, направляется далее на уплотнение и стабилизацию. Влажность активного ила после вторичных отстойников составляет 99-99,5 % [8].

Обработка осадков после первичных отстойников и избыточного активного ила заключается в уменьшении их влажности и объема, стабилизации и подготовке к утилизации. Для начального снижения влажности осадков первичных отстойников и избыточного активного ила используют илоуплотнители [7]. С целью уменьшения вероятности дальнейшего загнивания осадка при хранении применяют методы аэробной и анаэробной стабилизации [10]. Влажность осадка после уплотнения и стабилизации снижается до 90 %, при этом осадок становится желтовато-серого, иногда зеленого цвета [8].

Исходя из происхождения компонентов осадка сточных вод, стоит выделить его основные характеристики, в том числе те, которые определяют возможности его энергетической утилизации: энергосодержание, влажность, объем, зольность и наличие загрязняющих примесей.

В таблице 1.1.1 представлены данные по техническому и элементному составу ОСВ.

Таблица 1.1.1 – Технический и элементный состав ОСВ (средние значения) [12]

Технический анализ (на сухую массу), масс. %			Элементный состав (на сухую беззольную массу), масс. %				
Летучие компоненты	Связанный углерод	Зольность	С	Н	N	S	O
48,41	7,60	43,99	51,18	7,29	7,15	1,41	32,98

Осадок содержит количество углерода, сопоставимое с количеством углерода в древесине: древесные пеллеты (47,8%) [13], древесные опилки (53,57%) [14]. В ОСВ концентрируется 60 % всего углерода, пришедшего со сточными водами [15]. В связи с этим осадок имеет низшую теплоту сгорания (на сухую массу) на уровне 16 МДж/кг [16]. В среднем, теплота сгорания древесины на сухую массу (пеллеты, опилки) составляет 19 МДж/кг [16].

Влага в осадке, согласно классификации П.А. Ребиндера, находится в четырех формах: свободной, физико-механически связанной, физико-химически связанной и химически связанной [17]. Свободная влага не связана с веществом и его структурой и может быть достаточно легко удалена. К физико-механической влаге относится жидкость, находящаяся в капиллярах, и жидкость смачивания. Физико-механическая влага может стать свободной, когда разрушается структура вещества. Физико-химическая связь способствует удержанию осмотической и адсорбционной влаги. Физико-химическая влага представляет собой несколько молекулярных слоев воды, плотно удерживающихся на поверхности вещества водородной связью [7, 16]. Осадок с большой удельной поверхностью, например, активный ил, имеет высокое содержание физико-химической влаги [16]. Химически связанная влага –

это влага, которая входит в состав органического или неорганического вещества (в качестве примера можно привести гидроксид алюминия $(Al(OH)_3)$ или гашеную известь $(Ca(OH)_2)$). Удаление этой влаги происходит через дегидратацию под действием веществ, которые связывают воду, или путем нагрева до температур, при которых связь рвется [16, 17].

В зависимости от энергозатрат на удаление воды из осадка, существует классификация способов его обезвоживания (таблица 1.1.2).

Таблица 1.1.2 – Методы обезвоживания ОСВ [7]

Методы выделения влаги из осадков	Формы влаги в осадках			
	свободная	физико-механически связанная	физико-химически связанная	химически связанная
Гравитационное уплотнение	+/-	-	-	-
Естественная сушка	+	+/-	-	-
Вакуум-фильтрование	+	+/-	-	-
Фильтр-прессование	+	+	+/-	-
Центрифугирование	+	+/-	-	-
Термосушка	+	+	+	-

Свободная влага легко удаляется путем естественной сушки и механическими способами обезвоживания. Путем выпаривания и использования давления полностью, а с использованием центробежных сил частично, разрушается физико-механическая связь. Физико-химическая влага частично может быть удалена фильтр-прессованием и полностью – использованием термической сушки. Химическая связь не разрушается ни одним из видов обезвоживания, приведенных в таблице 1.1.2.

На рисунке 1.1.2 представлены кривые сушки, полученные методом изотермической сушки М.Ф. Казанского [18], которые демонстрируют изменение интенсивности сушки материала при переходе от одной формы влаги к другой.

Анализ представленных кривых позволяет получить количественную оценку изменения влагосодержания в осадке на разных этапах сушки.

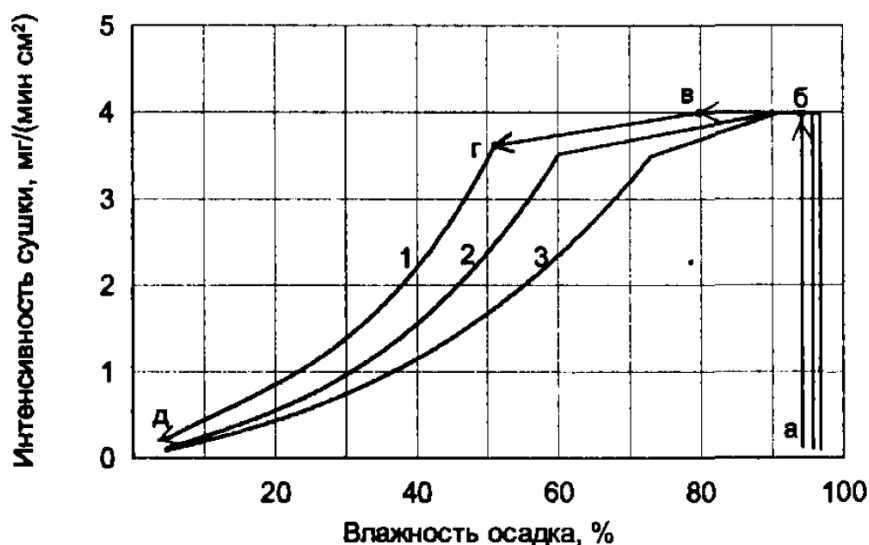


Рисунок 1.1.2 – Изменение интенсивности сушки ОСВ в зависимости от влажности (1 – сырой осадок из первичных отстойников, 2 – сброженная смесь сырого осадка и активного ила, 3 – уплотненный активный ил) [7]

Рассмотрим особенности процесса обезвоживания на примере кривой 2, которая описывает процесс сушки уплотненной стабилизированной смеси осадка после первичного отстойника и активного ила. На участке а-б происходит нагрев влаги в осадке и частичное испарение свободной влаги. На участке б-в удаляется свободная влага, при этом в несколько раз уменьшается объем и масса осадка [7]. После удаления свободной влаги влажность осадка составляет не менее 90 %. Далее удаляется физико-механическая влага (в-г), затем физико-химическая влага (г-д) [19]. При этом за счет удаления всей физико-механической влаги влажность осадка снижается до 60 %. При полном удалении физико-химической влаги влажность осадка можно снизить вплоть до 4-5 %. Наибольшее практическое значение имеет интервал (б-г), в котором происходит удаление основной массы воды [7]. Для этих целей используется фильтр-прессование и центрифугирование. После использования фильтр-прессов влажность ОСВ снижается до 68-70 % [7], при использовании центрифугирования можно достичь влажности 65-75 % [10].

Основным способом утилизации осадка сточных вод в России является его складирование на иловых картах на территории очистных сооружений [20]. В связи с этим на очистных сооружениях стремятся максимально снизить объем осадка. Для этих целей используют центрифугирование. Как показывает практика, после центрифугирования влажность осадка снижается до 73-84 % [21].

Объем осадка сточных вод связан с его влажностью: объем осадка уменьшается обратно пропорционально процентному содержанию в нем сухих веществ (рисунок 1.1.3) [8]. Из рисунка 1.1.3 видно, что при достижении влажности порядка 75-65 % уменьшение объема ОСВ существенно замедляется [8].

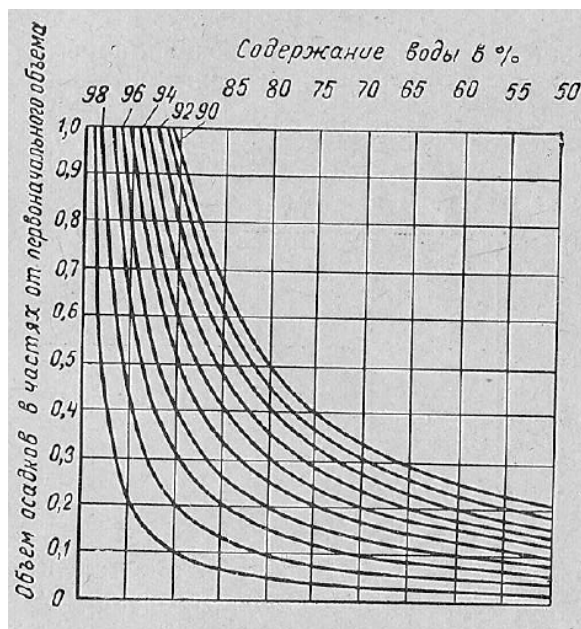


Рисунок 1.1.3 – Зависимость изменения объема осадка от его влажности при различных значениях начальной влажности [8]

Поскольку основное уменьшение объема ОСВ происходит при снижении его влажности до 65%, оно достигается методами механического обезвоживания. Добиться дальнейшего уменьшения объема можно только путем термического воздействия [8].

Зольность осадка на сухую массу в среднем составляет порядка 44% (таблица 1.1.1). Если в простейшем виде представить, что сухой ОСВ состоит из органической и минеральной части, то на минеральную часть приходится от 18-28 %

[8] до 65-68 % [22]. Зольность осадка определяется эффективностью работы песколовки. Количество песка, уносимое сточными водами после песколовки, составляет 10 – 40 % от массы песка в составе сточных вод до песколовки [9]. Для сравнения, зольность других видов биомассы, таких как древесина, торф, солома в расчете на сухое состояние лежит в диапазоне 0,8 – 6,8 % [23].

Основными компонентами в составе ОСВ, представляющими опасность с экологической точки зрения, являются химические загрязнители и патогенная микрофлора. К химическим загрязнителям относят кислоты, щелочи и фенолы, поступающие вместе со сточными водами с производств, а также тяжелые металлы. Кислоты, щелочи и фенолы извлекаются из сточных вод на этапе глубокой очистки методами озонирования, флотации и др [24]. К тяжелым металлам относятся металлы с атомной массой более 50 [25]. Для очистки сточных вод от тяжелых металлов применяют в основном реагентные методы [26, 27]. Сущность таких методов заключается в добавлении различных реагентов, которые переводят растворимые в воде соединения тяжелых металлов в нерастворимые, и последующем осаждении нерастворимых соединений в отстойниках [28]. Из отстойников тяжелые металлы попадают в ОСВ.

Патогенная микрофлора присутствует на каждой стадии очистки сточных вод, за исключением мощной дезинфицирующей обработки [29]. Патогенная микрофлора в виде болезнетворных бактерий, яиц гельминтов, вирусов и других микроорганизмов попадает в осадок из отстойников после очистки сточных вод [30, 31]. При нахождении на открытом воздухе она может мигрировать в воздух, грунтовые воды, почву [32], при попадании в человеческий организм является причиной кишечных инфекций и других заболеваний [32]. Тяжелые металлы в организме человека являются причиной роста генетических мутаций, раковых, сердечно-сосудистых заболеваний, отравлений и других болезней [33].

1.2 Происхождение и свойства куриного помета

Куриный помет образуется на птицефабриках в качестве побочного продукта наравне с отходами убоя, инкубации, переработки птицы, перьями и пухом. Все

вышеперечисленные отходы кроме куриного помета являются сырьем для производства белковых кормов для птиц – кормовой муки [34].

Куриный помет, может быть получен в двух видах в зависимости от способа содержания птицы: напольного и клеточного. Напольное содержание птицы используется при селекции и выведении новых пород домашних птиц. Напольное содержание осуществляется на подстилке, где в качестве подстилочного материала могут использоваться древесные опилки, торф, лузга подсолнечника, солома и другие материалы [35]. При таком способе утилизируется не чистый куриный помет, а пометно-подстилочная масса (ППМ), имеющая влажность не более 30 % [36, 37]. При клеточном содержании птицы помещаются по несколько особей в клетки, образуя при этом клеточные батареи. Клеточные батареи могут располагаться в несколько ярусов. Такой способ применяется на птицефабриках, так как имеет несколько основных преимуществ. Во-первых, на единице производственной площади размещается большее количество особей, что позволяет производить большее количество мясной продукции [38]. Во-вторых, птица изолируется от контакта с подстилкой, которая является благоприятной средой для развития микробов и патогенной микрофлоры [39]. Образующийся куриный помет удаляется с настилов, располагающихся под клеточными батареями, с помощью скребковых установок и гидросмыва во временные хранилища [40, 41]. Гидросмыв куриного помета используется редко, так как эта технология является затратной с точки зрения использования воды [42]. При удалении куриного помета его часто разбавляют водой во избежание налипания пометной массы на рабочие детали скребковых установок. Вследствие этого во временные хранилища помет поступает с влажностью до 85-90% [40]. В качестве временного хранилища используют бетонированные ямы с хорошей гидроизоляцией, вместимость которых рассчитана на трех-четырёхдневное хранение пометной массы [40]. Далее куриный помет с помощью автотранспорта отправляется на поля, где его используют в качестве удобрения из-за высокого содержания азота, фосфора и калия или в помехохранилища, которые представляют собой забетонированные ямы глубиной до 5 м и шириной не менее 12 м, дно которых выполняют с уклоном 0,002-0,003°

для сбора жидкости, образующейся в процессе хранения помета, и предусматривает наличие отводных каналов [40]. ППМ ввиду более низкой влажности хранится в буртах на полях и в пометохранилищах [42].

Основными проблемами хранения куриного помета, помимо его больших объемов, являются потеря азота, фосфора и калия, что снижает эффективности его использования как удобрения, а также развитие патогенной микрофлоры. В курином помете содержится мочева кислота, которая составляет около 60 % от общего содержания азотистых соединений [42]. Мочева кислота под действием бактерий расщепляется до аммиака и углекислоты. Данный процесс происходит в любых условиях и интенсифицируется при контакте помета с водой, что приводит к образованию аммиака [42], и его выбросам в атмосферу [43]. Фосфор и калий не образуют летучих соединений, но вымываются из помета при неправильном его хранении [42]. Состав микрофлоры куриного помета весьма разнообразен: грибы, дрожжи, бактерии, черви, личинки насекомых. Бактерии санитарной обработки куриного помета являются источниками таких заболеваний, как брюшной тиф, дизентерия, инфекционный гепатит [44]. Кроме того, согласно [45], основными бактериями, присутствующими в помете, являются кишечная палочка и сальмонеллы. Таким образом, хранение необработанного куриного помета вызывает прежде всего экологические проблемы, а также несет риск возникновения инфекционных заболеваний у людей и животных, живущих вблизи птицефабрик.

Состав куриного помета напрямую зависит от корма и добавок, которые получает птица в процессе своего роста. В качестве корма для кур на птицефабрике используется комбикорм. Корма не содержат нужное количество витаминов и минералов, требуемых в цикле роста птицы, поэтому в рацион вносят различные добавки – калий, фосфор, натрий, кальций, йод, кобальт, марганец, железо, медь и селен. Все это способствует улучшению качества продукции птицефабрик. Кальций необходим для построения скелета и скорлупы яйца, фосфор – для улучшения обмена жиров, белков и углеводов, микроэлементы (йод, кобальт, марганец, железо, медь и селен) – для улучшения обмена веществ, увеличения стойкости к заболеваниям [34]. Для улучшения пищеварения в рацион кур добавляют песок,

который помогает перерабатывать пищу [46]. Корма и добавки, входящие в рацион кур, усваиваются ими не полностью и непереваренные вещества также попадают в помет.

В таблице 1.2.1 представлены результаты технического анализа состава куриного помета и данные по его теплоте сгорания.

Таблица 1.2.1 – Данные технического анализа состава куриного помета [47]

Влажность, %	Органическая масса (на сухое состояние), %	Зольность (на сухое состояние), %	Высшая теплота сгорания (на сухое состояние), МДж/кг
74,53	67,37	33,65	13,084

Куриный помет имеет высокую влажность и высокую зольность по сравнению с другими видами отходов органического происхождения [23]. Высшая теплота сгорания куриного помета на сухое состояние ниже, чем аналогичный показатель для других видов биоотходов: отходы лесозаготовки – 18 МДж/кг, древесные отходы (опилки, щепа) – 19,1 МДж/кг [47].

В таблице 1.2.2 представлен элементный состав куриного помета и ППМ (на сухую массу).

Таблица 1.2.2 – Элементный состав куриного помета и ППМ (на сухую массу), масс.% [48, 49]

Вид	C	H	N	S	O	Зольность
Помет	39,1	5,7	4,2	0,7	28,8	21,5
ППМ	40	5,4	5,6	0,1	33,5	15,4

Чистый помет и пометно-подстилочная масса имеют практически одинаковый элементный состав на сухую массу. Из-за присутствия в составе ППМ растительной биомассы ее зольность ниже, чем у исходного помета. Основное различие между ППМ и чистым пометом составляет влажность, с которой они поступают в помехранилища. Пометно-подстилочная масса имеет влажность не более 30%, чистый помет – до 75-80%. Относительно низкая влажность пометно-подстилочной массы позволяет использовать ее в энергетических целях более активно.

Таким образом, отличительными чертами, выделяющими ОСВ и куриный помет в ряду возобновляемых отходов органического происхождения, являются высокие значения влажности и зольности, а также наличие химических загрязнителей и патогенной микрофлоры, представляющих угрозу для окружающей среды и здоровья людей. Большие и постоянно растущие объемы этих отходов требуют разработки современных эффективных технологий их утилизации. При этом разрабатываемые технологии, с одной стороны, должны быть направлены на эффективное использование энергетического потенциала, содержащегося в этих видах биоотходов, а с другой стороны, учитывать экологические аспекты их переработки.

1.3 Наиболее распространенные способы утилизации ОСВ и куриного помета

1.3.1 Захоронение ОСВ

В настоящее время основным способом утилизации осадка в России и странах Европы является захоронение [50]. В Европе 35-45 % всех образующихся ОСВ подлежат захоронению [51]. Россия обладает гораздо большими земельными площадями, чем Европа. В связи с этим 90 % всего образующегося осадка складировается [52]. Осадки для хранения располагают на иловых картах на территории очистных сооружений, либо на специальных полигонах. Полигон представляет собой территорию, при необходимости специально оборудованную для захоронения отходов и исключаящую пагубное воздействие на человека и окружающую среду [53].

При отсутствии специальных полигонов для ОСВ существует практика его захоронения на полигонах твердых бытовых отходов (ТБО) в качестве изоляционного материала (при высокой зольности осадка) и интенсифицирующей добавки (при низкой зольности и высоком содержании органических веществ) для ускорения стабилизации заполненного ТБО пространства полигона [54].

В странах Европы активно применяется другой способ захоронения – в биг-бэгах после предварительной термической сушки [55]. Биг-бэги представляют собой водонепроницаемые, мешки объемом порядка 1,5 м³. Осадок, предварительно

высушенный до влажности 8-15 %, насыпается в мешки и отправляется на полигон (рисунок 1.3.1) [55]. В течение нескольких лет полигон заполняется биг-бэгами с осадком.



Рисунок 1.3.1 – ОСВ в биг-бэгах на полигоне для захоронения [55]

1.3.2 Использование ОСВ и куриного помета в качестве удобрения

ОСВ обладает характеристиками, позволяющими применять его в качестве удобрения и для рекультивации земель. Рекультивация может быть технической, при которой осадок используется в качестве материала для заполнения карьерных выемок, траншей, и биологической, при которой ОСВ применяется в качестве почвогрунтов для создания растительного слоя земли, а также для рекультивации загрязненных и обедненных почв [56]. По данным на 2008 год в странах Европы 37 % образующихся ОСВ используются в сельском хозяйстве, 12 % – для рекультивации земель [51]. В России в сельском хозяйстве задействованы около 7 % образующихся ОСВ [22].

В России и странах Европы использование куриного помета в качестве удобрения является основным способом его переработки [57, 58].

Органические удобрения характеризуются содержанием азота (N), фосфорной кислоты (P₂O₅) и калия (K₂O) [59]. В таблице 1.3.1 представлены агрохимические характеристики ОСВ, куриного помета и других видов удобрения, применяемых в сельском хозяйстве.

Таблица 1.3.1 – Агрохимические характеристики осадка, куриного помета и других видов удобрения (в % на сухое вещество) [8]

Вид удобрения	Средняя влажность, %	Азот общий, N	Фосфор общий, P ₂ O ₅	Валовое содержание		
				Калия K ₂ O	Кальция Ca	Магния Mg
Навоз конский	71,3	2,16	1,79	1,80	1,66	0,53
Перегной	--	1,49	1,22	--	1,89	0,62
Навоз коровий	77,5	2,00	1,02	2,22	--	--
Осадок с иловых карт	--	3,03	3,70	0,18	3,29	0,95
Осадок сырой (из отстойников)	70	3,2	1,60	0,15	--	--
Осадок после термической сушки	--	1,96	3,92	0,0072	5,21	5,81
Куриный помет*	74,53	3,38	--	1,36	2,77	0,24

*[47]

По содержанию магния, фосфора и кальция ОСВ не уступает традиционным видам удобрения, используемым в сельском хозяйстве. Осадок после уплотнения и стабилизации представляет собой большую ценность, чем сырой, так как меньше засорен семенами сорных трав и менее опасен, а часто и совершенно безопасен в отношении гельминтов [8]. Куриный помет по содержанию азота и кальция значительно превосходит традиционные органические удобрения.

Как говорилось ранее, ОСВ содержит тяжелые металлы и патогенную микрофлору. Куриный помет вывозится с птицефабрик на поля без предварительной обработки, что вызывает процесс эвтрофикации почвы и грунтовых вод, распространение патогенной микрофлоры в почве и окружающем воздухе, а также загрязнение атмосферы вредными газами, такими как аммиак [60]. Также существует возможность проникновения в сельскохозяйственные культуры антибиотиков, используемых на птицефабриках в процессе роста птиц [61]. Поэтому при их использовании в качестве удобрения или для рекультивации земель строго отслеживается биологическая и химическая безопасность [62].

Достижение биологической безопасности ОСВ и куриного помета осуществляется путем их обеззараживания. Самым дешевым и распространённым способом является компостирование.

Компостирование – аэробный процесс разложения органического вещества под действием микроорганизмов [63]. Схема процесса представлена на рисунке 1.3.2.

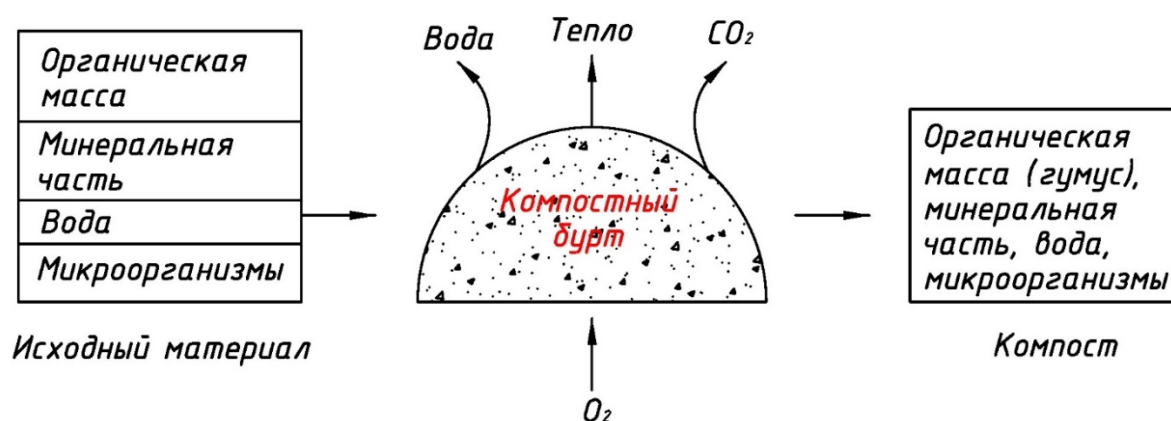


Рисунок 1.3.2 – Схема процесса компостирования органических веществ [63]

Смесь для приготовления компостов должна иметь влажность не менее 45–60%, так как при меньших значениях возможен процесс спонтанного саморазогрева и возгорания [63]. Микроорганизмы под действием кислорода начинают перерабатывать органику, при этом в результате микробной активности начинается процесс повышения температуры до 50-70 °С в следствие разложения таких

соединений, как, например, сахара [63]. При такой температуре уничтожается большая часть патогенной микрофлоры [64]. В процессе разложения органической части происходит выделение CO_2 и испарение воды, за счет чего масса материала снижается на 20-30 %. Для интенсификации компостирования в систему подается кислород. Для осуществления процесса требуется, чтобы минимум 5 % порового пространства компостируемого материала занимал кислород [63]. При недостатке кислорода внутри компостируемой насыпи происходит процесс анаэробного сбраживания с выделением метана, органических кислот, сероводорода, которые имеют неприятный запах [63]. Готовый компост представляет собой сыпучий материал влажностью 40—50%, готовый к внесению в почвы [65]. Недостатками данного способа является потребность в больших земельных площадях. При компостировании куриного помета происходит потеря азота в результате образования аммиака – от 47 до 62% от всего азота, содержащегося в органической массе компоста, – что приводит к снижению ценности материала, как удобрения [60].

Химическая безопасность ОСВ достигается путем удаления из его состава тяжелых металлов. Среди таких методов выделяют выщелачивание, при котором тяжелые металлы переходят в растворимую форму (чаще всего в сульфаты) [66], метод электростатической ионизации в вакууме, при котором ОСВ высушивают до влажности 5 %, размалывают в тонкую пудру и подвергают ультрафиолетовому облучению и электростатической ионизации в вакууме. Далее продукт центрифугируется, отделяя при этом олово, ртуть и свинец [22]. Фитореабилитация основана на свойстве отдельных растений, таких как люпин и клевер, через корневую систему извлекать тяжелые металлы из почвы [67]. После окончания процесса очистки растения скашиваются и сжигаются [22].

Использование ОСВ и куриного помета в качестве удобрения сталкивается с определенными социальными и техническими трудностями. Техническая проблема состоит в том, что отходы образуются в течение всего года в огромных количествах, а их применение как удобрения требуется один-два раза в год. Оставшаяся часть вынужденно отправляется на хранение на земельные площади.

1.3.3 Анаэробное сбраживание ОСВ и куриного помета

Анаэробное сбраживание – это процесс превращения органического вещества, протекающий в бескислородной среде под действие анаэробных бактерий, в биогаз. Анаэробное сбраживание осуществляется в метантенке, где осадок постоянно перемешивается и подогревается. На процесс анаэробного сбраживания осадок поступает без предварительного обезвоживания с влажностью 98-99 % [68]. Процесс распада органического вещества в зависимости от температуры разделяют на мезофильный и термофильный [69]. Зависимость продолжительности сбраживания от температуры процесса представлена на рисунке 1.3.3.

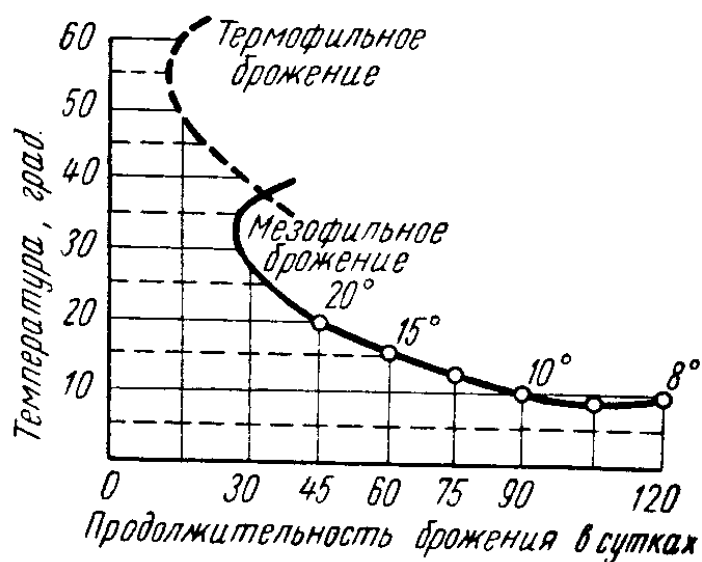


Рисунок 1.3.3 – Зависимость продолжительности сбраживания от температуры процесса [70]

Термофильное сбраживание отличается большей интенсивностью распада органических веществ по сравнению с мезофильным, поэтому процесс заканчивается более чем вдвое быстрее. За счет этого вдвое сокращается требуемый объем метантенка [10]. При термофильном сбраживании происходит полное обеззараживание ОСВ от яиц гельминтов, при мезофильном сбраживании погибает около 50-80 % [10]. Несмотря на достоинства термофильного сбраживания, наиболее широкое применение получило мезофильное. Обеспечение теплом процесса при мезофильном сбраживании происходит за счет сжигания полученного

биогаза, подогрев до термофильных температур требует дополнительного подвода тепловой энергии [71].

В результате анаэробного сбраживания образуется 0,8-1,2 м³ биогаза из 1 кг сбраживаемого ОСВ [72]. Биогаз на 60-67 % состоит из метана, 30-33 % – из углекислого газа, 1-2 % – из водорода, 0,5 % – из азота и имеет теплоту сгорания 15,9-27,8 МДж/м³ [71, 73]. На объемный выход биогаза влияет количество жиров, белков и углеводов в сырье. Параметры получаемого биогаза при распаде каждого компонента представлены в таблице 1.3.2.

Таблица 1.3.2 – Состав и удельный выход биогаза при распаде компонентов органического вещества ОСВ [8]

Составляющие беззольного вещества	Удельный выход газа на 1 кг распавшегося вещества		Состав газа, об. %		Распад вещества, %
	м ³	кг	СН ₄	СО ₂	
Жиры	1,25	1,41	68	32	70
Белки	0,704	0,76	71	29	47
Углеводы	0,79	1,06	50	50	64

Наибольшая масса газа образуется при распаде жиров, наименьшая – при распаде углеводов. В составе активного ила преобладают белки, в осадке вторичных отстойников – жиры [10]. Распад каждого компонента происходит не полностью: максимальная степень распада наблюдается у жиров и составляет 70 %, минимальная – у белков (47 %). В связи с этим в результате анаэробного сбраживания в газ в среднем переходит только 40-50 % органической массы осадка [71]. Общий объем сбраживаемой смеси практически не изменяется и, так как доля органической составляющей уменьшается, влажность и зольность осадка в процессе брожения возрастают [10].

При анаэробном сбраживании куриного помета влияние на ход процесса оказывает присутствие в его составе большого количества азота в виде ионов аммония. Избыток аммонийного азота вызывает замедление процесса анаэробного сбраживания за счет образования аммиака, который является более токсичным для анаэробной микрофлоры, чем ион аммония и приводит к накоплению летучих

жирных кислот, что приводит к увеличению кислотности среды ($\text{pH} < 6$) и снижению выработки как метана, так и биогаза в целом [74, 75]. В связи с этим снижение уровня аммиака является одной из важнейших задач анаэробной переработки куриного помета. Возможное решение данной проблемы: либо разбавление сбраживаемого материала до влажности 97-99,5%, что приводит к снижению ингибирования анаэробного сбраживания аммиаком, либо добавление к куриному помету органического материала, содержащего меньшее количество азота [60, 76].

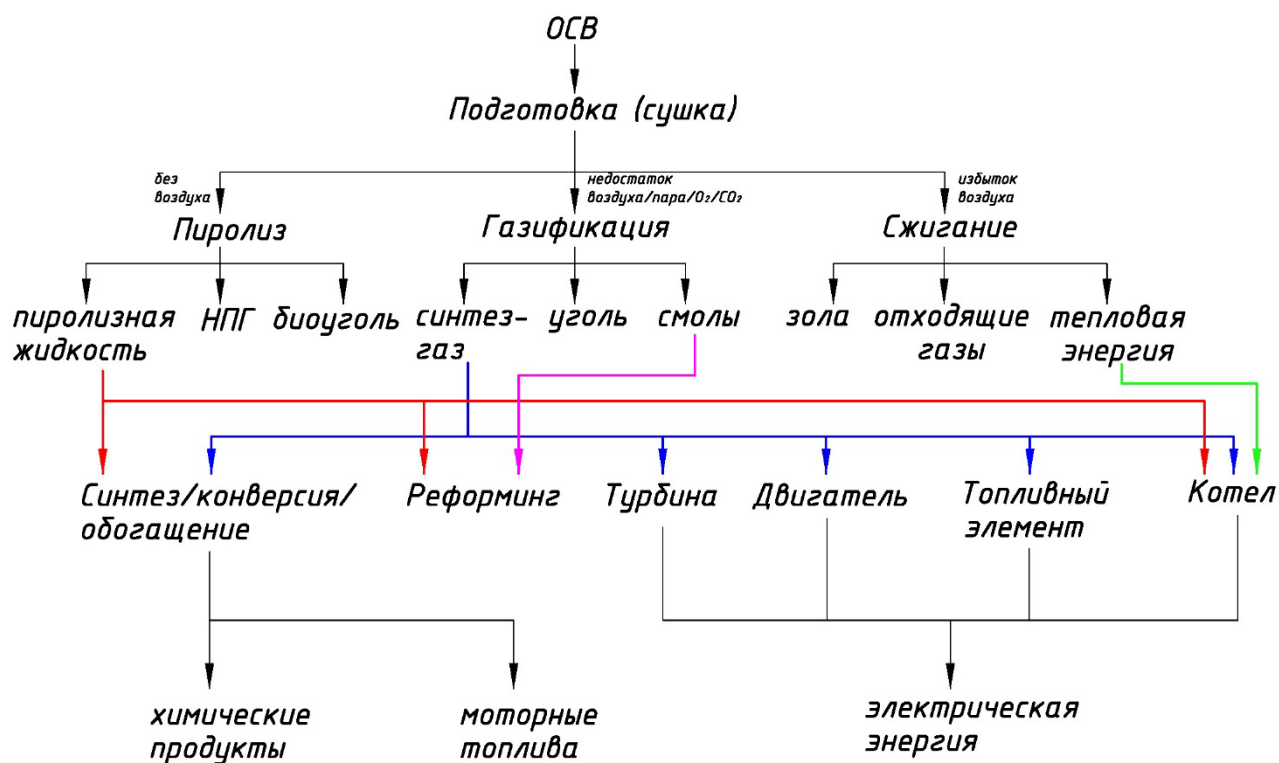
В результате анаэробного сбраживания куриного помета образуется 0,40 м³ биогаза из 1 кг сбраживаемого материала, содержание метана в котором составляет 55% [77]. Для увеличения выхода биогаза к куриному помету добавляют субстраты, такие как кукурузный силос, свекличный жом. Органические отходы, используемые в качестве субстрата для анаэробного сбраживания, выбираются из их доступности для каждой конкретной птицефабрики [76]. В составе биогаза кроме метана и диоксида углерода также присутствует аммиак и сероводород (менее 2%), который далее при сжигании биогаза превращается в оксиды азота и серы, соответственно [78].

Примером использования анаэробного сбраживания ОСВ на очистных сооружениях являются Курьяновские очистные сооружения (КОС). Ежедневно на КОС в 24 метантенках образуется 130 000-140 000 м³ биогаза [79]. Для получения тепловой и электрической энергии из биогаза была построена Мини-ТЭС электрической мощностью 10 МВт и тепловой мощностью 6,9 Гкал, которая обеспечивает на 50 % энергопотребление КОС [80]. Оставшийся осадок используется для рекультивации земель.

В Великобритании в 2015 году был запущен завод по анаэробному сбраживанию 75000 т/год куриного помета совместно с кукурузным силосом и пищевыми отходами. До анаэробного сбраживания смесь подвергается процессу предварительной обработки, запатентованной компанией Xergi's NiX®, которая позволяет удалить часть аммиака из субстрата заранее. Электрическая мощность завода составляет 3 МВт [81].

1.4 Термические методы переработки ОСВ и куриного помета

Классификацию термических способов переработки биомассы можно проиллюстрировать на примере схемы (рисунок 1.4.1), приведенной в работе [16]. Существуют три основных вида термохимической переработки – пиролиз, газификация и сжигание.



НПГ – неконденсируемые пиролизные газы

Рисунок 1.4.1 – Термические способы переработки, получаемые продукты и их применение [16]

Пиролиз – процесс термической деструкции органической массы, протекающий при температурах 300-700°C в бескислородной среде. В результате пиролиза образуется пиролизная жидкость, твердый остаток (биоуголь) и НПГ. Пиролиз может быть классифицирован в зависимости от скорости нагрева сырья на медленный и быстрый [16]. Медленный пиролиз, протекающий при низких скоростях нагрева и, соответственно, больших временах пребывания сырья в реакторе (от 1 ч до несколько дней), используется для получения максимального

количества биоугля [82]. Быстрый пиролиз, протекающий при высоких скоростях нагрева и коротком времени пребывания материала при заданных условиях, применяется для получения максимального выхода пиролизной жидкости [82]. Скорость нагрева материала при быстром пиролизе обычно составляет 10-200 °C/с [82]. Пиролизная жидкость применяется как топливо для котлов, двигателей внутреннего сгорания для получения тепловой и электрической энергии, а так же жидкого топлива для транспорта [82].

Газификация – процесс термохимического разложения органической массы с целью получения газообразного топлива, обычно состоящего из H_2 , CO , CO_2 , CH_4 и примесей, таких как N_2O , SO_x [83]. Процесс протекает при высоких температурах (800-900 °C и выше) в среде с недостатком кислорода. В качестве газифицирующей среды используется воздух, кислород, водяной пар или их смесь [16]. Теплота сгорания полученной газовой смеси зависит от вида используемой газифицирующей среды. При воздушной газификации теплота сгорания полученной газовой смеси составляет 4-7 МДж/нм³, при кислородной – 12-28 МДж/нм³ [12]. Полученная газовая смесь используется для получения энергии путем сжигания в котле, двигателе и турбине, а также для производства электрической энергии в твердотопливных элементах [16].

Сжигание – процесс горения органического материала в воздухе. При сжигании и газификации протекают похожие между собой химические реакции. Существенное отличие процесса сжигания от газификации состоит в том, что процесс сжигания направлен на превращение химической энергии, заложенной в материале, напрямую в тепловую энергию, в то время как при газификации образуется газообразное топливо, которое впоследствии может быть использовано для получения тепловой энергии [16].

1.4.1 Пиролиз

Пиролиз ОСВ в основном проводится с целью получения жидкой фракции, в следствие чего процесс происходит при высоких скоростях нагрев (быстрый пиролиз). Процесс превращения органической массы в летучие соединения и твердый остаток начинается при температуре более 200°C и сопровождается

различными реакциями с разрывом существующих и образованием новых химических связей [84]. Этот процесс вместе с испарением содержащейся в сырье влаги (100-200°) получил название первичный пиролиз [16]. Он является важным начальным шагом во всех видах термохимической конверсии сырья, включая сжигание, газификацию и пиролиз. Процесс термического распада происходит в три стадии:

1. Распад легко разлагаемых органических соединений и уничтожение патогенных микроорганизмов (температура стадии – 200-300°С).
2. Распад органических полимеров, входящих в состав вещества (температура стадии – 300-450°С). Данная стадия является основной.
3. Термический распад трудно разлагаемых компонентов, таких как целлюлоза (температура стадии – более 450°С) [16].

При высоких скоростях нагрева сырья разграничение между стадиями распада различных органических составляющих становится менее различимо, и их распад протекает практически одновременно. Летучие от первичного пиролиза состоят из алифатических соединений, называемых первичными смолами, газов и паров, таких как H_2 , CO , CO_2 , H_2O и C_nH_m , и различных видов недолго «живущих» свободных радикалов. Первичные смолы являются основным компонентом летучих первичного пиролиза. В химически инертной атмосфере нестабильные алифатические соединения летучих первичного пиролиза при взаимодействии с частицами твердого угольного остатка при температурах порядка 600°С и выше подвергаются дальнейшему термическому распаду – вторичному пиролизу. При этом образуются легкие газы, низкомолекулярные углеводороды и более стабильные ароматические соединения – вторичные смолы [85]. При температурах более 900°С начинают протекать реакции полимеризации и ароматические соединения превращаются в частицы сажи [86]. При охлаждении летучих соединений первичные и вторичные смолы конденсируются, образуя пиролизную жидкость. Она состоит из воды, алифатических или ароматических углеводородов, кислород-содержащих углеводородов (фенолов, кетонов, спиртов, сахаров и кислот) и азот-содержащих

соединений (аминов, пиридина и пиразина) [87]. Органическая часть пиролизной жидкости имеет высшую теплоту сгорания до 33 МДж/кг [88].

В таблице 1.4.1 представлены данные по массовому выходу продуктов пиролиза ОСВ.

Таблица 1.4.1 – Распределение между продуктами пиролиза ОСВ (по массе)

Выход на исходную массу ОСВ, %			Температура процесса, °С	Ссылка
Жидкость	Уголь	Газ		
44,8-48,5	43,2-52,2	3-11,4	450-600	[87]
20,4-24,5	52,7-61,9	16-23,3	450-600	[89]
26,7-43,1	35,6-56	17,3-28,9	500	[90]
43,5-52,1	39,7-48,7	6,5-10,3	450-470	[16]

Выход жидкой фракции при быстром пиролизе ОСВ составляет 20-52 %, что значительно ниже, чем выход пиролизной жидкости в результате быстрого пиролиза древесины – 58-70 % [91]. Содержание воды в составе пиролизной жидкости – 23-69,7% [16]. Вода образуется из первоначальной влажности сырья, а также в результате реакций дегидратации при температурах ниже 600°С и разложения кислород-содержащих тяжелых органических соединений (сахаров и кислот) [92]. Высокое содержание воды в составе пиролизной жидкости приводит к ее разделению на фазы [87]. Разделение жидкости на фазы вызывает проблемы при ее перекачивании по трубопроводам, закупорку трубопроводов и отверстий, а также неравномерность при ее сжигании [16]. Согласно стандарту для пиролизного жидкого биотоплива ASTM D7544, жидкая фракция для ее коммерческого и промышленного применения не должна содержать более 30 масс.% воды [16]. Поэтому разрабатываются способы снижения влагосодержания пиролизной жидкости, например, за счет использования селективной конденсационной системы. С помощью такой системы влажность снижается с 48 % до 13-30 % [93].

Пиролизная жидкость, полученная из ОСВ, имеет уровень кислотности pH =5.1–6,8 [89], в то время как пиролизная жидкость из биомассы представляет собой кислотный раствор с pH =2,8-3,0 [91]. Присутствие в ее составе фенолов, аммонийных и азот-содержащих соединений приводит к тому, что она имеет

нейтральную реакцию [87]. Азотсодержащие соединения при сжигании легко конвертируются в NO_x и NO_2 , поэтому их присутствие в большом количестве в составе пиролизной жидкости накладывает ограничения на ее использование.

Пиролизная жидкость из ОСВ имеет большую низшую теплоту сгорания (18,8 МДж/кг при содержании воды 23%) [87], чем пиролизная жидкость из биомассы (13-18 МДж/кг при содержании воды 20-40%) [94], но при этом она существенно меньшую, чем низшая теплота сгорания мазута (40,7 МДж/кг) [94], используемого в качестве жидкого топлива. Снижение теплоты сгорания происходит вследствие ее высокой влажности и наличия кислородсодержащих соединений, которые могут составлять до 1/3 от ее массы. Наличие кислородсодержащих соединений также приводит к внутренней нестабильности пиролизной жидкости и вызывает реакции полимеризации, что увеличивает плотность и снижает ее топливные качества [87].

Согласно результатам проведённых исследований, тяжелые металлы, содержащиеся в ОСВ, являются практически неподвижными в условиях пиролиза (при температуре ниже 700°) и практически полностью остаются в твердом остатке пиролиза [95]. В условиях пиролиза только As, Cd и Hg, имеющие низкую точку кипения, могут содержаться в летучих продуктах пиролиза. Ртуть полностью испаряется при температуре 350°C [16], кадмий начинает испаряться при температурах $600-625^\circ\text{C}$ [95]. Мышьяк начинает испаряться при низких температурах, но присутствие CaO и Fe_2O_3 может снизить эмиссию мышьяка за счет создания стабильных химических соединений [96]. В пиролизной жидкости тяжелые металлы находятся в минимальном количестве.

Кроме жидкой фракции в результате пиролиза образуются неконденсируемые пиролизные газы и твердый остаток. Согласно таблице 1.4.1, массовая доля образующихся газов невелика (3-28 %). Состав пиролизных газов представлен в таблице 1.4.2.

Таблица 1.4.2 – Состав пиролизных газов, полученных при температуре 500°C [97]

Образец ОСВ	Доля компонента, об.%				
	H_2	CO	CO_2	CH_4	C_nH_m
Образец 1 (влажность)	4,59	51,34	21,43	3,04	19,6

2,4%)					
Образец 2 (влажность 26,3%)	23,96	27,32	9,05	19,47	20,2

Состав пиролизных газов неоднороден. При увеличении влажности подаваемого сырья возрастает количество образующегося H_2 и снижается содержание CO_2 . Высшая теплота сгорания пиролизных газов, полученных из сухого ОСВ, может достигать до 17 МДж/нм³ [97]. Вследствие происхождения ОСВ, пиролизные газы содержат такие примеси, как H_2S (до 2% [97]) и N_2O (<0.1% [98]), что затрудняет процесс их дальнейшего использования в качестве топлива. Сероводород в составе пиролизных газов образуется в результате разложения органических серосодержащих соединений, таких как меркаптаны, тиофены [97]. Оксиды азота появляются в результате выхода летучих из белковой фракции, образующейся в ОСВ после уничтожения патогенных микроорганизмов [99]. Пиролизные газы чаще всего представляют собой побочный продукт пиролиза, но в некоторых случаях они используются на собственные нужды для выработки тепловой энергии, направляемой на сушку осадка [95].

Согласно таблице 1.4.1, твердый остаток составляет 35-62 % от массы исходного ОСВ. Свойства твердого остатка от пиролиза при различных температурах представлены в таблице 1.4.3.

Таблица 1.4.3 – Свойства твердого остатка, полученного при различных температурах пиролиза ОСВ [92]

Свойства	Температура пиролиза, °С		
	450	500	600
Технический состав, масс.%			
Летучие	18,8	19	12,8
Связанный углерод	13,1	11,7	12,9
Зола	68,1	69,3	74,3
Элементный анализ, масс.%			
С	20	18,5	17,5
Н	1	1	1
N	2,7	2,7	2,4

S	1,5	1,2	1,4
O	6,7	7,3	3,4
Высшая теплота сгорания, МДж/кг	5,9	5,3	5,3
Удельная поверхность по методу Брунауэра – Эммета – Теллера, м ² /г	43,9	42,9	31

Основными недостатками твердого остатка является его высокая зольность (68-74%), наличие тяжелых металлов и серы. Тяжелые металлы в твердом остатке от пиролиза более устойчивы к процессам природного выщелачивания, чем зола от сжигания или исходный ОСВ [100]. Твердый остаток может быть использован в качестве удобрения вследствие высокого содержания азота, даже при наличии в нем тяжелых металлов [101]. Высшая теплота сгорания твердого остатка составляет 5-21 МДж/кг [102]. Теплота сгорания остатка порядка 5 МДж/кг делает его непривлекательным для сжигания и других видов энергетического использования. В этом случае остаток подлежит захоронению. Твердый остаток с большим теплосодержанием может быть использован для получения дополнительной энергии путем сжигания, но в этом случае требуются устройства для очистки выхлопных газов от соединений, содержащих тяжелые металлы, что делает технологию более дорогостоящей.

Твердый остаток от пиролиза имеет низкую удельную площадь поверхности. Согласно исследованиям, результаты которых представлены в [103], максимальная удельная площадь поверхности, которую удалось получить составляет 150 м²/г. Средняя величина площади поверхности находится в диапазоне 32-82 м²/г [97]. Для сравнения, твердый остаток, полученный в результате пиролиза древесины, имеет удельную площадь поверхности более 300 м²/г [104]. Площадь поверхности играет большую роль при использовании остатка в качестве адсорбента для газов, содержащих сероводород [103]. Для увеличения удельной площади поверхности применяются различные способы активации с использованием химических

реагентов, которые позволяют увеличить площадь поверхности твердого остатка от пиролиза ОСВ до 100-400 м²/г [97].

Как самостоятельный процесс пиролиз куриного помета обычно проводится для получения жидкой фракции. Начальная влажность сырья влияет на количество воды в полученной пиролизной жидкости, в связи с чем использовать куриный помет в его исходном виде нецелесообразно. Поэтому при пиролизе предпочтение отдается ППМ. В таблице 1.4.4 представлены данные по выходу продуктов быстрого пиролиза ППМ и куриного помета.

Таблица 1.4.4 – Выход продуктов быстрого пиролиза ППМ и куриного помета

Вид топлива	Влажность сырья, %	Температура, °С	Выход продуктов, %			Источник
			Газ	Жидкость	Угольный остаток	
Куриный помет	-	330	23	50	27	[105]
ППМ	33,35	500	42,76	23,39	33,85	[106]
ППМ	31,49	500	22,3	36,8	40,8	[107]

Как и у ОСВ выход продуктов разнообразен и зависит от параметров процесса и свойств исходного материала.

Пиролизная жидкость, образующаяся в результате пиролиза, после отстаивания расслаивается на две фракции. Первая фракция состоит из соединений, содержащих в большем количестве S, N, O и в меньшем C и H. Низшая теплота сгорания данной фракции составляет 4,6 МДж/кг. Вторая фракция более насыщена тяжелыми углеводородами, теплота сгорания данной фракции составляет 27,9 МДж/кг, в связи с чем она представляет больший интерес, как потенциальное биотопливо. Соотношение фракций в составе пиролизной жидкости составляет 1:2,3 [108]. Согласно [107], высшая теплота сгорания пиролизной жидкости составляет 28 МДж/кг, что объясняется тем, что куриный помет в исходном виде содержит большое количество белковых соединений.

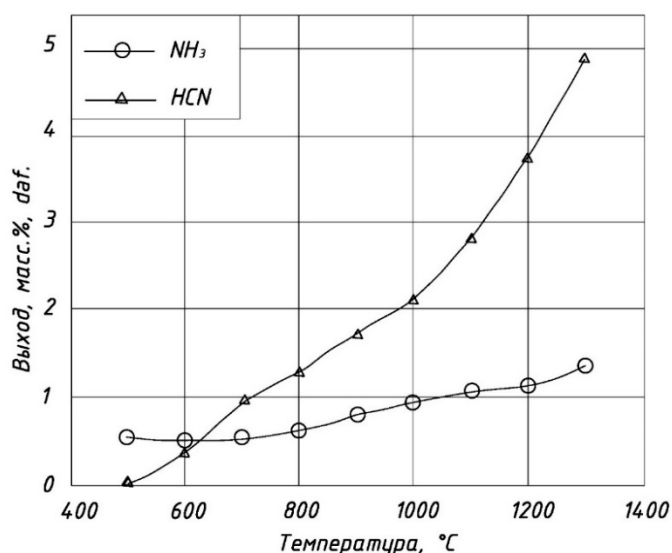
В таблице 1.4.5 представлен состав угольного остатка от пиролиза ППМ. Сера и хлор в составе угольного остатка находятся в виде сульфидов и хлоридов [107]. В золе содержится большое количество неорганических компонентов (P, K, Ca, Mg,

Na), что позволяют использовать остаток как удобрение медленного выпуска или как структурообразователь для почвы [107].

Таблица 1.4.5 – Состав угольного остатка от пиролиза ППМ [107]

Элемент	ППМ
Элементный состав (на сухую массу), %	
C	33,74
H	1,70
N	2,38
S	1,62
O	2,68
Cl	3,35
Зольность	54,53
Минеральный состав золы, %	
P	2,59
K	7,59
Ca	8,64
Mg	1,88
Na	2,03

В пиролизных газах, полученных в результате пиролиза куриного помета, контролируется содержание аммиака и HCN, как основных азот-содержащих соединений, образующихся при быстром пиролизе куриного помета (рисунок 1.4.2). Основным компонентом при температуре ниже 600°C является NH₃ (менее 1 масс.%) . При увеличении температуры растёт отношение HCN/NH₃ в составе газов и уже при температуре более 800°C оно достигает величины 2 [109]. Малый выход HCN и NH₃ при температурах менее 600°C объясняется тем, что большая часть азота остается в угольном остатке [105].



**daf* – сухое беззольное состояние

Рисунок 1.4.2 – Выход азот-содержащих компонентов в составе пиролизных газов [109]

На территории России отсутствуют предприятия, которые бы осуществляли пиролиз ОСВ или куриного помета в промышленных масштабах. Завод по пиролизу ОСВ имеется в Лос-Анжелесе, США. Он перерабатывает 1000 т ОСВ в год, производя при этом 125 000 л/год жидкого моторного топлива [110].

1.4.2 Газификация

Основной целью газификации является получение максимального выхода горючего газа. Газификация ОСВ проводится в основном в воздушной среде. Процесс газификации делится на четыре основные стадии:

1. Сушка
2. Пиролиз
3. Окисление
4. Газификация [16].

Для осуществления процесса газификации используют газификаторы с неподвижным и псевдоожиженным слоем сырья [16]. Реактор с неподвижным слоем может быть с восходящим (газы, полученные в результате реакций, движутся в противотоке с сырьем) и нисходящим (газы, полученные в результате реакций,

двигаются в потоке с сырьем) потоком. В реакторе с нисходящим потоком парогазовая смесь летучих продуктов пиролиза взаимодействует с твердым остатком пиролиза при температурах порядка 1000-1100°C, что приводит к уменьшению доли жидкой фракции и увеличению содержания H₂ и CO в конечных продуктах [111].

Свойства полученных в результате газификации ОСВ газовых смесей в зависимости от типа используемого реактора представлены в таблице 1.4.6.

Таблица 1.4.6 – Свойства газовых смесей, полученных в результате газификации ОСВ, при использовании различных видов реакторов и газифицирующих агентов [112]

Тип реактора, газифицирующая среда	Состав газа, об.% на сухое состояние					Теплота сгорания, МДж/нм ³	Качество газа	
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂		Смолы	Пыль
Псевдооживленный слой, воздух	9	14	20	7	50	5,4	удв.	много
Неподвижный слой с восходящим потоком, воздух	11	24	9	3	53	5,5	много	мало
Неподвижный слой с нисходящим потоком, воздух	17	21	13	1	48	5,7	мало	удв.*
Неподвижный слой с нисходящим потоком, кислород	32	48	15	2	3	10,4	мало	мало
Реактор пиролиза	40	20	18	21	1	13,3	много	мало

*удв. – удовлетворительно

Основную долю газовой смеси, получаемой в результате воздушной газификации, составляют азот, который попадает вместе с газифицирующим агентом, CO, H₂ и CO₂. При использовании воздушного дутья газовая смесь имеет низшую теплоту сгорания не выше 5,7 МДж/нм³. В газе присутствуют смолы и

твердые частицы в виде пыли. По сравнению с газовыми смесями, полученными в результате пиролиза, газовые смеси, получаемые путем газификации имеют более низкую теплоту сгорания, но значительно меньшее содержание смол.

Полученный в результате газификации газ используется в двигателях внутреннего и внешнего сгорания или в твердооксидных топливных элементах для получения электрической энергии. Содержание углеводородов, с одной стороны, обеспечивают относительно высокую теплоту сгорания газовой смеси, что делает ее пригодной для сжигания, с другой стороны, применение полученной газовой смеси в топливных элементах или для получения водорода требует снижения содержания углеводородов и увеличения выхода H_2 . Для этих целей температуру процесса снижают до $900^\circ C$ или используются катализаторы [113]. Таким образом, в зависимости от применения газовых смесей используют различные типы газификаторов.

Основным недостатком газовых смесей, полученных в результате газификации ОСВ, является присутствие смол и наличие азотных и серных соединений. Содержание смолы может достигать до 5 % от массы исходного ОСВ [113]. В зависимости от дальнейшего использования полученного газа, требуется разная степень его очистки (таблица 1.4.7).

Таблица 1.4.7 – Требования к качеству газа для использования в различных системах преобразования энергии газового топлива [114]

Параметр	Котел		Двигатель газопоршневой	Газовая турбина
	Одиночное сжигание	Совместное сжигание		
Низшая теплота сгорания, МДж/нм ³	>4	н.т.	>4	>4
Количество твёрдых частиц, мг/нм ³	н.т.*	н.т.	<5-50	<5-7
Количество смол, мг/нм ³	н.т.	н.т.	<500	<100

*н.т. – нет требований

Смолы, находящиеся в газе, при снижении температуры газа до температуры их конденсации вызывают коррозию и загрязнение трубопроводов. Прямое сжигание газа в котле не имеет ограничений по содержанию смол. При использовании газа в твердотопливных элементах необходимо, чтобы содержание смолы было не более 1 мг/нм³ [115]. Для очистки газов от смол применяются скрубберы и фильтры. Основной их недостаток в том, что в результате образуется большое количество сточных вод, а также введение системы очистки газов делают технологию газификации более дорогостоящей [116].

Условия протекания процесса газификации являются благоприятными для образования таких соединений, как аммоний (NH₃), цианид водорода (HCN) и сероводород (H₂S). При дальнейшем сжигании таких газов образуются оксиды (NO_x, N₂O, SO_x), вызывающие загрязнение атмосферного воздуха, кислотные дожди, разрушение озонового слоя. Сероводород также вызывает коррозию трубопроводов и лопаток турбин [16].

Твердый остаток, полученный в результате газификации ОСВ, может составлять до 30 % от его исходной массы [113]. Элементный и технический состав остатка после газификации ОСВ представлен в таблице 1.4.8.

Таблица 1.4.8 – Элементный и технический состав твердого остатка от газификации ОСВ [117]

Элементный состав, масс.% на сухое состояние						Технический анализ, масс.% на сухое состояние		
С	Н	S	N	Cl	O	Связанный углерод	Зола	Летучие
3,1	<0,1	0,7	<0,1	0,09	3,5	0,1	92,5	7,4

Основную часть твёрдого остатка составляет зола – более 92 %. В твердом остатке сохраняется сера – 0,7%. Исходя из условий проведения процесса газификации (температура более 1 000°C) соединения тяжелых металлов становятся более подвижными, чем при пиролизе. В результате газификации из твёрдого остатка практически полностью испаряется ртуть, частично испаряются соединения

цинка, свинца и меди [16]. Основной способ утилизации твердого остатка – захоронение. Процесс газификации снижает массу ОСВ более чем в 3 раза, что сказывается на стоимости захоронения материала. Высокая зольность ОСВ вызывает значительные проблемы при осуществлении процесса газификации – в получаемый газ попадает пыль, высокая температура процесса приводит к спеканию золы и образованию агломератов, которые засоряют отверстия для подачи газифицирующего агента [111, 118].

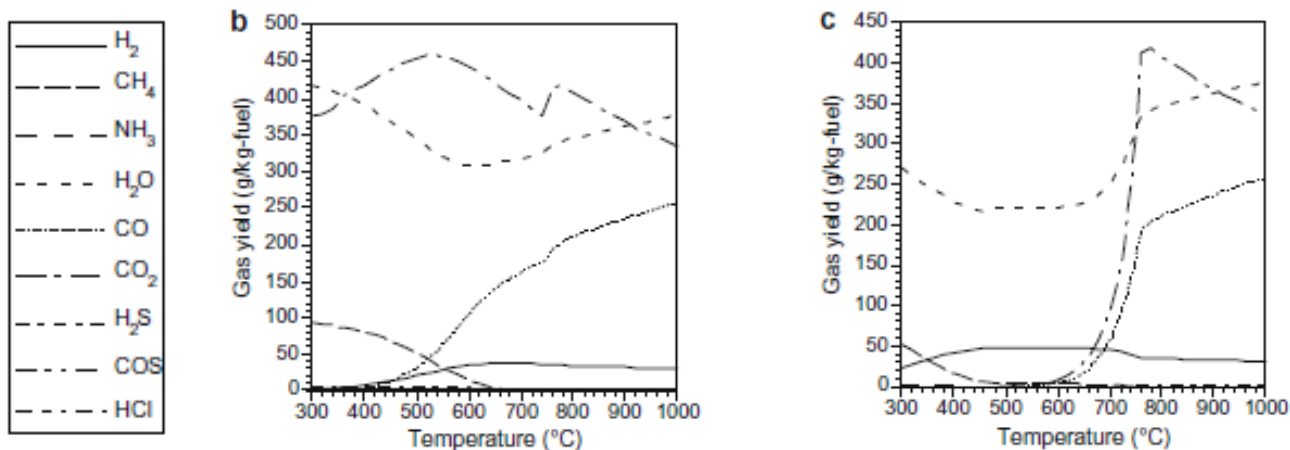
Газификация куриного помета осуществляется в основном в паровой среде. Механизм ее протекания является сходным с механизмом газификации ОСВ. Состав продуктов газификации куриного помета является следующим: 80,8% приходится на газообразные продукты и смолы, 19,2% приходится на угольный остаток [119]. При этом смолы обычно составляют не более 5% от начальной массы исходного сырья [120].

В составе золы куриного помета присутствует кальций в виде CaO. На рисунке 1.4.3 представлены результаты выхода компонентов газовой смеси в зависимости от температуры нагрева сырья при моделировании процесса газификации без участия CaO и с его добавлением. При газификации CaO участвует в связывании CO₂ по следующей реакции [121]:



что снижает выход двуокиси углерода при нагреве до 750°C (рисунок 1.4.3 с).

В результате газификации основными газовыми компонентами являются H₂, CH₄, H₂O, CO и CO₂. В незначительных количествах присутствуют NH₃, H₂S и HCl. При температурах более 750°C происходит процесс обратного разложения CaCO₃ на CaO и CO₂ [121].



Gas yield – удельный выход газа, г/кг топлива

Рисунок 1.4.3 – Изменение выхода газовых составляющих в смеси при газификации куриного помета (b – выход газов при паровой газификации, c – выход газа при паровой газификации с добавлением CaO) [121]

Установки по газификации куриного помета обычно устанавливаются на небольших фермах для собственных нужд [122]. Исследование процессов газификации ОСВ в настоящее время проводится на лабораторных и опытных установках [123].

1.4.3 Сжигание

Сжигание ОСВ и куриного помета, как и сжигание других отходов, – это процесс, протекающий при высоких температурах с избытком кислорода, целью которого является либо получение тепловой энергии, либо значительное уменьшение объема с возможностью получения дополнительно тепловой энергии [16]. Продукт, который требуется получить при сжигании, определяет степень предварительной подготовки сырья. Если целью является только утилизация, т.е. уменьшение объема, то может использоваться сырье с влажностью 65-80 % [50]. Для получения тепловой энергии желательно повысить теплоту сгорания сжигаемого сырья, поэтому его предварительно сушат до влажности 18-35 % [124].

Механизм процесса сжигания представлен на рисунке 1.4.4.

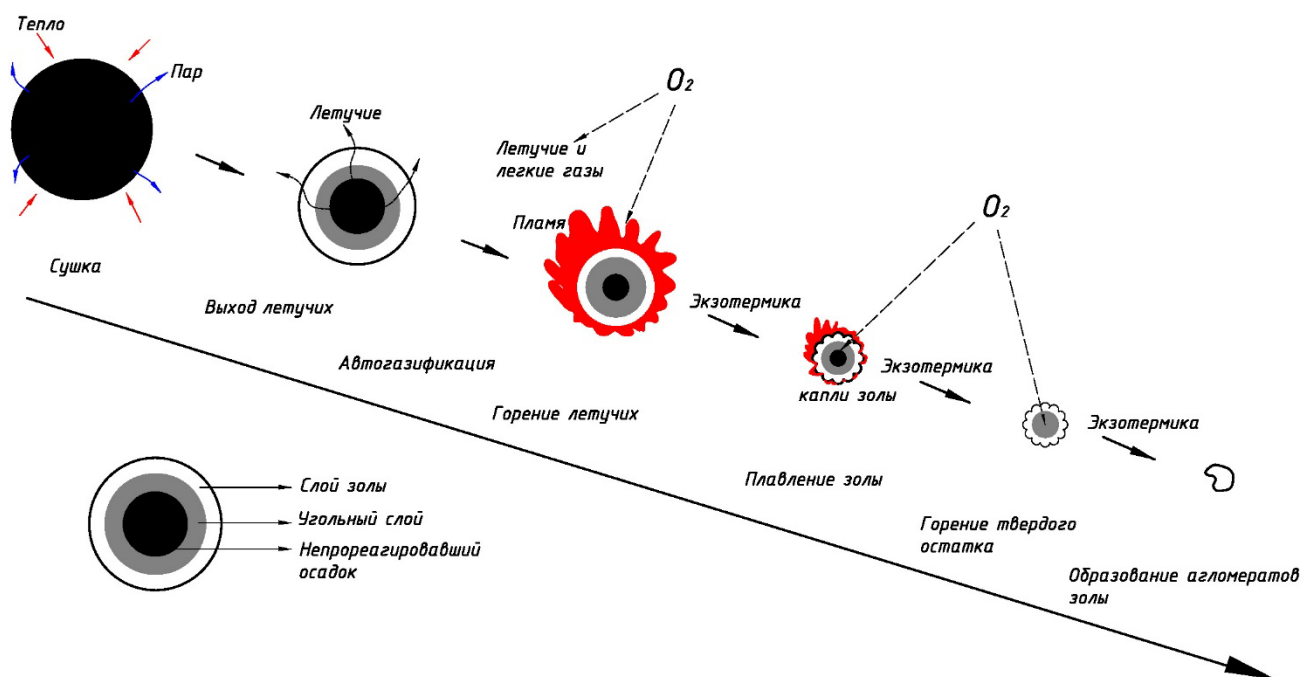


Рисунок 1.4.4 – Процесс сжигания ОСВ [16]

При процессе сжигания выделяется 6 основных стадий:

1. Сушка
2. Процесс выхода летучих + автогазификация.
3. Горения летучих компонентов
4. Плавление золы
5. Горение углерода твердого остатка
6. Образование агломератов золы.

В зависимости от вида используемого для сжигания реактора процесс выхода летучих из топлива может происходить последовательно или параллельно с процессом сушки. Пары воды и CO_2 , входящие в состав летучих, еще до ввода окислителя начинают реагировать с внешним слоем образующегося угольного остатка – происходит процесс автогазификации [125]. Из-за высокого содержания летучих и низкого содержания связанного углерода процесс выделения тепловой энергии происходит за счет сжигания летучих компонентов, что отличается от процесса сжигания угля, при котором выделение тепловой энергии происходит за счет медленного окисления твердого остатка. В присутствии кислорода летучие с большой скоростью окисляются, образуя CO , CO_2 , H_2O , NO_x , SO_x и др. Реакции

образования газовой фракции являются экзотермическими, вследствие чего начинается процесс плавления золы. Параллельно с этим идет горение оставшегося в твердом остатке углерода и образование агломератов золы. Температура данной стадии составляет 900–1300°C [16]. Для процесса сжигания ОСВ используют в основном два вида устройств: многоподовые печи и реакторы с псевдоожиженным слоем [16].

После сжигания газ из реактора выходит при температуре 850-1300°C. Тепло, содержащееся в газе, далее используется в технологическом цикле (подогрев воздуха, используемого в качестве окислителя, предварительная сушка сырья) или направляется внешнему потребителю [16].

В результате процесса горения в зависимости от исходной зольности ОСВ остается различное количество твердого остатка. Так при сжигании осадка зольностью на сухую массу 40% твердый остаток составляет в среднем 44% от массы исходного ОСВ [126]. Таким образом зольность полученного осадка составляет 91%.

Проблемы технологии сжигания осадка являются схожими с проблемами газификации – необходимость использования термически высушенного осадка, высокая зольность полученного твердого остатка, подвижность тяжелых металлов, загрязненность выхлопных газов.

Высокая влажность исходного сырья в значительной степени влияет на процесс его сгорания. Сжигание пастообразного осадка может привести к образованию крупных частиц в камере сгорания, что усложняет процесс переноса твердого остатка и замедляет протекание химических реакций. При сжигании осадка после механического обезвоживания (влажность 80%) с теплотой сгорания порядка 4 МДж/кг не хватает тепла экзотермических реакций окисления летучих веществ, что требует использования дополнительного топлива (например, природный газ). Для осуществления стабильного процесса горения необходимо, чтобы влажность осадка не превышала 30-40 % [127]. Наличие большого количества влаги в топливе может привести к интенсификации реакции между H_2S и H_2O с образованием H_2SO_3 и эрозии трубопроводов в котлах [127].

Высокая зольность полученного твердого остатка приводит к образованию агломератов золы, которые накапливаются внутри камеры сгорания и усложняют процесс сжигания в псевдоожиженном слое. Согласно исследованиям, результаты которых представлены в [128], практически все тяжёлые металлы в процессе горения оседают на поверхности частиц золы, летающих внутри камеры сгорания. При этом 95-98% этих частиц улавливается скруббером из выхлопных газов [124]. Основную проблему составляет ртуть, которая имеет температуру плавления ниже, чем температура процесса горения, и полностью выходит с выхлопными газами [129]. Остаток от сжигания ОСВ подлежит захоронению, но существуют технологии, которые позволяют его использовать. Например, зола от сжигания ОСВ используется для производства удобрения [130], из нее извлекают фосфор [131] и редкоземельные металлы [132], а также используют в строительстве при производстве цемента [133] и кирпича [134].

Особенностью куриного помета является низкая температура плавления золы из-за присутствия в ее составе натрия, калия, фосфора [135]. В исследованиях, проведенных в [136], показано, что температура начала деформации золы составляет 970°C. Если температура рабочей зоны внутри топки при сжигании поднимется выше температуры деформации золы, то поверхность топлива, которое не успело прогореть, покрывается пленкой из расплава золы, колосники закоксовываются, а частицы легкоплавкой золы, уносимые уходящими газами, осаждаются на поверхностях дымоходов и теплообменников, что со временем приводит к их засорению [136]. В связи с этим процесс сжигания куриного помета осуществляется так, что температура внутри рабочей зоны топки не поднимается выше 850°C [137]. Образовавшаяся зола представляет собой ценное удобрение, в составе которого присутствует калий, натрий, фосфор, кальций [136]. Присутствие кальция в составе золы приводит к тому, что он связывает серные соединения, входящие в состав куриного помета, что способствует снижению выхода SO_x в составе уходящих газов [48]. В газовых смесях, образующихся при сжигании куриного помета, контролируется содержание парниковых газов (N_2O , CO_2), NH_3 , NO_x , HCl , SO_x . [78].

Первый в мире завод по сжиганию ППМ был открыт в 1993 г. в Англии компанией Fibropower. Завод имеет электрическую мощность 14 МВт, при этом на собственные нужды он затрачивает 1,5 МВт [60]. Завод перерабатывает 140 000 т/год куриного помета, образующегося на окрестных птицефабриках [121]. В дальнейшем в Англии фирмами Fibropower и Fibrowatt были открыты еще два завода по сжиганию на 13,5 МВт и 38,5 МВт электрической мощности [121].

Примером использования очистными сооружениями технологии сжигания ОСВ являются три станции аэрации г. Санкт-Петербург: Центральная станция аэрации, Северная станция аэрации и Юго-Западные очистные сооружения. Суммарная производительность этих заводов составляет 440 тонн сухого вещества в сутки, что снижает в 10 раз объем образующегося осадка [138, 139]. На всех заводах по сжиганию осадка в Петербурге внедрена трехступенчатая система очистки дымовых газов, которая полностью удовлетворяет требованиям российских нормативов и Директиве Европейской комиссии 2000/76/ЕС. Система газоочистки занимает 80% площади каждого из заводов [140].

1.4.4 Сопоставление технологий термической переработки

Сравнение показателей, характеризующих различные виды термохимической переработки ОСВ и целесообразность их использования, представлено в таблице 1.4.9.

Таблица 1.4.9 – Характеристики пиролиза, газификации и сжигания ОСВ

Показатель	Пиролиз	Газификация	Сжигание
Основной продукт, (массовая доля от исходного, %)	Пиролизная жидкость (20-52%)	Газ (до 90%)	Газ (более 60%)
Побочный продукт, (массовая доля от исходного, %)	Газ (3-28%), твёрдый остаток (35-62 %)	Твердый остаток (до 30%)	Зола (до 44%)
Загрязнённость газовой фракции	Пары Hg, H ₂ S, NO ₂ , смолы	Пары Hg, смолы, пыль, NH ₃ , HCN, H ₂ S, возможно присутствие Zn, Pb и Cu	Пары Hg, H ₂ SO ₃ , NO, NO ₂ , SO ₂ , SO ₃

Загрязненность твердого остатка	Тяжелые металлы (менее подвижная форма), сера	Тяжелые металлы (более подвижная форма), сера	Тяжелые металлы (более подвижная форма)
---------------------------------	---	---	---

Все три вида термохимической конверсии ОСВ позволяют снизить его объем, при этом полученный твердый остаток загрязнен тяжелыми металлами, подвижность которых минимальна при использовании пиролиза. Газовая фракция во всех случаях содержит оксиды серы, азота, а также пары ртути, что требует наличия мощных очистных систем. Основным продуктом газификации и сжигания является газ, который используется для получения тепловой и электрической энергии. Пиролизная жидкость, как основной продукт пиролиза ОСВ, применяется как топливо, но требует более тщательной подготовки – снижения влажности, выделение нужной фракции.

Свойства продуктов, получаемых при использовании термических методов переработки куриного помета, весьма схожи со свойствами продуктов, получаемых из ОСВ. В качестве особенности можно отметить низкую точку плавления золы куриного помета.

1.5 Выбор метода дальнейшей переработки

Термические способы переработки имеют значительные преимущества перед остальными способами: в несколько раз снижается объем перерабатываемого сырья, тяжелые металлы в составе исходных ОСВ после термической переработки в основном локализуются в твердом остатке, перерабатывается практически 100 % всей органики, содержащейся в сырье, полностью уничтожается патогенная микрофлора.

Среди термических методов предпочтение следует отдать газификации и пиролизу, так как в результате этих процессов происходит конверсия исходного вещества в газообразное и жидкое топливо, в то время как при сжигании основным продуктом является тепловая энергия. Переработка исходного углеводородного сырья в газ, имеющий более широкую сферу применения по сравнению с жидкой фракцией, представляется наиболее целесообразной, в связи с чем газификация

имеет неоспоримое преимущество, заключающееся в высокой степени конверсии исходного сырья в газ (до 90%). В тоже время получаемый газ обладает сравнительно низкой теплотой сгорания (в среднем не более 6 МДж/нм³), а температура процесса такова, что часть тяжелых металлов, содержащихся в ОСВ, испаряется, попадая в образовавшийся газ. В результате пиролиза выход газа составляет не более 28 % от массы исходного сырья, при этом теплота сгорания полученной газовой смеси доходит до 17 МДж/нм³. Одним из преимуществ пиролиза является то, что тяжелые металлы в твердом остатке становятся менее подвижными, чем при использовании процессов газификации и сжигания, а температура, характерная для пиролиза (450-600°С), позволяет исключить испарение большей их части.

В работе [141] был предложен, а в работах [142, 143, 144] развит метод двухстадийной пиролитической конверсии биомассы в газообразное топливо, который объединяет достоинства процессов газификации и пиролиза, а именно, позволяет получать из различных видов биомассы достаточно калорийный газ с теплотой сгорания на уровне 10-12 МДж/нм³ при высокой степени конверсии перерабатываемого сырья, в частности, для древесных отходов удельный выход газа составляет 1,4 нм³/кг. Суть метода состоит в том, что перерабатываемое сырье проходит стадию пиролиза при температуре до 800°С. Образующиеся при этом пиролизные газы и пары фильтруются через слой пористого углеродного материала (древесный уголь), поддерживаемого при фиксированной температуре порядка 1000°С. Благодаря развитой поверхности углеродного материала происходит быстрый нагрев летучих продуктов пиролиза, сопровождающийся гетерогенным крекингом высокомолекулярных углеводородных соединений, входящих в их состав. Кроме того, в результате протекания реакции Будуара и реакции паровой конверсии углерода:



увеличивается доля горючих компонентов в составе образующейся газовой смеси. Получаемая газовая смесь представляет собой синтез-газ, основными компонентами которого являются водород и оксид углерода. Достоинством метода двухстадийной пиролизической конверсии также является возможность достижения практически полной переработки конденсирующихся летучих продуктов пиролиза в газовую фазу, что приводит к отсутствию жидкой фракции в конечных продуктах.

При использовании данного метода применительно к растительной биомассе образующийся при ее пиролизе твердый остаток имеет низкую зольность и может быть использован в качестве углеродного материала, на котором происходит крекинг летучих продуктов пиролиза. При пиролизе ОСВ и куриного помета зольность твердого остатка, которая может составлять более 60%, ограничивает его применение в таком качестве. С другой стороны, в работе [141] наряду с древесным углем в зоне крекинга летучих продуктов пиролиза использовался инертный материал (огнеупорный кирпич). Преимуществом такого подхода является тот факт, что он, в отличие от древесного угля, не расходуется в реакциях (1.5.1) и (1.5.2), но при этом в получаемой газовой смеси растет содержание двуокиси углерода.

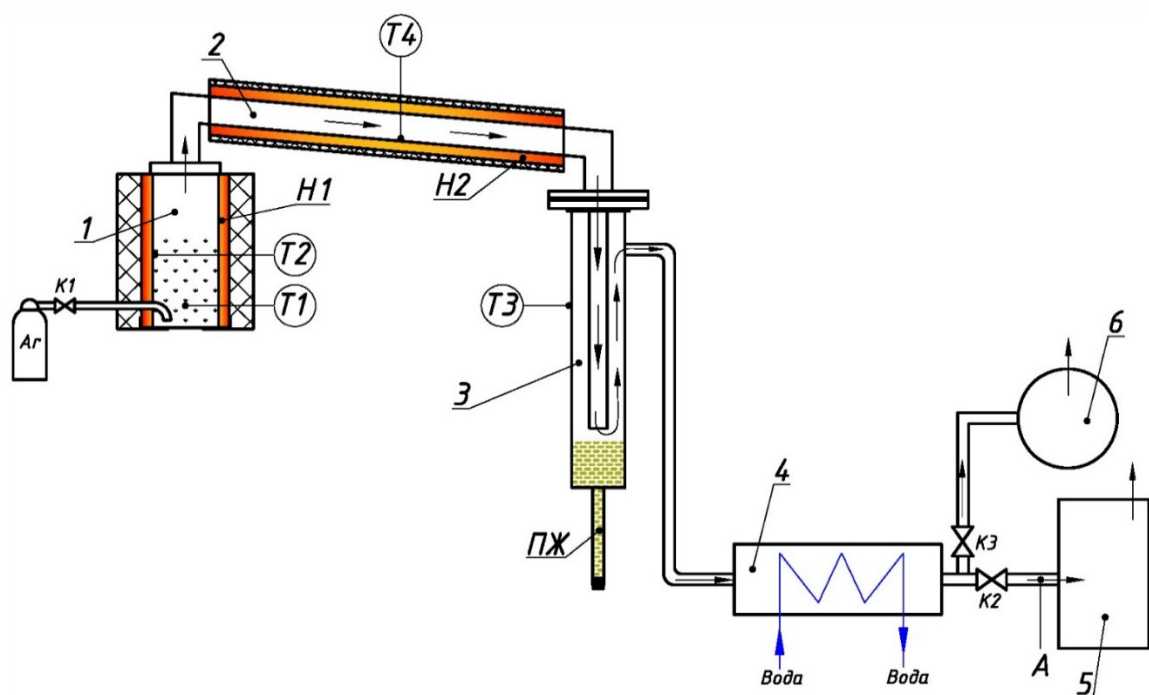
В данной работе гетерогенный термический крекинг применялся к газообразным продуктам пиролиза ОСВ и куриного помета с учетом особенностей характеристик этих видов биомассы.

2 ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО СТЕНДА И МЕТОДИК ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной главе представлено описание лабораторного стенда для исследования процессов пиролиза ОСВ и куриного помета (или пометной массы (ПМ)) и крекинга летучих продуктов, а также методик проведения экспериментальных исследований и определения характеристик исходного сырья и продуктов переработки.

2.1 Описание лабораторного стенда

Лабораторный стенд для исследования процесса пиролиза ОСВ и ПМ состоит из лабораторной установки и контрольно-измерительного оборудования (рисунок 2.1.1). Лабораторная установка включает в себя реактор пиролиза (1), газоход (2) и конденсатор (3).



1 – реактор пиролиза, 2 – газоход, 3 – конденсатор, 4 – лабораторный холодильник, 5 – счетчик газа, 6 – газгольдер, А – точка отбора проб газа, К1, К2, К3 – вентили, Н1, Н2 – нагреватели, ПЖ – пиролизная жидкость, Т1-Т4– термопары, Ar – баллон с аргонem

Рисунок 2.1.1 – Схема лабораторного стенда для исследования процесса пиролиза

Реактор пиролиза (1) представляет собой цилиндрическую трубу длиной 142 мм внешним диаметром 60 мм и толщиной стенки 1,5 мм, выполненную из стали марки 12X18H10T. К стенке реактора с помощью сварного соединения прикреплено три трубки внешним диаметром 6 мм: через первую трубку проводится продувка лабораторной установки аргоном для создания бескислородной среды, через вторую и третью трубки в реактор вводятся термопары Т1 и Т2. Термопара Т1 измеряет температура внутри слоя сырья, термопара Т2 – температуру внутренней стенки реактора. Реактор пиролиза соединяется с газоходом (2) с помощью фланца болтовым соединением. Герметизация соединения газохода и реактора пиролиза осуществляется с помощью графитовой прокладки толщиной 2 мм.

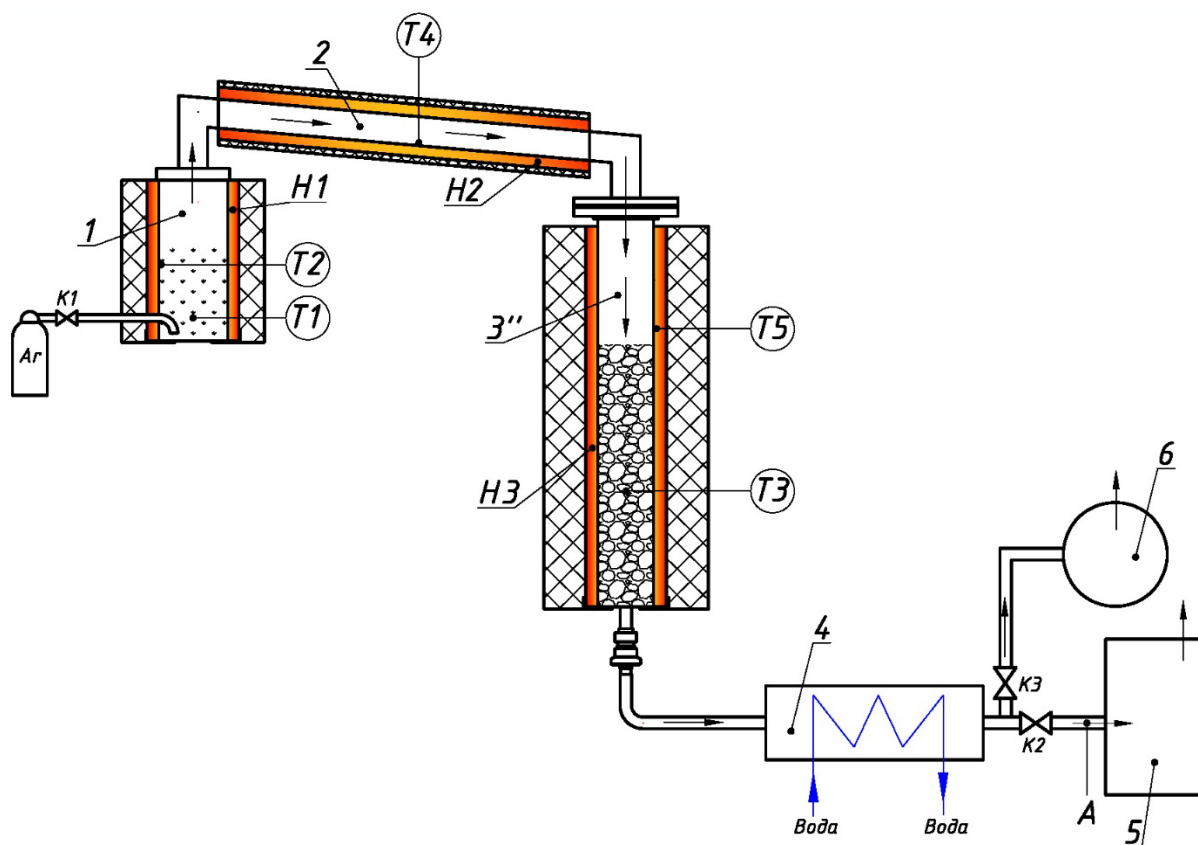
Газоход представляет собой три трубы внешним диаметром 25 мм толщиной стенки 1 мм, выполненные из стали марки 12X18H10T и соединенные П-образно с помощью сварного соединения. К газоходу приварена трубка внешним диаметром 6 мм, через которую вводится термопара Т4, измеряющая температуру внутренней стенки газохода. Вторым фланцем газоход с помощью болтового соединения крепится к фланцу конденсатора (3). Общая длина газохода от фланца реактора пиролиза до фланца конденсатора составляет 510 мм.

Конденсатор изготовлен из цилиндрической трубы длиной 250 мм внешним диаметром 48 мм и толщиной стенки 2 мм. В него вставлена трубка длиной 200 мм внешним диаметром 16 мм, через которую в конденсатор попадают образующиеся пиролизные газы и пары. Конденсируемые пиролизные газы остаются на дне конденсатора, а неконденсируемые газы выходят через трубку внешним диаметром 10 мм, вваренную в его внешнюю стенку. Конденсатор и трубки, входящие в его состав, выполнены из стали марки 12X18H10T. Герметизация соединения фланца газохода и фланца конденсатора осуществляется с помощью графитовой прокладки толщиной 2 мм.

Конденсатор соединен с лабораторным холодильником (4) ХПТ-3-400, который улавливает пары, неконденсировавшиеся в конденсаторе. Лабораторный холодильник охлаждается проточной водой с температурой 10°C. За холодильником

установлены счётчик газа барабанный РГ7000 (5) для измерения объема и газгольдер (6) объемом 45 л для сбора образующихся неконденсируемых пиролизных газов. В зависимости от целей экспериментальных исследований вентилями К2 и К3 можно переключать потоки газа. В точке А производится отбор проб газа объемом 20 мл для хроматографического анализа, осуществляемого с помощью хроматографа Хроматэк Кристалл 5000.1.

Для исследования процесса термического крекинга летучих газов и паров, образующихся в результате пиролиза, конденсатор заменяется реактором крекинга 3'' (рисунок 2.1.2).



1 – реактор пиролиза, 2 – газоход, 3'' – реактор крекинга, 4 – лабораторный холодильник, 5 – счетчик газа, 6 – газгольдер, А – точка отбора проб газа, К1, К2, К3 – вентили, Н1, Н2, Н3, – нагреватели, ПЖ – пиролизная жидкость, Т1-Т5 – термопары, Ar – баллон с аргоном

Рисунок 2.1.2 – Схема лабораторного стенда для исследования процесса пиролиза с крекингом летучих продуктов

Реактор крекинга представляет собой цилиндрическую трубу длиной 337 мм внешним диаметром 48 мм и толщиной стенки 2 мм, выполненную из стали марки 12Х18Н10Т. К стенке реактора крекинга на расстоянии 100 мм от дна с внешней стороны приварена трубка внешним диаметром 6 мм, в которую вводится термопара ТЗ, измеряющая температуру внутри реактора крекинга.

Реактор пиролиза, газоход и реактор крекинга изолировались слоем слюдяной ленты ЛСКВ и слоем стеклотенты ЛСБЭ. Для нагрева сырья, газов и среды для крекинга использовались электронагреватели Н1-Н3, изготовленные из фехральной проволоки Х23Ю5Т и керамических бус (таблица 2.1.1). Поверх нагревателей накладывался слой теплоизоляции из стекловаты.

Таблица 2.1.1 – Характеристики нагревателей Н1-Н3

Нагреватель	Место установки	Длина, м	Диаметр проволоки, мм	Сопротивление, Ом
Н1	Реактор пиролиза	5,15	0,6	28
Н2	Газоход	7	0,6	32
Н3	Реактор крекинга	6	0,8	31

Температура измерялась с помощью хромель-алюмелевых термопар ТХА и многоканального термометра ТМ5103 производства ООО НММ «Элемер». В дальнейшем температуры T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , T_5 на графиках соответствуют термопарам Т1, Т2, Т3, Т4, Т5.

2.2 Методики проведения экспериментальных исследований

2.2.1 Традиционный пиролиз

Эксперименты проводились на лабораторном стенде, схема которого представлена на рисунке 2.1.1. Сырье массой $m_{исх} = 40$ г помещалось в реактор пиролиза. Стенд проверялся на герметичность и продувался аргоном для создания бескислородной среды. Включался нагреватель Н2 и, когда температура внутри газохода T_4 достигала 150°C, включался нагреватель Н1, начинался нагрев сырья до температуры $T_1=800^\circ\text{C}$ с темпом 4°C/мин. В течение эксперимента разница

температур между T_1 и T_2 не превышала $20\pm 10^\circ\text{C}$. Температура T_4 достигала величины $320^\circ\text{C}\pm 10^\circ\text{C}$ и поддерживалась на этом уровне в течение всего эксперимента (рисунок 2.2.1). Температура конденсатора T_3 составляла $13\pm 2^\circ\text{C}$.

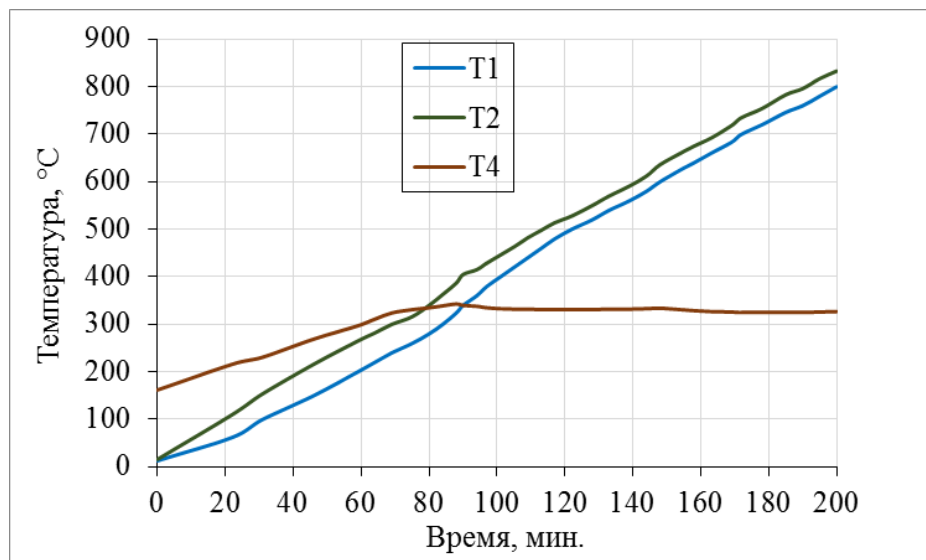


Рисунок 2.2.1 – Изменение температур в реакторе пиролиза и газохвате в процессе пиролиза ОСВ

Каждый эксперимент проводился в два этапа. На первом этапе измерялся объемный выход и состав пиролизного газа при нагреве сырья. Для этого вентиль газовой магистрали К3 перекрывался, вентиль К2 открывался и весь образующийся газ направлялся в счетчик газа, который измерял его объем, после чего газ сбрасывался в вентиляционную систему. В точке А (рисунок 2.1.1) проводился отбор проб газа для хроматографического исследования его состава. Отбор проб проводился при $T_1 = 200^\circ\text{C}$, 300°C , 400°C , 500°C , 600°C , 700°C , 800°C . На втором этапе исследовался интегральный состав образующейся газовой смеси. Вентиль К2 перекрывался, вентиль К3 открывался, и вся образующаяся смесь пиролизных газов направлялась в газгольдер. Как только температура T_1 достигала значения 800°C , нагреватели выключались и эксперимент заканчивался. Далее газгольдер подсоединялся к проточному газоанализатору Vario Plus Industrial «SYNGAS» и к портативному газоанализатору ОПТИМА 7, с помощью которых измерялся состав полученной газовой смеси.

2.2.2 Пиролиз с крекингом

Эксперименты проводились на лабораторном стенде, схема которого представлена на рисунке 2.1.2. Сырье массой $m_{\text{исх}} = 40$ г помещалось в реактор пиролиза. В качестве наполнителя реактора крекинга использовались два вида материала: древесный уголь и керамика (Al_2O_3). Древесный уголь был получен в результате пиролиза древесных пеллет диаметром 8 мм и длиной от 10 до 15 мм при температуре 1000°C . Керамика представляла собой полые цилиндры диаметром 4 мм и длиной 8 мм. Наполнитель загружался в реактор крекинга. Согласно результатам экспериментальных исследований в [145], для полного разложения летучих продуктов пиролиза древесины в зоне термического крекинга при темпе нагрева перерабатываемого сырья $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ масса древесного угля в реакторе крекинга должна была быть не меньше чем масса перерабатываемого материала. Свойства ОСВ и ПМ отличаются от свойств древесины, поэтому для получения полной степени разложения пиролизных газов и паров в реакторе крекинга масса древесного угля была взята равной 110 ± 2 г, т.е. более чем в 2,5 раза превышала массу перерабатываемого сырья. При использовании в качестве наполнителя реактора крекинга керамики ее масса была равна 480 ± 2 г. При этом верхний уровень древесного угля располагался на расстоянии 175 мм от дна реактора. Керамика заполняла весь объем реактора крекинга. Лабораторный стенд проверялся на герметичность и продувался аргоном для создания бескислородной среды.

В начале эксперимента включался нагреватель Н3. Когда температура T_3 достигала 700°C , включался нагреватель Н2. Когда температура в реакторе крекинга T_3 достигала 1000°C , включался нагреватель Н1 и начинался процесс нагрева сырья в реакторе пиролиза, при этом $T_4 = 300^\circ\text{C}$. Сырье нагревалось до температуры T_1 равной 800°C с темпом $4^\circ\text{C}/\text{мин}$. В течение эксперимента разница температур T_1 и T_2 не превышала $20 \pm 10^\circ\text{C}$, $T_4 = 296 \pm 20^\circ\text{C}$, $T_3 = 1040 \pm 20^\circ\text{C}$, $T_5 = 900 \pm 10^\circ\text{C}$ (рисунок 2.2.2). С помощью термопары Т5 контролировался нагрев в области расположения верхнего уровня засыпки древесного угля в зоне крекинга.

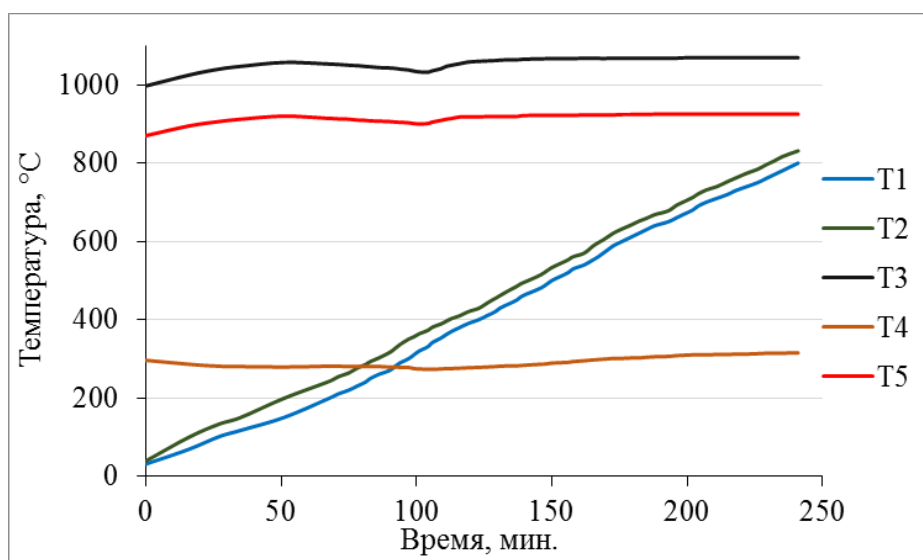


Рисунок 2.2.2 – Изменение температур в газоходе, реакторах пиролиза и крекинга в процессе переработки ОСВ

Наличие жидкой фракции в конечных продуктах определялось визуально по наличию конденсата на стенках лабораторного холодильника.

Дальнейшая методика проведения эксперимента была аналогична методике проведения экспериментов по пиролизу (раздел 2.2.1) за тем исключением, что при использовании керамики в качестве наполнителя реактора крекинга проводился только первый этап эксперимента.

2.3 Методики исследования характеристик исходного сырья и продуктов переработки

К характеристикам образцов исходного сырья, использовавшихся в экспериментах, относятся: масса, влажность, зольность, доля летучих, элементный состав, количество связанного углерода и теплота сгорания.

Масса исходного сырья $m_{исх.}$ определялась с помощью лабораторных весов Асом JW-1. Погрешность измерения составляла $\pm 0,05$ г. Влажность W измерялась анализатором влажности Ohaus MB45 (относительная погрешность измерения – $\pm 0,1\%$). Зольность A и доля летучих $M_{вр}$ определялись с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) с использованием термоанализатора SDT Q600 (относительная погрешность – $\pm 1\%$). Перед определением зольности,

содержания летучих и элементного состава образцы высушивались до относительной влажности 0,1%. Элементный состав (содержание C, H, N, S) определялся на элементном анализаторе «Elementar Vario Macro Cube» (относительная погрешность измерения – менее 0,2%). Содержание кислорода (O, масс. %) на сухое состояние рассчитывалось исходя из материального баланса:

$$O = 100 - (C + H + N + S + A) \quad (2.3.1)$$

где C, H, N, S, A – содержание в образце углерода, водорода, азота, серы и зольность сырья, выраженные в масс.%. в расчете на сухое состояние. Для значений C, H, N, S рассчитывалась среднеквадратичная погрешность среднего арифметического (ΔX , масс.%):

$$\Delta X = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_{sr})^2}{n \cdot (n-1)}}, \quad (2.3.2)$$

где n – количество измерений ($n=5$), X_i – величина каждого i -го измерения, масс.%, X_{sr} – среднеарифметическое значение результатов n -го количества измерений, масс.%.

Количество связанного углерода на сухую массу (FC , %) определялось по следующей формуле:

$$FC = 100 - M_{vp} - A \quad (2.3.3)$$

Значение высшей теплоты сгорания (Q_H , МДж/кг) определялось с помощью калориметра сжигания БКС-2Х (относительная погрешность измерения – 0,2%). Перед исследованиями в калориметре образцы высушивались до относительной влажности 0,1%. Низшая теплота сгорания рассчитывалась по формуле Менделеева на основе данных по элементному составу (Q_L^{el} , МДж/кг) [146] и на основе

экспериментальных значений высшей теплоты сгорания (Q_L^{val} , МДж/кг) [147] с учетом влажности сырья (W , масс.%):

$$Q_L^{el} = 4,18 \cdot 10^{-3} \cdot (81 C + 300 H + 26(S - O)), \quad (2.3.4)$$

$$Q_L^{val} = Q_H - \frac{24,42 \cdot (8,94 \cdot H + W)}{1000}. \quad (2.3.5)$$

В результате термохимической переработки исходного сырья образуются твердый остаток от пиролиза, пиролизная жидкость и неконденсируемые пиролизные газы.

К характеристикам твердого остатка относятся: масса, доля летучих, элементный состав, зольность, количество связанного углерода, теплота сгорания и удельная поверхность. Масса, доля летучих, элементный состав и высшая теплота сгорания определялись теми же методами, что и для исходного сырья. Количество связанного углерода рассчитывалось по формуле (2.3.3), низшая теплота сгорания – по формулам (2.3.4) и (2.3.5). Зольность твердого остатка от пиролиза на сухое состояние ($A_{Т0}$, масс.%) рассчитывалась по следующей формуле:

$$A_{Т0} = A_{исх} \cdot \frac{m_{исх}}{m_{Т0}}, \quad (2.3.6)$$

где $A_{исх}$ – зольность исходного сырья на рабочее состояние, масс.%; $m_{исх}$ – масса исходного сырья, г; $m_{Т0}$ – масса твердого остатка, г.

Удельная поверхность твердого остатка от пиролиза определялись методом БЭТ [148] с использованием прибора «Sorbi®-М» (относительная погрешность измерения – 6%). Аналогичным способом проводились измерения удельной поверхности наполнителей (древесный уголь, керамика), использовавшихся в реакторе крекинга.

Масса пиролизной жидкости $m_{ПЖ}$ определялась путем взвешивания конденсатора до и после эксперимента.

К характеристикам неконденсируемых пиролизных газов относятся: удельный (на кг перерабатываемого сырья) объемный выход газа, его состав и теплота сгорания.

Удельный объемный выход газовой смеси ($V_{\text{ПГ}}^{\text{уд}}$, $\text{нм}^3/\text{кг}$) рассчитывался по следующей формуле:

$$V_{\text{ПГ}}^{\text{уд}} = \frac{V_{\text{ПГ}}}{m_{\text{исх}}} \cdot 1000, \quad (2.3.7)$$

где $V_{\text{ПГ}}$ – объем выделившихся неконденсируемых газов, определяемый счетчиком газа (рисунок 2.1.1), нм^3 ; $m_{\text{исх}}$ – масса исходного сырья, г.

Состав неконденсируемых пиролизных газов определялся двумя способами. На первом этапе (раздел 2.2.1) состав рассчитывался на основе данных, полученных путем отбора проб газа, взятых при различных температурах T_1 в реакторе пиролиза, и последующего хроматографического анализа, проводимого с помощью хроматографа Хроматэк Кристалл 5000.1. Это позволяло определить текущий состав газовой смеси на выходе из лабораторной установки в данный момент времени $C_i(t)$ (i – H_2 , CO , CO_2 , C_nH_m , O_2 , N_2). Одновременно измерялся объем газовой смеси $V(t)$, образовавшейся к моменту времени t . По полученным данным рассчитывался конечный состав газовой смеси (C_i^f , об.%), образовавшейся к моменту времени t_f , соответствующему окончанию эксперимента [23]:

$$C_i^f = \frac{V_i^f}{V_{\Sigma}} \cdot 100, \quad (2.2.8)$$

где V_i^f – объем i -го газа в смеси к моменту времени t_f , нм^3 ; V_{Σ} – суммарный объем газовой смеси, образовавшийся к моменту времени t_f , нм^3 . Объем i -го газа V_i^f рассчитывался по формуле:

$$V_i^f = \int_0^{t_f} C_i(t) \cdot \frac{\partial V(t)}{\partial t} \cdot dt. \quad (2.2.9)$$

На втором этапе (раздел 2.3.1) проточным газоанализатором Vario Plus Industrial «SYNGAS» измерялся основной состав газовой смеси (H_2 , CO, CO_2 , C_nH_m , N_2), и портативным газоанализатором ОПТИМА 7 – содержание примесей в газе (NO , NO_2 , NO_x , SO_2 , H_2S).

Низшая теплота сгорания газовой смеси ($Q_{ПГ}$, МДж/нм³) рассчитывалась по формуле [149]:

$$Q_{ПГ} = 10^{-3} \cdot (126,44 \cdot CO + 107,6 \cdot H_2 + 358,18 \cdot CH_4 + 231,11 \cdot H_2S), \quad (2.2.10)$$

где CO, H_2 , CH_4 , H_2S – содержание газов в смеси, об.%.

При исследовании термического крекинга летучих продуктов пиролиза изменение массы древесного угля и керамики в реакторе крекинга определялось взвешиванием до и после эксперимента.

Для исследования процесса осаждения серы на поверхности древесного угля в реакторе крекинга при фильтрации через него летучих продуктов пиролиза ОСВ из различных сечений реактора (рисунок 2.3.1) брались образцы материала угля и проводился анализ на содержание в них серы. На основе полученных данных строилось распределение содержания серы по длине реактора, из которого вычислялось интегральное содержание серы, осевшей в реакторе. Количество осажденной серы на керамике определялось исходя из элементного состава углеродного слоя, осевшего на ее поверхности в результате экспериментальных исследований.

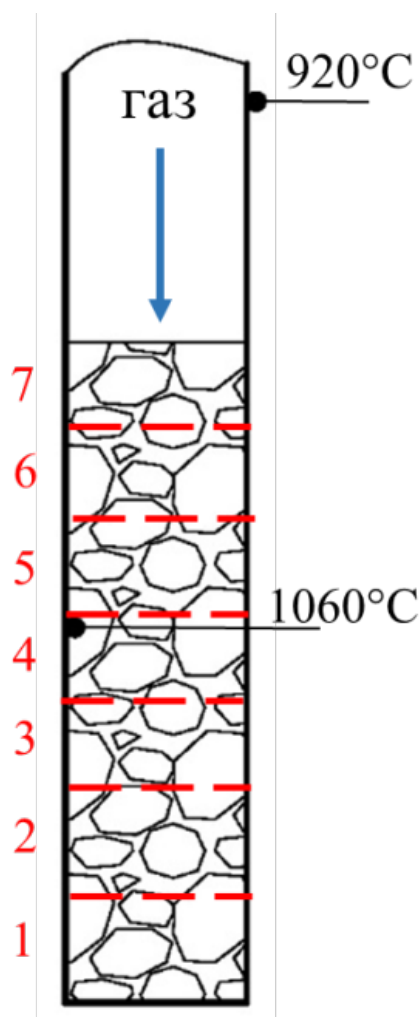


Рисунок 2.3.1 – Схема отбора проб при исследовании процесса осаждения серы на поверхности древесного угля в реакторе крекинга при фильтрации через него летучих продуктов пиролиза ОСВ

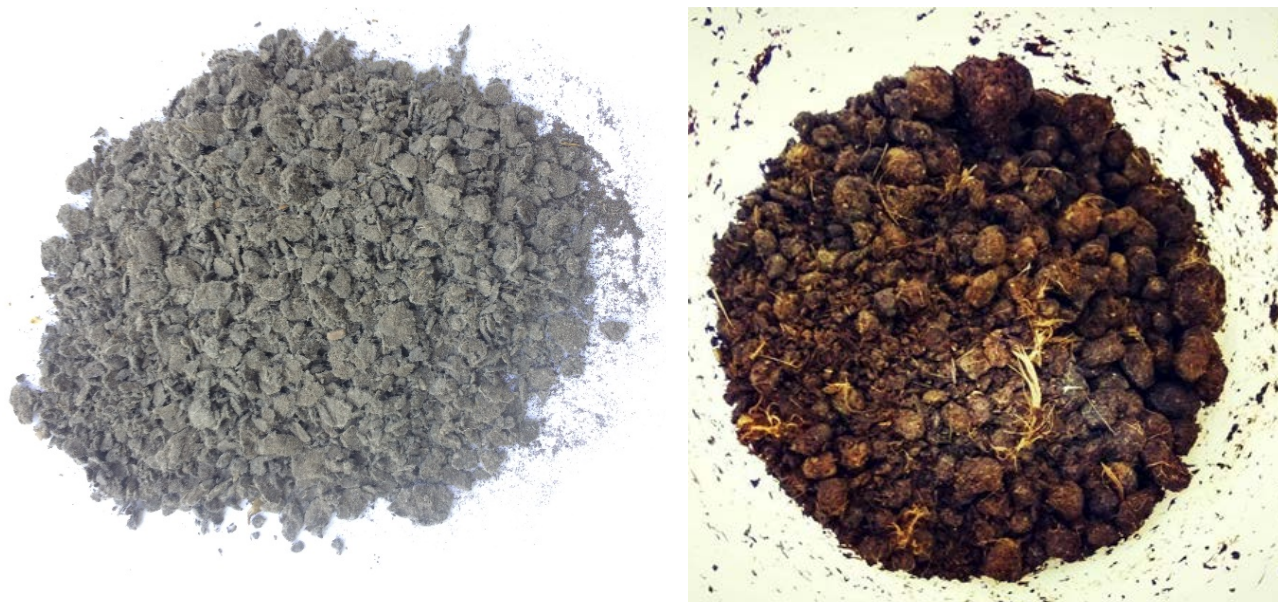
Выводы по главе 2

В главе представлено описание лабораторного стенда, созданного для исследования процесса пиролиза до температуры 800°C и пиролиза с последующим термическим крекингом образующихся летучих продуктов при температуре 1000°C. В качестве наполнителя реактора крекинга использовались древесный уголь и керамика. Дано описание методик проведения экспериментов, а также методик измерения характеристик исходного сырья и продуктов переработки.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ БИОСЫРЬЯ В ГАЗ

3.1 Характеристики сырья

Осадок сточных вод для экспериментальных исследований взят с Подольских очистных сооружений после термической сушки (влажность 3,32%), куриный помет (или пометная масса – ПМ) – с Ижевской птицефабрики с влажностью 61,58%. Перед проведением исследований ПМ была высушена в сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ до относительной влажности 1,01% по ГОСТ 16483.7-71. На рисунке 3.1.1 представлен внешний вид сырья. Характеристики исходного сырья представлены в таблице 3.1.1.



а

б

а – ОСВ, б – куриный помет

Рисунок 3.1.1 – Сырье для экспериментальных исследований

Таблица 3.1.1 – Характеристики исходного сырья

Сырье	Влаж- ность, масс. %	Золь- ность, масс. %	Доля летучих, масс. %	Элементный состав, масс. %				
				сухое состояние				
	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>M_{вр}</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>
ОСВ	3,32	23,45	70,01	44,13± 0,94	5,85± 0,14	5,24± 0,12	0,84± 0,02	20,49
ПМ	1,01	20,63	62,79	32,69± 0,42	3,81± 0,17	2,83± 0,06	0,62± 0,02	39,42

ОСВ и ПМ имеют более высокую зольность по сравнению с растительной биомассой (древесина – 0,2 масс.% [150], солома – 10,8 масс.% [151], торф – 3,9 масс.% [152] на сухую массу). Зольность использовавшегося осадка меньше, чем средняя зольность ОСВ (43,99%), рассчитанная по данным из 10 различных литературных источников (таблица 1.1.1). Зольность ПМ также является непостоянной величиной. Так, например, в работе [47] приводится значение – 33,65%, в [23] – 13,8%. Такой разброс вызван различием в режимах содержания кур на птицефабриках [46].

Содержание углерода, водорода, азота и серы в ОСВ значительно выше, кислорода – практически в 2 раза ниже, чем в ПМ. Растительная биомасса содержит заметно меньше серы и азота ($S < 0,05\%$, $N < 1,7\%$) [153].

ОСВ имеет большее количество летучих компонентов, а, значит, меньше связанного углерода, чем ПМ (6,54% и 16,58% на сухую массу, соответственно). При увеличении содержания связанного углерода выход твердого остатка после удаления летучих в результате пиролиза при схожей величине зольности так же увеличивается. Содержание летучих на сухое состояние у растительной биомассы выше: 84% для древесины и 84-85% для сельскохозяйственных отходов [153], а зольность намного ниже, в связи с чем твердый остаток от пиролиза содержит более 85% углерода [1].

Значения высшей и низшей теплот сгорания представлены в таблице 3.1.2.

Таблица 3.1.2 – Теплота сгорания используемого сырья (на сухую массу), МДж/кг

Сырье	Высшая теплота сгорания	Низшая теплота сгорания (расчетная)	
		по элементному составу	по высшей теплоте сгорания
	Q_H	Q_L^{el}	Q_L^{val}
ОСВ	19,17	18,85	17,89
ПМ	12,33	10,79	11,49

ОСВ, несмотря на большую зольность, имеет большую теплоту сгорания, чем ПМ, так как содержит больше углерода и практически в два раза меньше кислорода. Различие значений низшей теплоты сгорания, рассчитанной по формулам (2.3.4) и (2.3.5), не превышает 5%.

Как отмечалось в главе 1, ОСВ, как правило, содержит тяжелые металлы (ТМ). Испытательным центром контроля качества воды, почв, осадков при МУП «Водоканал» г. Подольска были проведены анализы на содержание ТМ в составе использовавшегося для экспериментальных исследований осадка. Результаты исследований представлены в таблице 3.1.3.

Таблица 3.1.3 – Содержание ТМ в составе ОСВ

Металл	Результат, мг/кг		ПДК** [154], мг/кг	ОДК** [155], мг/кг	Фоновое значение [156], мг/кг
	значение	погрешность*			
Медь	160,00	40,00	--	33-132	--
Марганец	120,00	29,00	1500,00	--	--
Кадмий	0,64	0,29	--	0,5-2	
Кобальт	1,70	0,70	--	--	3-15
Никель	28,10	9,60	--	20-80	--
Свинец	16,20	5,80	32,00	--	--
Цинк	890,00	230,00	--	35-220	--

*погрешность рассчитывается согласно [157];

**ПДК – предельно допустимые концентрации, ОДК – ориентировочно допустимые концентрации

Содержание меди и цинка превышает ОДК. Количество остальных металлов находится в пределах нормы. Данные по содержанию ТМ в ОСВ по данным различных источников приведены в таблице 3.1.4.

Таблица 3.1.4 – Содержание тяжелых металлов в ОСВ по данным различных источников

Металл	Содержание ТМ, мг/кг (на сухую массу)			
	[158]	[97]	[159]	[160]
Медь	800	14	616	370
Марганец	--	--	--	--
Кадмий	--	--	25	2.1
Кобальт	30	77	--	--
Никель	80	75	71	19
Свинец	20-49.5	--	170	72
Цинк	1700	500	1285	1500

Разброс содержания ТМ в различных ОСВ очень велик. Наличие ТМ в составе осадка определяется видом сточных вод, приходящих на очистные сооружения. Большая часть водоочистных сооружений (ВОС) принимает сточные воды, как с жилых районов, так и с предприятий, поэтому ТМ присутствуют в составе ОСВ практически на всех ВОС. Во всех странах ведется жесткий контроль наличия ТМ в осадке. В России ПДК по содержанию ТМ в ОСВ намного строже, чем в других европейских странах [160].

3.2 Исследование процесса пиролиза ОСВ

В процессе пиролиза ОСВ проводились измерения массового выхода твердой и жидкой фракций при нагреве до 800°C. Выход неконденсируемых газообразных продуктов пиролиза определялся по остаточному принципу из материального баланса. Результаты приведены в таблице 3.2.1.

Таблица 3.2.1 – Выход продуктов пиролиза (% масс. от исходной массы сырья)

Твердый остаток	Жидкая фракция	Неконденсируемые газы
36,70	52,90	10,40

Жидкая фракция составляла основную долю в составе продуктов пиролиза, несмотря на то, что пиролиз проводился при низких скоростях нагрева сырья. В литературных источниках в основном представлены результаты по выходу различных продуктов пиролиза при нагреве до температуры 600°C, что, прежде всего, обусловлено наличием тяжелых металлов в ОСВ, часть которых испаряется при нагреве выше 600°C. Сравнение данных по выходу различных продуктов пиролиза, полученных в данной работе, с данными других авторов приведено на рисунке 3.2.1. При сопоставлении результатов надо иметь в виду, что, как уже отмечалось в разделе 1.1, состав ОСВ различных очистных сооружений может сильно отличаться. Тем не менее, как видно из рисунка 3.2.1 во всех случаях наименьшая массовая доля приходится на неконденсируемые газы, наибольшая, за исключением данных [89], на жидкую фракцию. Разброс данных по выходу твердого остатка обусловлен различием в зольности исходного сырья.

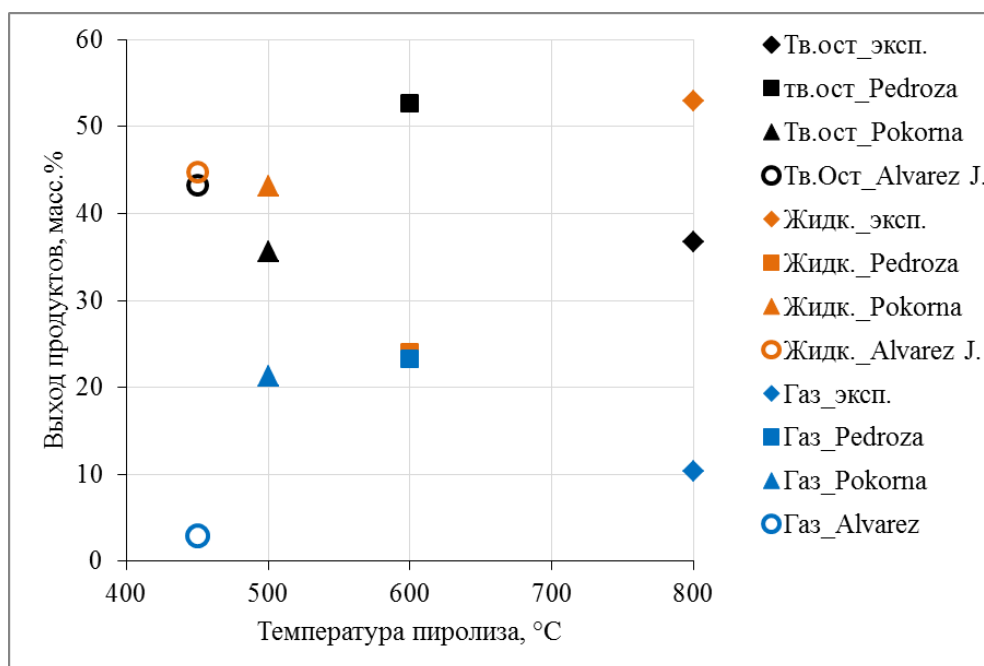


Рисунок 3.2.1 – Выход продуктов пиролиза по данным различных литературных источников

Характеристики твердого остатка, полученного в результате пиролиза ОСВ, представлены в таблице 3.2.2.

Таблица 3.2.2 – Характеристики твердого остатка от пиролиза ОСВ до 800°C (на сухое состояние)

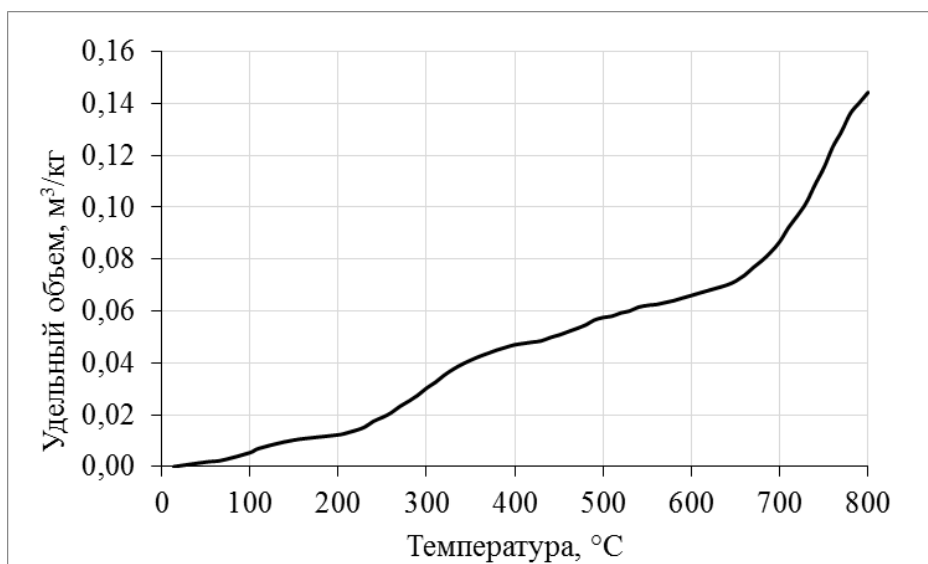
Элементный состав, масс.%						Высшая теплота сгорания, МДж/кг	Низшая теплота сгорания (расчетная), МДж/кг	
							по элементному составу	по высшей теплоте сгорания
С	Н	N	S	О	A	Q_H	Q_L^{el}	Q_L^{val}
38,22± 0,10	0,58± 0,01	2,48± 0,01	0,50± 0,02	0	58,22	13,62	13,61	13,49

В результате пиролиза до температуры 800°C из ОСВ полностью ушел кислород, уменьшилось содержание углерода, водорода, азота по сравнению с исходным состоянием (таблица 3.1.1). В значительной степени возросла зольность, и, как следствие, снизилась теплота сгорания твердого остатка. Из-за низкого содержания водорода и отсутствия влаги в составе осадка высшая и низшая теплоты его сгорания практически не различаются. Стоит отметить низкие значения среднеквадратичной погрешности измерений элементного состава твердого остатка, указывающие на то, что после термической переработки он стал более однородным.

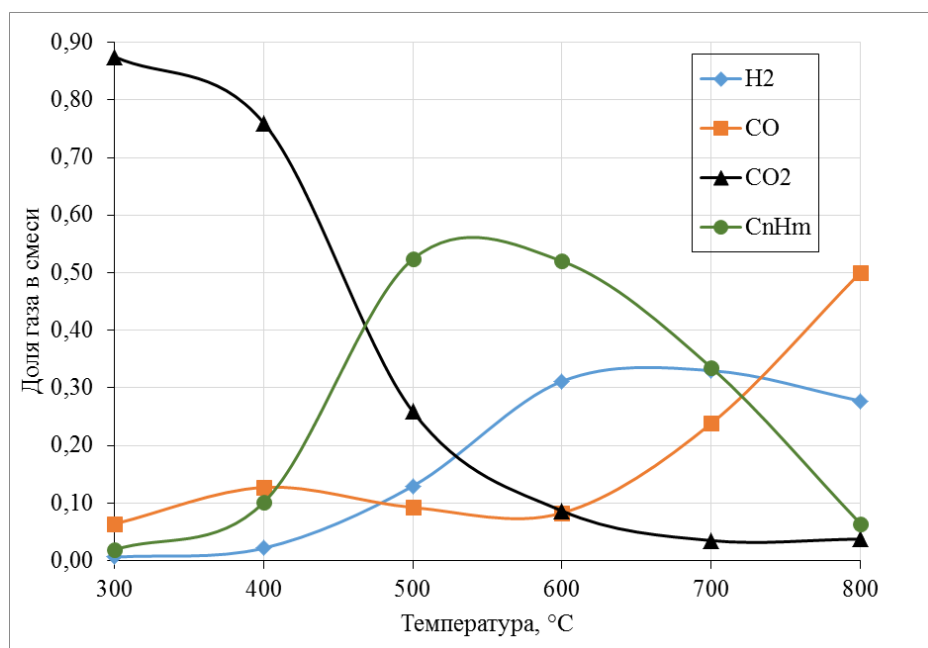
Измеренная величина удельной поверхности твердого остатка от пиролиза составляла 4,32 м²/г. Площадь поверхности играет большую роль при использовании материала в качестве адсорбента для газов, содержащих сероводород [103]. При таком значении удельной поверхности твердый остаток не целесообразно использовать как в качестве адсорбента, так и в качестве наполнителя для реактора крекинга. Для увеличения удельной площади поверхности применяются различные способы активации с использованием химических реагентов, которые позволяют увеличить площадь поверхности твердого остатка от пиролиза ОСВ до 100-400 м²/г [97].

Интегральный выход неконденсируемых газов, измеренный в процессе пиролиза ОСВ, составлял 10,4% от массы исходного осадка. Изменение удельного

объемного выхода и текущего состава газовой смеси в процессе нагрева ОСВ представлены на рисунке 3.2.2. Начиная с температуры 200°C, наблюдалось интенсивное газовыделение (рисунок 3.2.2 а), а после температуры 650°C – резкий рост удельного выхода газа, который продолжался вплоть до температуры 800°C.



а*



б

*измерения объема производились через каждые 10°C

Рисунок 3.2.2 – Зависимость удельного объемного выхода (а) и текущего состава газовой смеси (б) от температуры перерабатываемого сырья

При температурах перерабатываемого сырья до 450°C основную долю в газовой смеси составлял диоксид углерода (рисунок 3.2.2 б). С увеличением температуры выход CO₂ снижался. В диапазоне температур 700-800°C концентрация диоксида углерода практически не изменялась и составляла 3,5%. Количество монооксида углерода наиболее интенсивно начинало повышаться при температуре более 600°C, когда происходил резкий рост удельного выхода газов. Образование CO и CO₂ при пиролизе происходило за счет термического разрушения кислородсодержащих органических соединений (жиров, углеводов, целлюлозы и лигнина), а также за счет распада неорганических солей, таких как карбонаты [161].

Концентрация водорода росла с увеличением температуры вплоть до 700°C, при этом интенсивный рост содержания H₂ начинался с температуры 400°C. При этих температурах происходили реакции дегидрирования тяжелых углеводородов, что приводило к увеличению количества образующегося водорода [89].

Практически одновременно с водородом начинало расти содержание газообразных углеводородов C_nH_m, среди которых основную долю составлял метан. Пик его выхода приходился на диапазон температур 500-600°C. Далее его концентрация резко падала.

Характеристики газовой смеси, полученной в результате пиролиза ОСВ при температуре нагрева до 800°C, представлены в таблице 3.2.4.

Таблица 3.2.4 – Характеристики смеси неконденсируемых пиролизных газов

Интегральный состав, об. %								Низшая теплота сгорания, МДж/нм ³	Удельный объем, нм ³ /кг
H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	NO	NO ₂	SO ₂	H ₂ S		
11,22	10,73	53,99	23,46	0	0,02	0,52	0,06	11,03	0,14

Суммарное содержание H₂ и CO составляло 21,95%, что намного ниже, чем значения, приведенные в других литературных источниках: 56% в [89] (пиролиз до 600°C), 55% в [162] (пиролиз до 700°C). Следует отметить, что на процесс образования водорода при пиролизе ОСВ влияют многие факторы. Так тяжелые металлы, содержащиеся в золе ОСВ, в особенности железо, являются

катализаторами процесса дегидрирования [163]. При увеличении времени пребывания паров в зоне пиролиза начинают играть роль вторичные процессы, в частности, к увеличению содержания водорода может приводить образование ароматических соединений [89]. Как отмечалось ранее, образование СО при пиролизе происходит за счет термического разрушения кислородсодержащих органических соединений (жиров, углеводов, целлюлозы и лигнина). Таким образом, на процесс образования H_2 и СО влияли как характеристики используемого ОСВ, так и режимные параметры процесса. Учитывая непостоянство состава ОСВ, различие в составе пиролизных газов, полученных в различных исследованиях, являются вполне ожидаемыми.

Степень энергетической конверсии сырья в газ, определяемая как отношение теплосодержания полученного газа к теплосодержанию исходного ОСВ, составляла 0,085. Такое низкое значение объясняется тем, что основным энергетическим продуктом, получаемом при пиролизе, являлась жидкая фракция. В данной работе не проводились экспериментальные исследования теплоты сгорания жидкой фракции. Исходя из оценок энергетического баланса теплота сгорания пиролизной жидкости составила не менее 21,9 МДж/кг, а ее теплосодержание превосходило теплосодержание других продуктов пиролиза ОСВ (рисунок 3.2.3). Полученное значение является слегка завышенным по сравнению с литературными источниками, где аналогичная величина составляет порядка 19 МДж/кг [87]. В состав пиролизной жидкости входит вода и органическая составляющая, которая имеет теплоту сгорания около 33 МДж/кг [89]. Увеличение содержания воды, естественно, приводит к снижению теплоты сгорания пиролизной жидкости и расслоению ее на фракции.

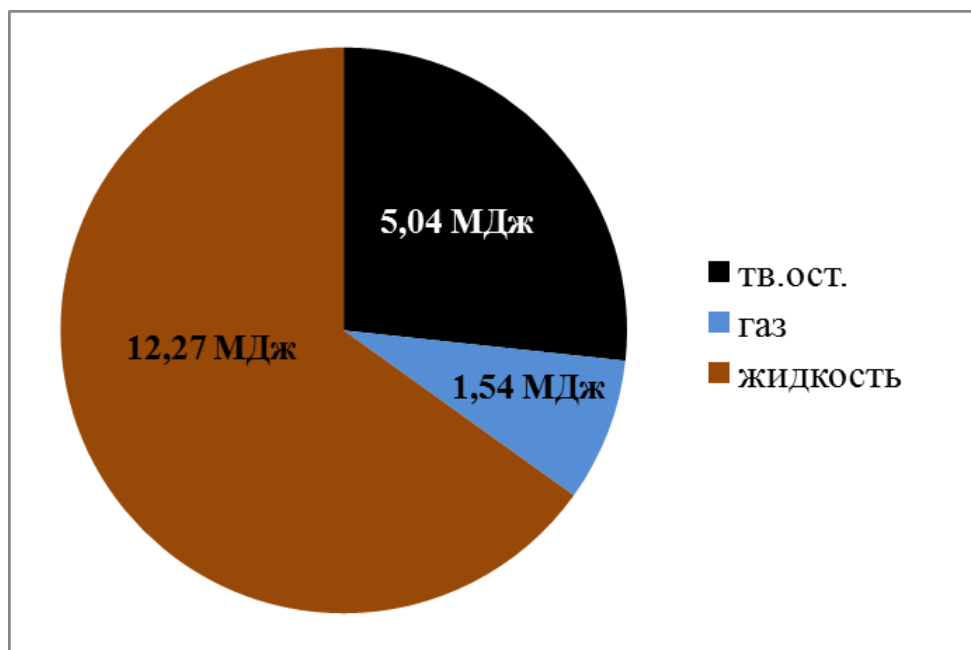


Рисунок 3.2.3 – Распределение теплосодержания между продуктами пиролиза ОСВ

Полученная пиролизная жидкость разделялась на три фракции: первая фракция, кремоподобная, ярко желтого цвета, осела на трубке внутри реактора конденсации (рисунок 3.2.4 а). Обычно так выглядит часть пиролизной жидкости, содержащей тяжелые углеводороды. Вторая и третья фракции коричневого и желтого цвета имели жидкую консистенцию (рисунок 3.2.4 б).

Несмотря на то, что процесс пиролиза происходил при низких скоростях нагрева, полученные продукты, имели все характерные свойства продуктов, получаемых при быстром пиролизе ОСВ. Образовавшаяся газовая смесь характеризовалась значительным содержанием диоксида углерода и малым удельным выходом. Пиролизная жидкость, имела максимальный выход по сравнению с другими продуктами пиролиза. При этом она расслаивалась на фракции и содержала в своем составе воду. Естественно, что конверсия пиролизной жидкости должна привести к увеличению объемного выхода газа. С этой цели были проведены исследования процесса гетерогенного термического крекинга летучих продуктов пиролиза сырья.



а



б

а – первая фракция, б – третья фракция

Рисунок 3.2.4 – Пиролизная жидкость в реакторе конденсации пиролизной жидкости (две фазы)

3.3 Исследование процесса термического крекинга летучих продуктов пиролиза ОСВ

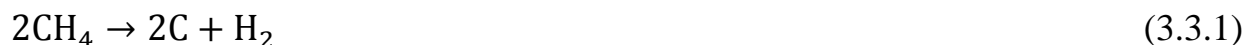
3.3.1 Термический крекинг на древесном угле

В экспериментах в качестве наполнителя реактора крекинга использовался древесный уголь, полученный в результате пиролиза древесных пеллет при температуре 1000°C . Удельная площадь поверхности древесного угля до эксперимента была равна $23\text{ м}^2/\text{г}$. Исходя из массы древесного угля, используемого в эксперименте, полная площадь его поверхности в реакторе крекинга составляла 2530 м^2 . Измеренная удельная величина расхода древесного угля в процессе конверсии пиролизных газов и паров (в основном за счет протекания реакции парогазовой конверсии углерода (1.5.1) и реакции Будуара (1.5.2)) составляла $0,035\text{ кг/кг}$.

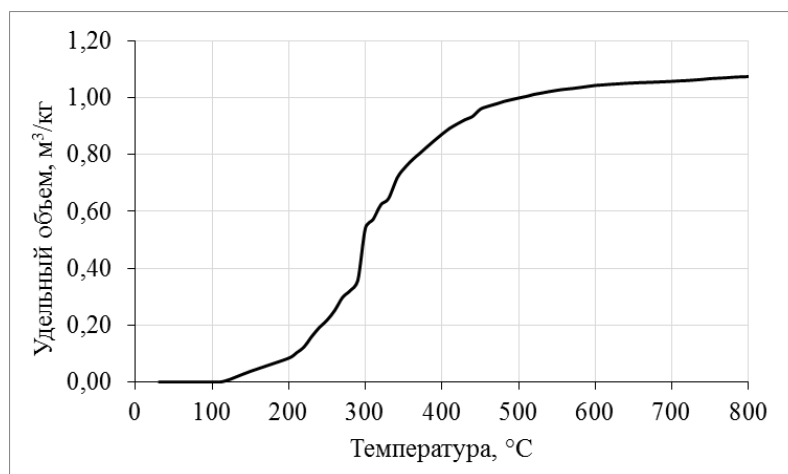
В результате включения в процесс пиролитической переработки ОСВ стадии крекинга на древесном угле в конечных продуктах переработки полностью отсутствовала жидкая фракция, а массовая доля полученного газа составляла 60% от массы исходного сырья.

Изменение выхода и состава неконденсируемых пиролизных газов в процессе нагрева исходного сырья представлено на рисунке 3.3.1. Наиболее интенсивное газовыделение наблюдалось в диапазоне температур 200-500°C, в котором образовалось 0,945 м³ газа из 1 кг ОСВ, в диапазоне 500-800°C удельный объемный выход изменился на 0,07 м³/кг (рисунок 3.3.1 а).

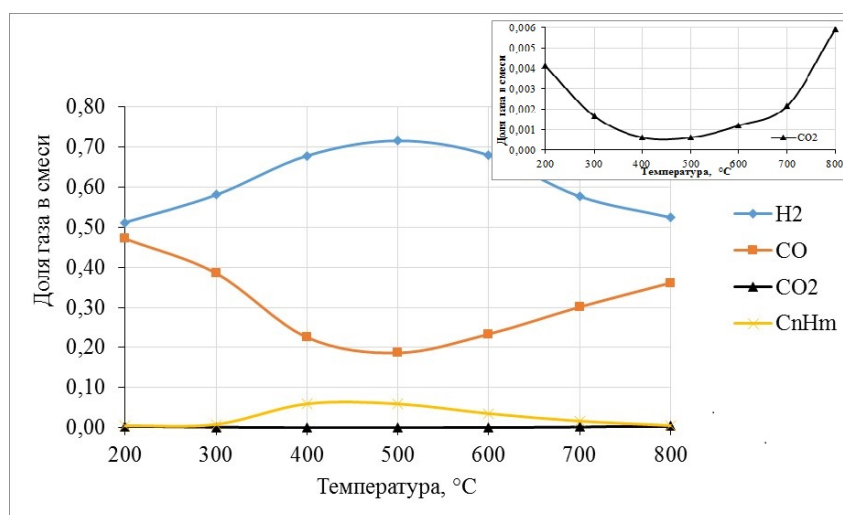
При пиролизе в составе получаемой газовой смеси в значительном количестве содержались СО₂ и СН₄ (таблица 3.2.4). В результате взаимодействия СО₂ и СН₄ с древесным углем при температуре 1000°C двуокись углерода по реакции (1.5.1) преобразовалась в СО, а метан разлагался по следующей реакции [164]:



с образованием водорода. В итоге в получаемой газовой смеси увеличивалось содержание СО и Н₂ (рисунок 3.3.1 б). Эффективность этих процессов растет с ростом удельной поверхности в зоне крекинга.



а*



б

*измерения объема производились через каждые 10°C

Рисунок 3.3.1 – Изменение удельного выхода (а) и состава (б)

неконденсируемых пиролизных газов при пиролизе с крекингом на древесном угле в процессе нагрева ОСВ

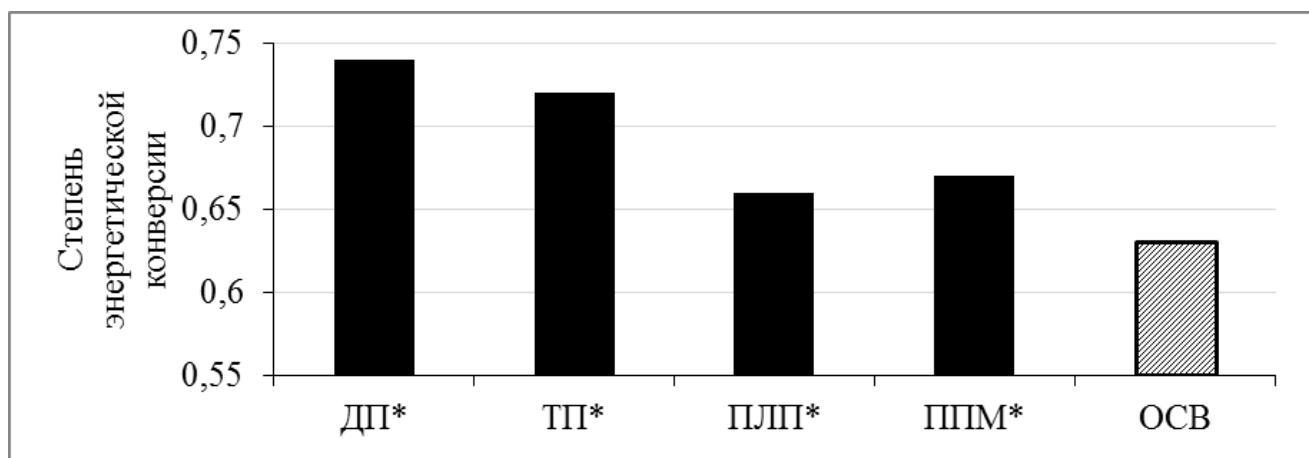
Характеристики газовой смеси, полученной из ОСВ в результате пиролиза ОСВ при температуре его нагрева до 800°C и последующего крекинга летучих продуктов при температуре 1000°C представлены в таблице 3.3.1.

Таблица 3.3.1 – Характеристики смеси неконденсируемых пиролизных газов, образующихся при пиролизе ОСВ с крекингом летучих продуктов на древесном угле

Интегральный состав, об.%									Низшая теплота сгорания, МДж/нм ³	Удельный объем, нм ³ /кг
H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	NO	NO ₂	H ₂ S	NO _x		
59,66	36,29	0,42	0,61	2,76	0,04	0,05	0,08	0,09	11,40	1,07

Смесь газов состояла в основном из H₂ и CO. Теплота сгорания полученного газа находилась на том же уровне, что и при пиролизе, но при этом удельный объемный выход газа в 7,5 раз выше. В результате степень энергетической конверсии сырья в газ составила 0,63. Сравнение степени энергетической конверсии

различных видов биомассы в газ при использовании технологии крекинга летучих продуктов пиролиза представлено на рисунке 3.3.2.



ДП – древесные пеллеты, ТП – торфяные пеллеты, ПЛП – пеллеты из лузги подсолнечника, ППМ – пометно-подстилочная масса

*[23]

Рисунок 3.3.2 – Степень энергетической конверсии для различных видов биомассы

Из данных, представленных на рисунке, видно, что ОСВ имеет наименьшую степень энергетической конверсии в газ. Это можно объяснить тем, что ОСВ характеризуется наибольшей зольностью среди представленных видов органических отходов [23].

Следует отметить, что в полученной газовой смеси присутствовали такие примеси, как NO , NO_2 , H_2S , NO_x (таблица 3.3.1). Сера, выделившаяся из ОСВ в результате пиролиза, образует оксиды серы и сероводород. Эти соединения, а также NO , NO_2 , NO_x способствуют образованию кислот и, как следствие, разрушению трубопроводов и образованию кислотных дождей. В зависимости от дальнейшего использования такие газовые смеси нуждаются в очистке.

Суммарное содержание CO и H_2 в составе газовой смеси составляло 95,95%. Сравнение количества ($\text{CO} + \text{H}_2$) в составе синтез-газа, полученного в результате пиролиза с крекингом, пиролиза и газификации, по данным различных источников представлено на рисунке 3.3.3.

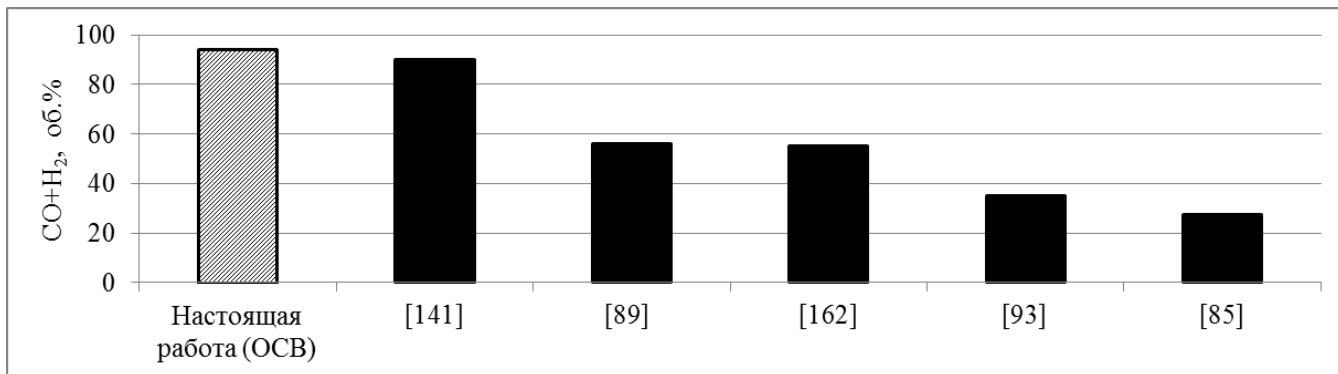
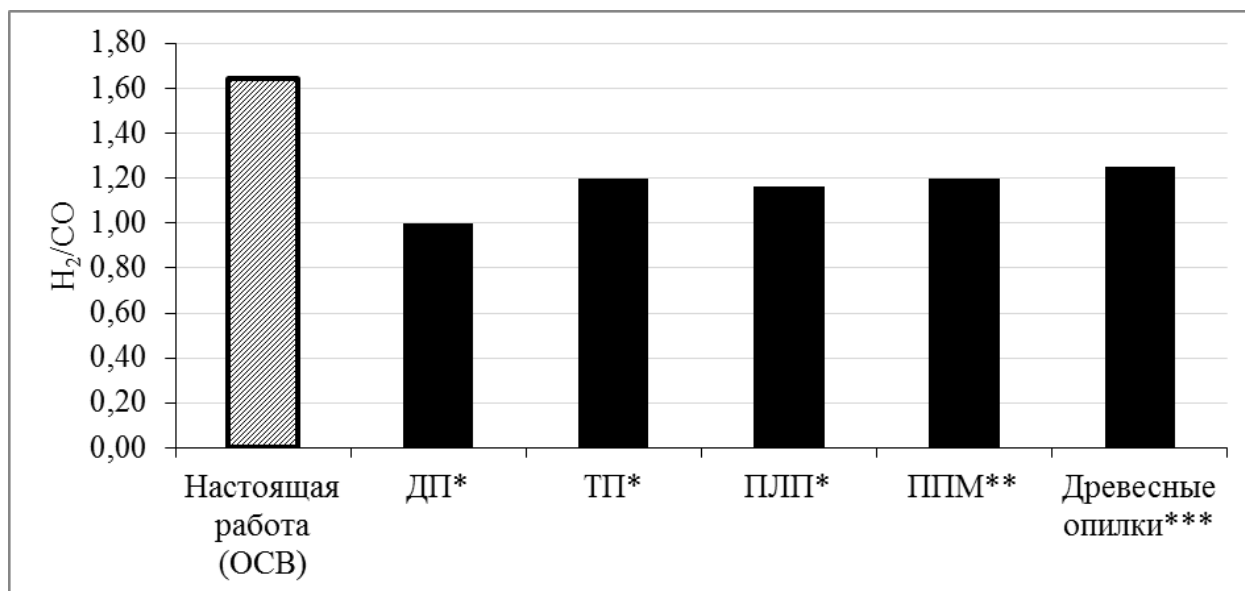


Рисунок 3.3.3 – Содержание (CO + H₂) в составе синтез-газа, полученного различными методами термической переработки биомассы

В работе [141] также применялся крекинг летучих продуктов пиролиза на древесном угле, но в качестве исходного сырья использовалась древесина. В работах [89] и [162] использовался пиролитический метод переработки ОСВ, а в [93] и [85] исследовался процесс газификации ОСВ. Как видно из рисунка 3.3.3, суммарное содержание (CO + H₂) в газовой смеси, полученное в данной работе, превосходит аналогичный показатель, полученный в других работах. Газификация характеризуется минимальным выходом (CO + H₂), а газовая смесь имеет низкую теплоту сгорания – около 5 МДж/нм³.

Отношение H₂:CO в составе синтез-газа, полученного путем крекинга летучих продуктов на древесном угле при пиролизе различных видов биомассы, представлено на рисунке 3.3.4.

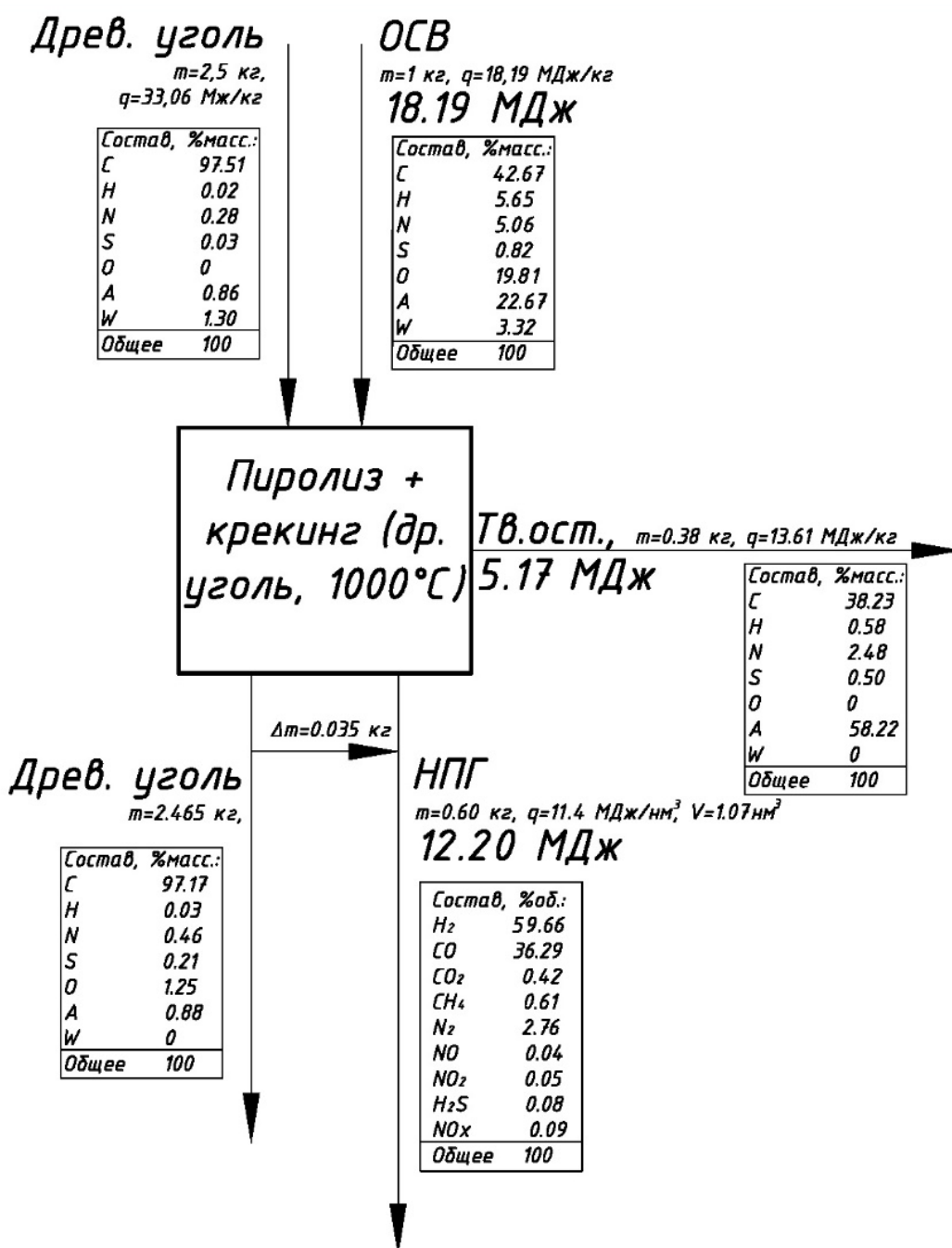


*[23], **[165], ***[141]

Рисунок 3.3.4 – Отношение $H_2:CO$ в составе синтез-газа, полученного путем термического крекинга летучих продуктов пиролиза различных видов биомассы

Синтез-газ, полученный из ОСВ, имеет максимальное отношение $H_2:CO$ (1,64). Ранее уже отмечалось (раздел 3.1), что содержание кислорода в ОСВ практически в два раза меньше, чем в других видах растительной биомассы, в том числе ППМ. Именно это отличие элементного состава сказалось на составе синтез-газа и привело к уменьшению содержания монооксида углерода, тем самым изменив отношение $H_2:CO$. Следует отметить, что отношение $H_2:CO$ в составе синтез-газа является важным показателем его применимости для получения из него метанола [166].

Результаты расчета материального баланса процесса пиролиза ОСВ с последующим крекингом летучих продуктов и распределение теплосодержания между продуктами термической переработки ОСВ, полученные на основе экспериментальных данных, представлены на рисунке 3.3.5. Невязка материального баланса не превышала 5%.



НПГ – неконденсируемые пиролизные газы

Рисунок 3.3.5 – Материальный баланс процесса и теплосодержание продуктов пиролиза ОСВ с крекингом на древесном угле

3.3.2 Термический крекинг на керамике

Процесс разложения пиролизной жидкости в реакторе крекинга с инертным наполнителем отличается от крекинга на древесном угле. Керамика не содержит углерода, который участвует в реакциях взаимодействия с водой (1.5.1) и диоксидом

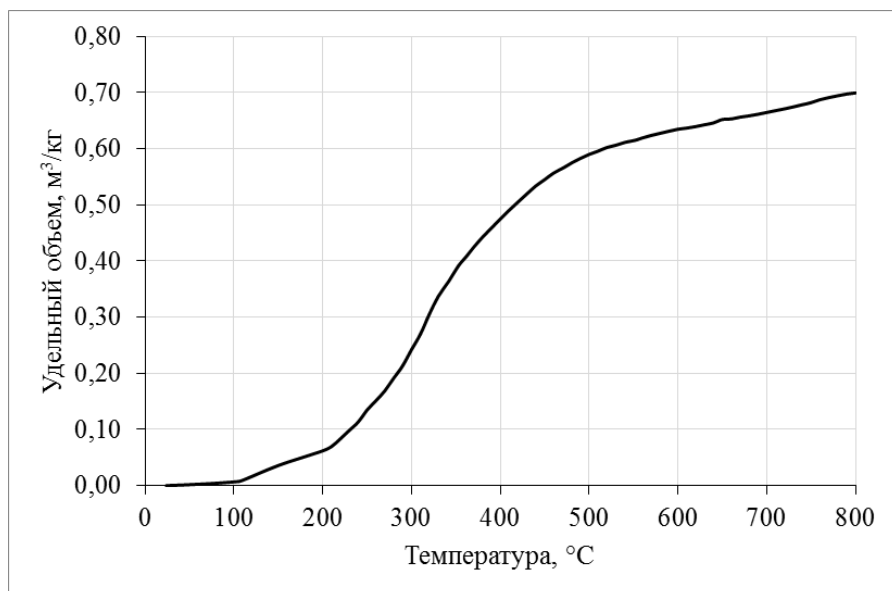
углерода (1.5.2). Разложение газообразных и конденсируемых высокомолекулярных углеводородных соединений на углеродной поверхности протекает гораздо более интенсивно, чем на инертной. Согласно [141], полной степени разложения пиролизных паров можно достичь при температуре керамики, равной 1127°C в случае использования древесных опилок в качестве исходного сырья, в то время как практически полное разложение пиролизных паров (99,7%) в среде древесного угля достигалось при температуре 950°C. В данной работе термический крекинг на керамике проводился в тех же температурных условиях, что и на древесном угле. Температура керамического наполнителя была равна 1000°C.

Удельная площадь поверхности керамики до эксперимента равнялась 0,759 м²/г. Исходя из массы керамики, используемой для эксперимента, площадь поверхности в реакторе крекинга составляла 364,32 м². Данная величина практически в 7 раз меньше, чем площадь поверхности в реакторе крекинга при использовании древесного угля, что, также сказывалось на процессе крекинга углеводородных соединений, входящих в состав летучих продуктов пиролиза.

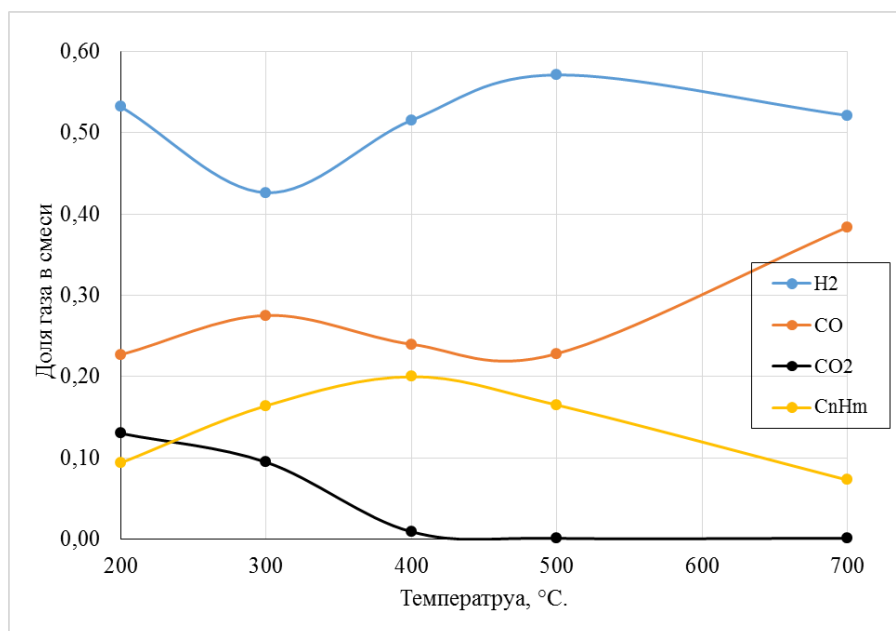
В экспериментах с керамическим наполнителем реактора крекинга в результате переработки ОСВ в конечных продуктах присутствовала жидкая фракция. Жидкая фракция имела практически прозрачный цвет и оседала в виде конденсата на стенках лабораторного холодильника.

После окончания эксперимента и вскрытия реактора крекинга было обнаружено, что керамика покрылась углеродным слоем. Измеренная величина увеличения массы керамики за счет осаждения на ее поверхности углеродной пленки составила 0,07 кг в расчете на кг перерабатываемого сырья. Анализ состава углеродного отложения показал, что он на 97,28% состоит из углерода. В составе отложения в незначительных количествах (см. далее) также присутствует кислород, азот, водород и сера.

Изменение удельного выхода и состава неконденсируемых пиролизных газов, образовавшихся в процессе нагрева исходного сырья представлены на рисунке 3.3.6.



а*



б

*измерения объема производились через каждые 10°C

Рисунок 3.3.6 – Изменение удельный выхода (а) и состава (б) неконденсируемых пиролизных газов при пиролизе с крекингом на керамике в процессе нагрева ОСВ

Интенсивное выделение газа начиналось с температуры 200°C и продолжалось до температуры 500°C (рисунок 3.3.7 а). За этот период выделилось 0,53 м³/кг газа, за оставшееся время нагрева (500-800°C) выделилось 0,11 м³/кг. Характер выхода

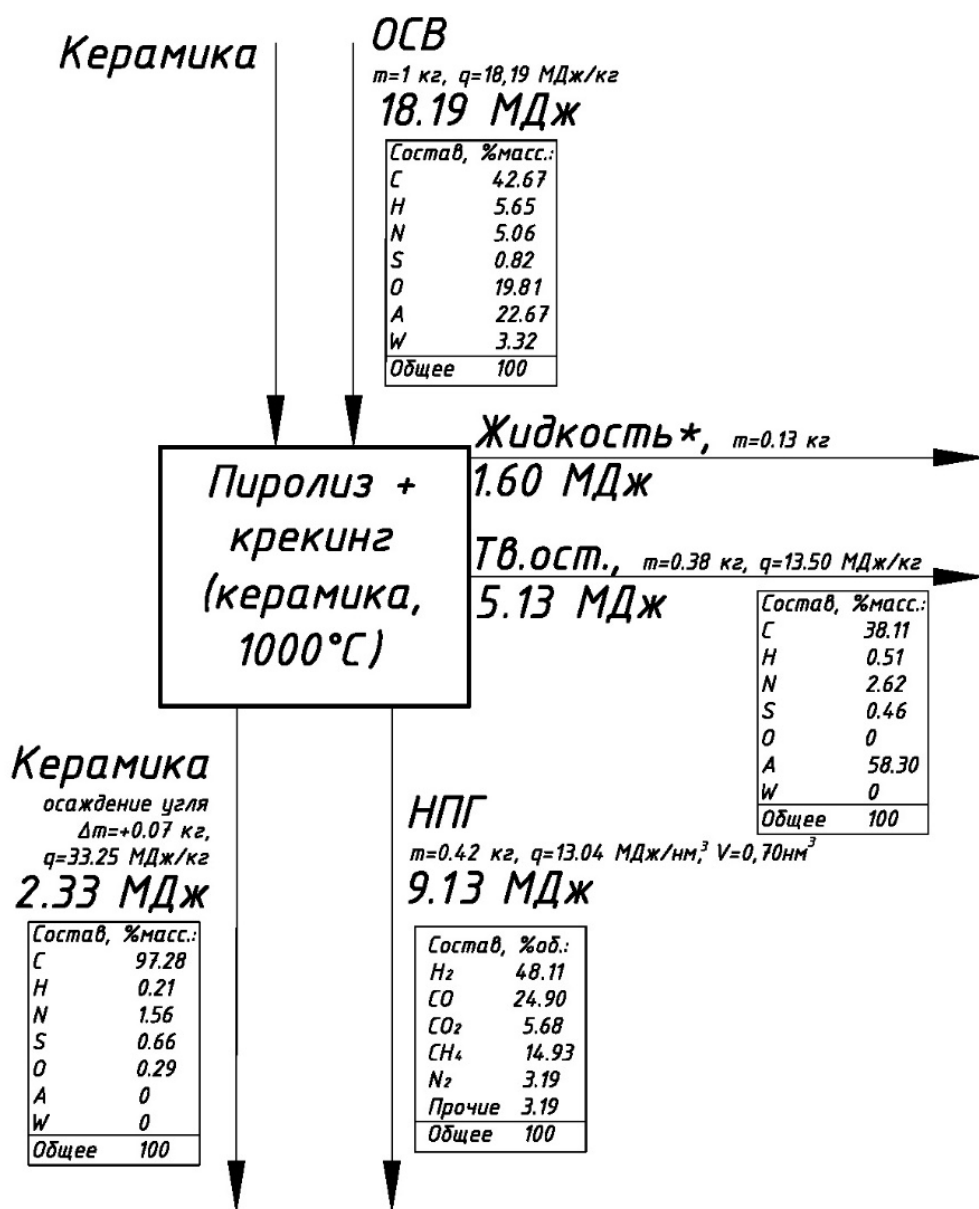
водорода и монооксида углерода при крекинге на древесном угле и керамике был схожим (рисунок 3.3.1 б). Характер выхода CO_2 качественно напоминает выход CO_2 при пиролизе (рисунок 3.2.2). Содержание CO_2 в газовой смеси при небольших температурах составляло 13%, в то время как при использовании древесного угля содержание диоксида углерода было менее 1%. Столь большое различие обусловлено тем, что керамика является инертным материалом. По той же причине возрастало содержание в смеси газообразных углеводородов, в частности CH_4 . Следует отметить, что площадь поверхности в реакторе крекинга при его засыпке керамикой в 7 раз меньше, чем при использовании в качестве наполнителя древесного угля, что также приводило к снижению скорости протекания гетерогенных процессов. Характеристики газовой смеси представлены в таблице 3.3.2.

Таблица 3.3.2 – Характеристики неконденсируемых пиролизных газов, образующихся при пиролизе ОСВ с крекингом летучих продуктов на керамике

Интегральный состав, об. %						Низшая теплота сгорания, МДж/нм ³	Удельный объем, нм ³ /кг
H_2	CO	CO_2	CH_4	N_2	Другие		
48,11	24,9	5,68	14,93	3,19	3,19	13,04	0,70

В полученной газовой смеси достаточно высокое содержание CH_4 , в связи с чем она имела большее значение теплоты сгорания, чем смесь, полученная в результате термического крекинга на древесном угле, но при этом удельный объемный выход значительно меньше, что указывает на неполноту конверсии пиролизной жидкости. Степень энергетической конверсии сырья в газ составила 0,50.

На рисунке 3.3.7 представлены материальный баланс процесса пиролиза ОСВ с последующим крекингом летучих продуктов на керамике и распределение теплосодержания между продуктами термической переработки ОСВ.



*масса / теплосодержание пиролизной жидкости определялись как разность между массой / теплосодержанием исходного ОСВ и суммарной массой / теплосодержанием твердого остатка, НПГ и углеродного слоя, осевшего на керамике

НПГ – неконденсируемые пиролизные газы

Рисунок 3.3.7 – Материальный баланс процесса и теплосодержание продуктов пиролиза ОСВ с крекингом на керамике

Из материального баланса следует, что при переработке 1 кг ОСВ образовывалось 0,13 кг пиролизной жидкости. Теплота сгорания пиролизной жидкости составила 12,31 МДж/кг, что в 1,8 раз меньше, чем теплота сгорания

жидкости, полученной при традиционном пиролизе ОСВ (раздел 3.2). Наблюдаемое различие может быть следствием того, что при крекинге на керамике происходит частичное разложение органической составляющей летучих продуктов пиролиза, в то время как количество воды в их составе не уменьшается. Аналогичный вывод об увеличении содержания воды в жидкой фракции при крекинге летучих продуктов пиролиза на инертном материале сделан и в работе [141].

В [141] показано, что степень разложения пиролизной жидкости (C_g , %), полученной из древесных опилок, при термическом крекинге на инертном материале определяется эмпирической зависимостью:

$$C_g = 0,0893T - 0,700, \quad (3.3.2)$$

где T – температура крекинга, °С. Согласно этой зависимости, степень разложения жидкой фракции при температуре 1000°С должна составлять 88,6%. По данным материального баланса степень разложения пиролизной жидкости, полученной при пиролизе ОСВ, оказалась равной 75,4% (таблица 3.2.1 и рисунок 3.3.8).

3.3.3 Сравнение полученных результатов

Сопоставление основных характеристик газовых смесей, полученных при крекинге летучих продуктов пиролиза ОСВ с использованием древесного угля и керамики в качестве наполнителя реактора крекинга представлено в таблице 3.3.3.

Таблица 3.3.3 – Сравнительные характеристики газовых смесей

	Интегральный состав, об.%						Низшая теплота сгорания, МДж/нм ³	Удельный объем, нм ³ /кг	Степень разложения пиролизной жидкости, %	Н ₂ :СО
	Н ₂	СО	СО ₂	СН ₄	Н ₂	Другие				
ДУ*	58,85	35,80	0,41	0,60	2,72	1,62	11,40	1,07	100	1,64
К*	48,11	24,9	5,68	14,93	3,19	3,19	13,04	0,70	75,4	1,93

*ДУ – древесный уголь, К – керамика

Достоинством схемы с крекингом летучих продуктов пиролиза на древесном угле, является то, что получаемый газ не содержит смол, имеет меньшее количество примесей (1,62% против 3,19%) и больший удельный объемный выход.

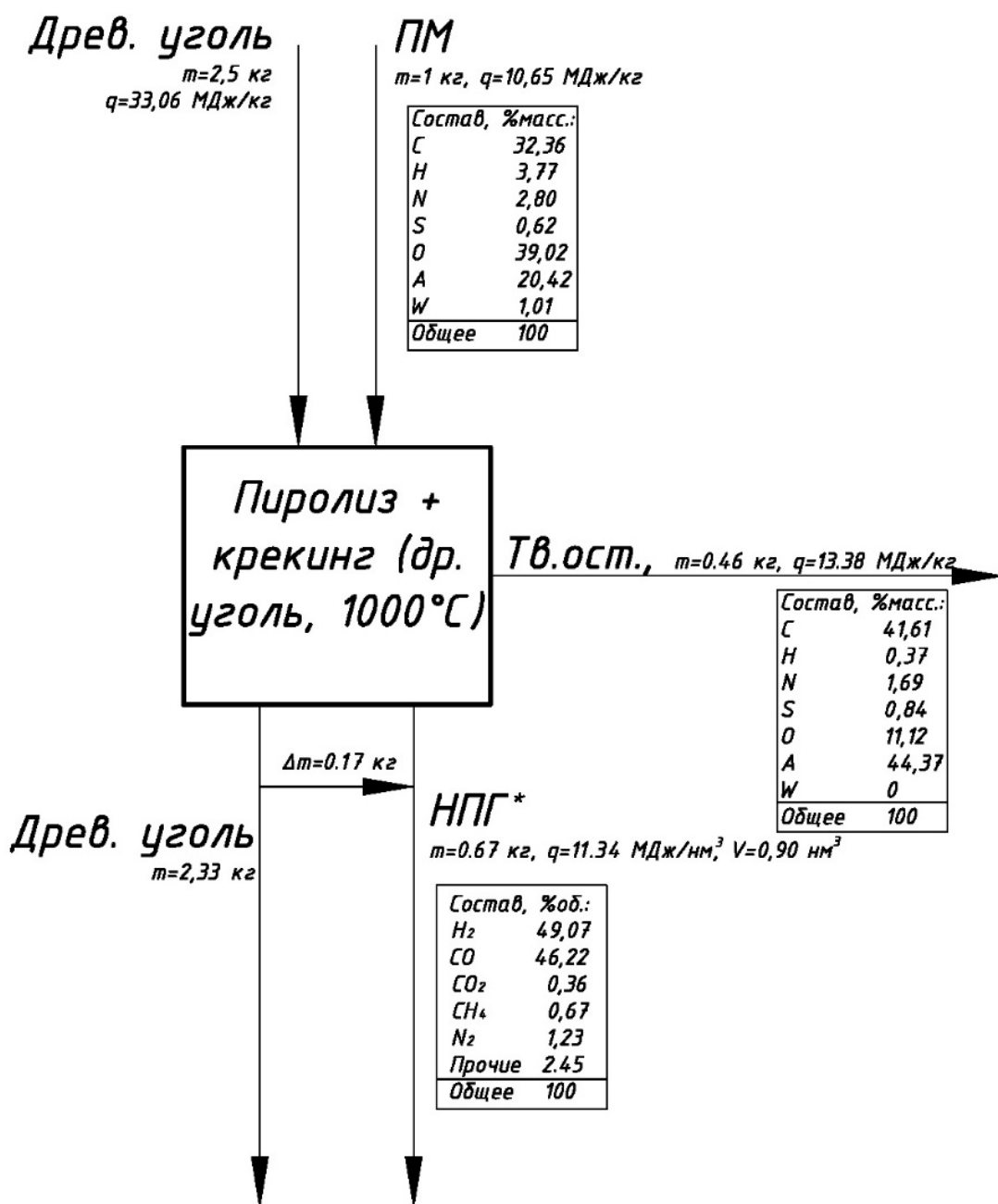
В тоже время теплота сгорания газа, полученного в результате крекинга на керамике, выше, чем при использовании древесного угля. К тому же этот газ характеризуется большим значением отношения $H_2:CO$, которое составляет 1,93, что чрезвычайно важно, если рассматривать получаемый синтез-газ как исходное сырье для синтеза метанола [166].

3.4 Исследование термического крекинга летучих продуктов пиролиза ПМ на древесном угле

Древесный уголь показал себя как наиболее пригодный наполнитель для реактора крекинга, так как при его использовании получается более чистый газ с большим удельным объемным выходом. Термический крекинг на древесном угле был применен для конверсии летучих продуктов пиролиза ПМ. Как и в случае с ОСВ, в результате крекинга в конечных продуктах переработки отсутствовала жидкая фракция. Материальный баланс процесса переработки ПМ и распределение теплосодержания между продуктами термической переработки ПМ представлены на рисунке 3.4.1. При практически равной величине зольности с ОСВ (таблица 3.1.1) выход твердого остатка пиролиза ПМ оказался выше (46 масс.% против 38 масс.%), что объясняется большим содержанием связанного углерода в составе ПМ. Характеристики твердого остатка от пиролиза ПМ приведены в таблице 3.4.1.

Таблица 3.4.1 – Характеристики твердого остатка от пиролиза ПМ

Элементный состав, масс.% (на сухое состояние)						Высшая теплота сгорания, МДж/кг	Низшая теплота сгорания (расчетная), МДж/кг	
							по элементному составу	по высшей теплоте сгорания
С	Н	N	S	О	A	Q_H	Q_L^{el}	Q_L^{val}
41,61± 0,23	0,37± 0,003	1,69± 0,01	0,84± 0,04	11,12	44,37	13,80	13,38	13,72



*выход неконденсируемых газов (НПГ) находился из материального баланса

Рисунок 3.4.1 – Материальный баланс процесса пиролиза ПМ с крекингом летучих продуктов на древесном угле

Из данных, представленных в таблице 3.4.1, видно, что твердый остаток от пиролиза ПМ, как и твердый остаток от пиролиза ОСВ, более однороден по составу по сравнению с исходным сырьем, на что указывают низкие величины среднеквадратичного отклонения и близкие расчётные значения низшей теплоты сгорания. Твёрдый остаток также имеет высокую зольность и содержит серу, но при

этом в нем осталась часть кислорода. При пиролизе ОСВ кислород вышел полностью. Свойства получаемой газовой смеси представлены в таблице 3.4.2.

Таблица 3.4.2 – Свойства газовой смеси, полученной при пиролизе ПМ с крекингом летучих продуктов на древесном угле

Интегральный состав*, об. %						Низшая теплота сгорания, МДж/нм ³	Удельный объем, нм ³ /кг
H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	Другие		
49,07	46,22	0,36	0,67	1,23	2,45	11,34	0,90

*интегральный состав рассчитывался по формуле (2.2.4)

Полученный синтез-газ содержал более 95% водорода и монооксида углерода, менее 1% диоксида углерода и метана. Величина удельного объемного выхода оказалась ниже, чем при пиролизе с крекингом ОСВ, что объясняется меньшим содержанием летучих в составе исходной ПМ (таблица 3.1.1). Величина отношения H₂:CO составляет 1,06, что характерно для синтез-газа, полученного аналогичным способом из растительной биомассы [23].

Таким образом, в результате применения термического крекинга на древесном угле к летучим продуктам пиролиза ПМ свойства образующихся продуктов весьма схожи со свойствами, продуктов, получаемых при аналогичной термической переработке ОСВ, за исключением особенностей, определяемых характеристиками исходного материала (количество связанного углерода, содержание кислорода в твердом остатке, отношение H₂:CO в получаемой газовой смеси).

Выводы по главе 3

В главе представлены результаты экспериментального исследования процесса пиролиза ОСВ и ПМ с термическим крекингом летучих продуктов. В экспериментах с ОСВ были использованы два вида наполнителя реактора крекинга – древесный уголь и керамика – и проведено сопоставление получаемых газовых смесей.

Зависимость изменения удельного объемного выхода газа от температуры нагрева сырья показала, что температуру процесса можно ограничить температурой 500°C без заметного снижения удельного выхода газа.

Твердый остаток от пиролиза ОСВ и ПМ имеет низкую удельную площадь поверхности и высокую зольность, что делает нецелесообразным его использование в качестве наполнителя реактора крекинга. Такой осадок подлежит захоронению.

Синтез-газ, образующийся при термическом крекинге летучих продуктов пиролиза ОСВ на древесном угле, имеет удельный объемный выход 1,07 нм³/кг и теплоту сгорания 11,40 МДж/нм³. Газовая смесь не содержит пиролизных смол и имеет примеси в виде сероводорода и оксидов азота.

Синтез-газ, полученный в результате термического крекинга летучих продуктов пиролиза ОСВ на керамике, имеет теплоту сгорания 13,04 МДж/нм³, удельный объемный выход 0,70 нм³/кг, при этом он в значительной степени загрязнен пиролизными смолами, а также примесями азот- и серосодержащих соединений. Следует отметить, что керамика в качестве наполнителя реактора крекинга имеет неоспоримое преимущество, поскольку она, в отличие от древесного угля, является нерасходным материалом.

Отношение H₂:CO в синтез-газе, получаемом из ОСВ, равно 1,64 при крекинге летучих продуктов на древесном угле и 1,93 при крекинге на керамике, что позволяет рассматривать этот газ как исходное сырье для производства метанола и компонентов жидких моторных топлив.

Технология термического крекинга летучих продуктов пиролиза на древесном угле была опробована на другом высокозольном отходе органического происхождения – помётной массе. Результаты экспериментов показали также полное разложение пиролизной жидкости. Полученный синтез-газ более чем 95 об.% состоял из водорода и углерода и имел схожую теплоту сгорания. Различие заключалось в меньшем значении отношения H₂:CO (1,06), что определяется характеристиками исходного материала.

Таким образом, синтез-газ получаемый из ОСВ и ПМ в результате пиролиза и последующего крекинга летучих продуктов может использоваться в качестве

газового топлива в отопительных котлах при совместном сжигании с жидким топливом [167] или, после предварительной очистки, в электрогенерирующих устройствах на базе газопоршневого двигателя [168], а также, учитывая отношение $H_2:CO$ в составе синтез-газа из ОСВ, в качестве исходного сырья для синтеза метанола [166]. При этом газ, полученный на древесном угле, является более привлекательным для использования, так как он практически не содержит пиролизных смол и не требует дополнительной очистки.

4 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКИХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА

В данной главе представлены результаты экспериментального исследования процесса получения компонентов жидких моторных топлив из синтез-газа, полученного из ОСВ. Производство жидких углеводородных топлив из биомассы в настоящее время является развивающимся направлением в энергетике. При этом в качестве сырья в основном используется древесина. Целью проводимых экспериментальных исследований было показать возможность получения жидких топлив из таких проблемных видов отходов, как осадок сточных вод, тем самым расширив сырьевую базу.

4.1 Основы процесса получения жидких углеводородов из синтез-газа

Процесс получения компонентов жидких моторных топлив условно разделяется на две стадии: синтез метанола из синтез-газа и синтез жидких углеводородов из метанола. Выход и качество метанола сильно зависят от состава используемого синтез-газа.

Метанол образуется в следствие следующей реакции с использованием медьцинкалюминиевого катализатора [169]:



Отношение $\text{H}_2:\text{CO}$ в составе синтез-газа является важным показателем его применимости для получения метанола. Избыток водорода повышает скорость реакции и позволяет достичь большей степени превращения. Уменьшение концентрации CO в исходном газе приводит к снижению интенсивности побочных реакций [170]. Исходя из стехиометрических коэффициентов уравнения (4.1.1) отношение $\text{H}_2:\text{CO}$ в составе синтез-газ должно составлять 2:1. Снижение этого показателя приводит к уменьшению степени конверсии синтез-газа, и, как следствие, к снижению выхода метанола. Минимальное отношение $\text{H}_2:\text{CO}$ должно быть 1,5:1 [166].

К побочным реакциям процесса синтеза метанола относятся [170]:



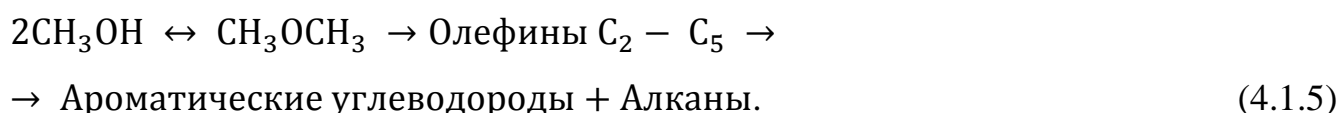
Побочные реакции снижают выход метанола за счет образования метана, приводят к образованию воды и диоксида углерода, участвующих в синтезе метанола на медьцинкалюминиевом катализаторе [171].

Катализатор на основе оксидов цинка и меди, нанесенный на оксиды алюминия или хрома, позволяют проводить процесс при температуре 250-300°C и давлении 5-10 Мпа [169].

Диоксида углерода, образующегося при побочных реакциях (4.1.2) и (4.1.3), как правило, не хватает для синтеза метанола, поэтому важную роль играет наличие CO_2 в составе газа. При малых соотношениях $\text{CO}_2:\text{CO}$ заметно снижается степень превращения $\text{CO}+\text{H}_2$. Так при увеличении отношения $\text{CO}_2:\text{CO}$ от 0,1 до 0,4 степень превращения возрастает от 34% до 47% [170].

Синтез-газ не должен содержать серо- и хлорсодержащих соединений, так как они вызывают «отравление» медьсодержащих катализаторов [172].

Процесс превращения метанола в жидкие углеводороды происходит на цеолитных катализаторах. Он состоит из трех последовательных стадий – дегидратация метанола в диметиловый эфир (ДМЭ), дегидратация диметилового эфира в низшие олефины и превращение низших олефинов в смесь ароматических углеводородов и алканов [169]:



В зависимости от реакционных условий процесс превращения можно остановить на стадии получения низших олефинов, но производство бензиновой фракции,

включающей в свой состав ароматические углеводороды и алканы, является наиболее предпочтительным.

Для исследования получения жидких углеводородов в настоящей работе был выбран состав синтез-газа, полученного путем термического крекинга на древесном угле. Соотношение $H_2:CO$ для него составляет 1,64, $CO_2:CO$ – 0,01. Для синтез-газа, образовавшегося с помощью термического крекинга на керамике соотношение $H_2:CO$ равняется 1,93, $CO_2:CO$ – 0,23. Данные параметры является более подходящими для синтеза метанола, но полученная газовая смесь имеет меньший удельный выход газа (0,7 м³/кг) и в ее составе содержится 14,93% метана, в следствие чего суммарная доля H_2 , CO и CO_2 составляет 78,69% (таблица 3.3.3). Таким образом, из синтез-газа с таким составом только 0,55 м³/кг являются активными, участвующими в реакции превращения в метанол, в отличии от синтез-газа, полученного на древесном угле, где эта величина составляет 1 м³/кг.

Синтез-газ, полученный на древесном угле, загрязнен оксидами серы (таблица 3.3.1) и не может быть напрямую использован для получения метанола. Для проведения экспериментальных исследований в лаборатории НИИ КМ была приготовлена модельная смесь синтез-газа в баллоне, очищенная от примесей, на основе состава синтез-газа, полученного в результате термического крекинга на древесном угле (таблица 4.1.1).

Таблица 4.1.1 – Состав модельной смеси синтез-газа

Компонент	Концентрация компонента в смеси (фактическая), об.%	Погрешность анализа**, % отн.
CO	34,30	±5
CO ₂	0,40	±10
CH ₄	0,65	±10
N ₂	2,70	±5
H ₂ *	61,95	-

*содержание H_2 в смеси определялось из материального баланса

**погрешность состава получена из паспорта газовой смеси

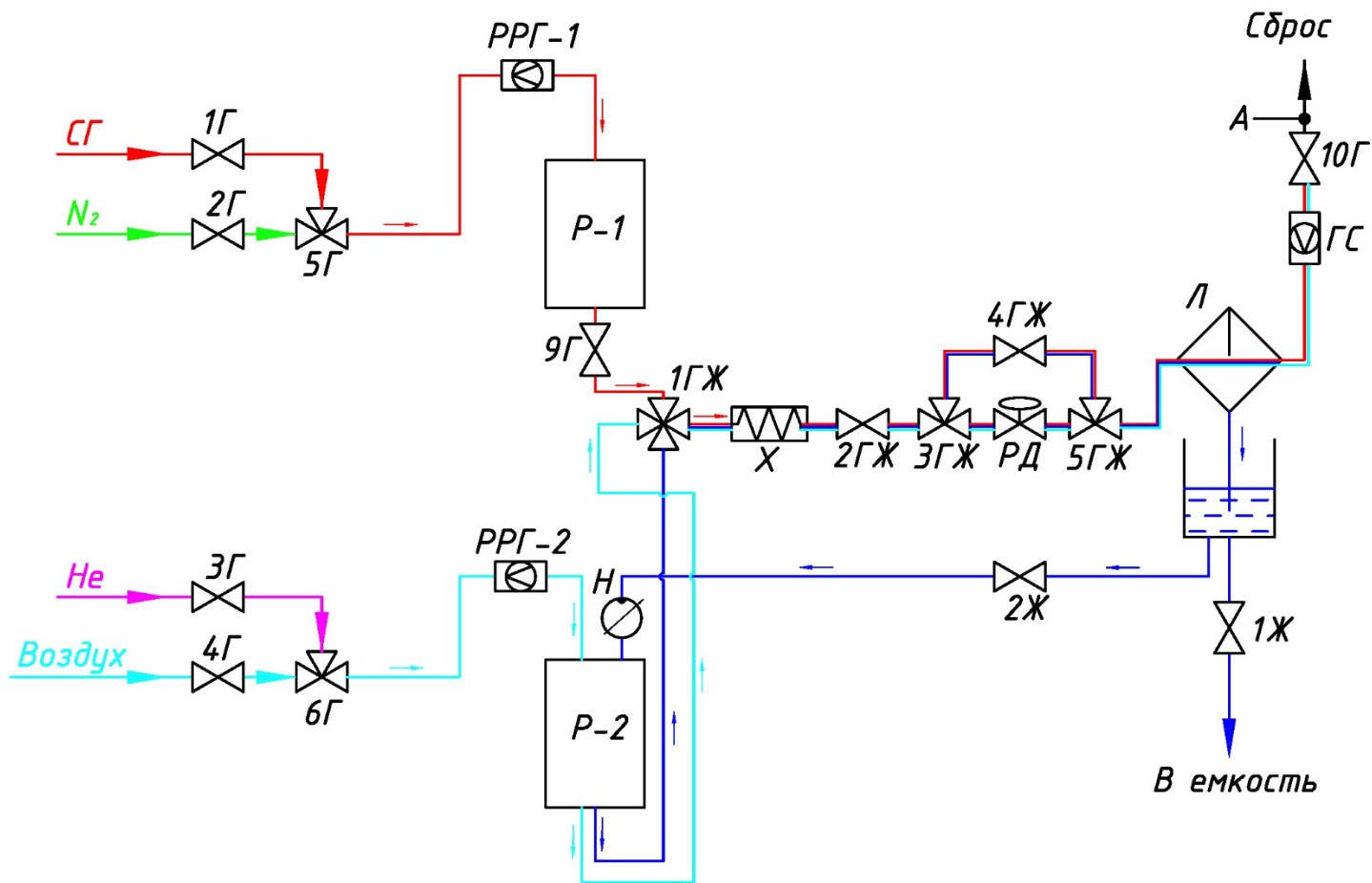
Модельная смесь имеет отношения $H_2:CO$ равное 1,81, $CO_2:CO$ – 0,01.

4.2 Описание экспериментального стенда

Исследование процесса получения компонентов жидких моторных топлив из синтез-газа проводилось на экспериментальном стенде, представленном на рисунке 4.2.1.

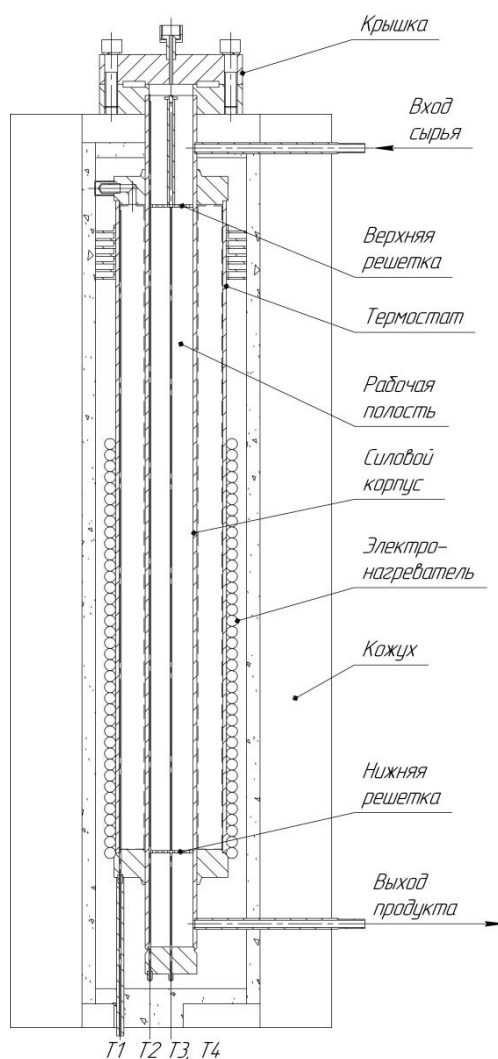
Базовыми элементами установки являются два изотермических каталитических реактора: реактор синтеза метилового спирта (P-1) и реактор синтеза компонентов жидких моторных топлив (P-2). Реакторы имеют одинаковую конструкцию (рисунок 4.2.2) и принцип действия.

Реакторы представляют собой цилиндрическую трубу диаметром 25 мм, в середину которой помещен карман в виде трубки диаметром 6 мм для размещения термопар Т3 и Т4. В рабочую полость между верхней и нижней решетками загружается сначала фор-контакт (5 см кварцевых шариков диаметром 2 мм), далее катализатор фракцией 1,0–2,0 мм, далее вновь фор-контакт. Верхний слой кварца позволяет при работе с нисходящим сырьевым потоком осуществлять предварительный нагрев сырья, нижний слой кварца предотвращает унос катализатора с потоком. Максимальный объем загрузки катализаторов составляет 100 см³. Подвод сырья осуществляется сверху через боковой патрубков, приваренный к силовому корпусу. Отвод продукта производится снизу через другой боковой патрубков. Для защиты от внешних воздействий и сохранения тепла силовой корпус реактора закрыт кожухом. Термостат выполнен в виде тепловой трубы. Он служит для выравнивания поля температуры по высоте рабочей полости и перераспределения тепла по катализатору. Рабочей жидкостью в реакторе P-1 является додекан (температура кипения 216,3°C), в реакторе P-2 – цезий (температура кипения 672°C) [173]. Тепловая труба имеет зону внешнего обогрева, подвод тепла к которой обеспечивается электронагревателем. В верхней части тепловой трубы находится зона теплоотвода. Термопара Т1 является подвижной и используется для регулировки электрической мощности, подводимой к электронагревателю. Термопары Т2, Т3 и Т4 применяются для контроля температуры верха, середины и низа слоя катализатора, соответственно.



Г – газовый кран, ГС – газовый счетчик, Ж – жидкостной кран, ГЖ – кран газожидкостной смеси, P-1 – реактор синтеза синтез-газа, P-2 – реактора синтеза метанола, PPG – регулятор расхода газа, РД – регулятор давления, Л – ловушка, Н – насос, X – холодильник, СГ – синтез-газ, N₂ – азот, He – гелий, А – точка отбора пробы газа для хроматографа

Рисунок 4.1.1 – Схема экспериментального стенда для получения компонентов жидких моторных топлив из синтез-газа



T1–T4 – термопары

Рисунок 4.2.2 – Конструкция реакторов синтеза метилового спирта (P-1) и синтеза жидких углеводородов (P-2)

Технические характеристики реакторов P-1 и P-2 представлены в таблице 4.2.1.

Таблица 4.2.1 – Технические характеристики реакторов P-1 и P-2

Характеристики (при работе)	Единицы измерения	P-1	P-2
Температура внутри реактора	°С	180-300	300-600
Давление внутри реактора	МПа	до 6	до 6
Объемный расход сырья в процессе	л/ч	до 500	до 500

реакции			
Используемый катализатор	-	металл-оксидный CuO-ZnO/Al ₂ O ₃	цеолитсодержащий типа ZSM-5
Высота слоя катализатора	мм	221	221

В состав стенда включен автоматический регулятор давления EL-PRESS (РД), позволяющий создавать в системе рабочее давление. Вся вспомогательная арматура (трубки, фитинги, фильтры, корпус холодильника, приемники продуктов реакции) изготавливается из нержавеющей стали 316L. В составе стенда предусмотрен холодильник-сепаратор (Х) и одна емкость для сбора жидких продуктов. В качестве дозирующих устройств стенд комплектуется импульсным насосом-дозатором (Н) с пошаговой регулировкой дозировки жидкого сырья в диапазоне 1-99 мл./мин. Для разделения жидкой и газовой фракций предусмотрены ловушки (Л). Для определения расхода синтез-газа и воздуха перед входом в реакторы Р-1 и Р-2, соответственно, используются регуляторы расхода газа EL-FLOW- F-111 (РРГ-1 и РРГ-2), для определения расхода уходящих газов применяются счетчик газа (ГС).

4.3 Методика проведения экспериментальных исследований синтеза жидких углеводородов из синтез-газа

Экспериментальные исследования процесса синтеза жидких углеводородов разделяются на две стадии. На первой происходит исследование получения метанола из синтез-газа в реакторе Р-1, на второй – исследование синтеза бензиновой фракции из метанола в реакторе Р-2.

Первой ступенью экспериментальных исследований является предварительная активация синтез-газом металл-оксидного и воздухом цеолитного катализаторов, которая происходит внутри обоих реакторов.

После активации медьцинкалюминиевого катализатора экспериментальный стенд продувается инертным газом. Азот через газовый вентиль 2Г (рисунок 4.2.2) поступает в реактор Р-1 и, обходя регулятор давления по байпасной линии через вентиль 4 ГЖ, сбрасывается на свечу. Далее реактор Р-1 нагревается до рабочей температуры, в системе устанавливается давление 5 МПа, после чего синтез-газ

через кран 1Г подается в реактор Р-1 с объемной скоростью 1000 ч⁻¹. Экспериментальные исследования проводятся при трех рабочих температурах $T_1 = 205^\circ\text{C}$, 215°C , 225°C . Образующиеся в процессе химических реакций в реакторе Р-1 жидкие и газообразные продукты охлаждаются в холодильнике, проходят через регулятор давления и собираются в охлаждаемой ловушке. Газообразные продукты из ловушек через расходомер сбрасываются на свечу, а образующаяся жидкая фракция, называемая «метанол-сырец» из ловушки собирается в емкость.

На второй стадии после активации цеолитного катализатора реактор Р-2 продувается инертным газом – гелием – через вентиль 3Г. Далее реактор Р-2 нагревается до температуры $T_1 = 350^\circ\text{C}$, в системе создается рабочее давление 0,4 МПа, после чего насосом в реактор Р-2 с объемной скоростью 1,02 ч⁻¹ подается образующийся на первой стадии метанол-сырец. Полученные в результате химических реакций продукты охлаждаются в холодильнике. Жидкая фракция собирается в ловушке и стекает в емкость, газовая фракция направляется на свечу.

В точке А производится отбор проб газа для хроматографического анализа на обеих стадиях исследования.

После окончания экспериментов давление внутри реакторов сбрасывается до атмосферного через байпасную линию через кран 4 ГЖ, реакторы продуваются инертным газом.

4.4 Методика анализа продуктов реакции и расчета показателей реакций получения жидких углеводородов из синтез-газа

В результате обеих стадий экспериментальных исследований образуются два вида продуктов – жидкая фракция и газообразные продукты. После первой стадии образуется метанол-сырец (метанол, вода, микропримеси) и выходит непрореагировавший синтез-газ. На второй стадии образуется бензиновая фракция, газообразная смесь углеводородов и водно-метанольная смесь. В таблице 4.4.1 представлены методы определения свойств исходных компонентов и продуктов реакций.

Таблица 4.4.1. – Измеряемые показатели исходных компонентов и продуктов реакции

№	Показатель	Метод определения
1	Состав исходного синтез-газа (H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , N ₂), об.%	Измеряется газоанализатором Vario Plus Industrial «SYNGAS»
2	Объемный расход исходного синтез-газа, л/ч	Измеряется регулятором расхода газа EL-FLOW- F-111
3	Масса метанола-сырца, г	Определяется взвешиванием
4	Масса бензиновой фракции, г	Определяется взвешиванием
5	Масса водно-метанольной (ВМ) смеси, г	Определяется взвешиванием
6	Содержание CH ₃ OH и H ₂ O в составе метанола-сырца и водно-метанольной смеси, масс.%	Определяется хроматографически с использованием программно-аппаратного комплекса "NetChrom"
7	Состав синтез-газа, выходящего из реактора Р-1 (H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , N ₂), об.%	Измеряется газоанализатором Vario Plus Industrial «SYNGAS»
8	Состав газов, выходящих из реактора Р-2 (CH ₄ , углеводороды (у/в) ряда C ₂ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , ДМЭ, у/в ряда C ₅ –C ₁₀ , бензол, толуол), масс.%	Определяется с помощью хроматографа модели «3700» ОАО «ХРОМАТОГРАФ»
9	Объемный расход выходящих из реакторов Р-1 и Р-2 газов, л/ч	Измеряется счётчиком газа РГ7000
10	Индивидуальный углеводородный состав бензиновой фракции (парафины, изопарафины, ароматические углеводороды, нафтены, олефины, оксигенаты), масс.%, об.%	Определяется хроматографически стандартным методом определения отдельных компонентов моторных топлив искрового зажигания ASTM D6729–14
11	Микропримеси в составе метанола, масс.%	Определяется хроматографически с помощью хроматографа Хромос ГХ-1000 (определялось в лаборатории ООО «Хромос», г. Дзержинск, Нижегородская обл.)

Массовый расход компонента исходного и уходящего из реактора Р-1 синтез-газа (G_{mi} , г/ч) вычисляется по формуле:

$$G_{mi} = \frac{C_i \cdot G}{24,04 \cdot 100} \cdot M_i \quad (4.4.1)$$

где C_i – концентрация i -го компонента в синтез-газе (i – H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2), %; G – объемный расход синтез-газа, л/ч; M_i – молярная масса i -го компонента в синтез-газе, г/моль; 24,04 – молярный объем при температуре 20°C, л/моль. Суммарный массовый расход синтез-газа определяется как сумма массовых расходов каждого компонента.

Для оценки эффективности процесса синтеза метанола рассчитываются следующие показатели:

1. Общая конверсия CO (K_1 , %) вычисляется по следующей формуле:

$$K_1 = \frac{CO_{\text{реак.}} \cdot 100}{G \cdot CO_{\text{исх.}} \cdot \frac{28}{24,04}} \cdot 100, \quad (4.4.2)$$

где $CO_{\text{реак.}}$ – количество прореагировавшего CO , г/ч; $CO_{\text{исх.}}$ – содержание CO в сырье, % об.; 28 – молярная масса CO , г/моль.

2. Конверсия CO по углероду в метанол (K_2 , %):

$$K_2 = \frac{CH_3OH_{\text{обр.}} \cdot \frac{12}{32}}{CO_{\text{исх.}_m} \cdot \frac{12}{28}} \cdot 100, \quad (4.4.3)$$

где $CH_3OH_{\text{обр.}}$ – количество образовавшегося метанола, г; $CO_{\text{исх.}_m}$ – масса исходного оксида углерода, г; 12 – молярная масса углерода, г/моль; 32 – молярная масса метанола, г/моль.

3. Конверсия CO по углероду в ДМЭ (K_3 , %):

$$K_3 = \frac{C_2H_6O_{\text{обр.}} \cdot \frac{12}{46}}{CO_{\text{исх.т}} \cdot \frac{12}{28}} \cdot 100, \quad (4.4.4)$$

где $C_2H_6O_{\text{обр.}}$ – количество образовавшегося ДМЭ, г.

4. Конверсия CO по углероду в ДМЭ (K_4 , %):

$$K_4 = \frac{CO_{2\text{обр.}} \cdot \frac{12}{46}}{CO_{\text{исх.т}} \cdot \frac{12}{28}} \cdot 100, \quad (4.4.5)$$

где $CO_{2\text{обр.}}$ – количество образовавшегося диоксида углерода, г.

Основными свойствами, определяющими качество бензиновой фракции, являются:

- испаряемость,
- детонационная стойкость,
- химическая стабильность,
- экологичность.

К физико-химическим показателям, от которых зависит испаряемость бензинов, относят давление насыщенных паров и фракционный состав. Эти два параметра являются функциями состава бензина. Фракционный состав оказывает влияние на полноту сгорания бензина: с увеличением в нем высококипящих фракций полнота сгорания снижается. Фракционный состав определяют на специальном приборе перегонкой, при этом отмечается температура начала перегонки и объем выпаривания фракций при температурах 70, 100 и 180°C. Во время исследования отмечается, сколько топлива перегналось при различной температуре. Давление насыщенных паров определяет наличие легкоиспаряющихся фракций в бензине, способных образовывать паровые пробки. Чем выше давление насыщенных паров, тем больше опасность образования паровых пробок при работе двигателя, но тем лучше пусковые свойства бензина [174].

Детонационная стойкость – показатель, характеризующий способность автомобильных бензинов противостоять самовоспламенению при сжатии. Высокая детонационная стойкость топлив обеспечивает их нормальное сгорание на всех

режимах работы двигателя. Показателем детонационной стойкости автомобильных бензинов является октановое число (ОЧ), показывающее содержание изооктана (в об.%) в смеси с н-гептаном. Октановое число определяют двумя методами: моторным [175] (ОЧМ) и исследовательским (ОЧИ) [176]. Моторный метод имитирует работу двигателя на форсированных режимах при достаточно больших и длительных нагрузках, характерных для междугородного движения (частота вращения вала 900 об./мин., подогрев рабочей смеси до 150°C). Исследовательский метод имитирует режим работы легкового автомобиля при его движении в условиях города (частота вращения вала 600 об./мин, без подогрева рабочей смеси). Разницу между октановыми числами бензина, определенными двумя методами, называют чувствительностью бензина. Эта величина составляет от 2 до 12 [174]. Детонационная стойкость автомобильных бензинов определяется их углеводородным составом. Наибольшей детонационной стойкостью обладают ароматические углеводороды. Самая низкая детонационная стойкость у парафиновых углеводородов нормального строения, причем она уменьшается с увеличением их молекулярной массы. Изопарафины и олефиновые углеводороды обладают более высокими антидетонационными свойствами по сравнению с нормальными парафинами, причем увеличение степени разветвления и снижение молекулярной массы повышает их детонационную стойкость [177].

Коррозионная активность бензинов и продуктов их сгорания зависит от содержания общей и меркаптановой серы, кислотности, содержания водорастворимых кислот и щелочей, присутствия воды. Эти показатели нормируются в нормативно-технической документации на бензины. Бензин должен выдержать испытания на медной пластине.

Загрязнение окружающей среды, связанное с применением бензинов, может происходить на этапах транспортировки, заправки и др. (испарения, утечки). Однако основным источником загрязнения являются отработавшие газы. Токсичность бензинов и продуктов их сгорания в основном определяется содержанием в них ароматических углеводородов, особенно бензола, олефиновых углеводородов и серы. Ароматические углеводороды (бензол – 2-й класс опасности, толуол – 3-й

класс опасности) более токсичны по сравнению с парафиновыми углеводородами (4-й класс опасности) [178]. Чем выше содержание ароматических углеводородов в бензине, тем выше температура его сгорания и содержание оксидов азота в отработанных газах. Высокое содержание серы в бензине увеличивает выбросы оксидов серы. В России, в соответствии с требованиями Технического регламента таможенного союза, приняты жесткие нормы на содержание в бензинах общей серы (10 мг/кг) и бензола (не более 1 об.%) [179].

Определение характеристик полученного бензина происходило в лаборатории Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе по методикам, представленным в таблице 4.4.2.

Таблица 4.4.2 – Методики определения характеристик бензина

№	Параметр	Методика
1.	Детальный углеводородный состав (изопарафины, ароматика, нафтены, олефины, оксигенаты), об. %, масс. %	ГОСТ Р 52714-2007 «Нефтепродукты. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии».
2.	Давление насыщенных паров, кПа	ГОСТ 1756-2000 (ИСО 3007-99) «Нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров».
3	Относительная плотность	ГОСТ Р 57037-2016 «Нефтепродукты. Определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API цифровым плотномером».
4.	Фракционный состав	ГОСТ 2177-82 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава».
5.	Октановое число по моторному методу (ОЧМ)	ГОСТ 511-2015 «Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа».
6.	Октановое число по исследовательскому методу (ОЧИ)	ГОСТ 8226-2015 «Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа».

Для оценки самого процесса синтеза бензина определяются конверсия метанола в бензиновую фракцию (K_5 , %):

$$K_5 = \frac{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{обр.}} - \text{CH}_3\text{OH}_{\text{нераг.}}}{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{обр.}}} \cdot 100, \quad (4.4.6)$$

где $\text{CH}_3\text{OH}_{\text{нераг.}}$ – количество непрореагировавшего метанола, г.

4.5 Результаты экспериментального исследования получения бензиновой фракции из синтез-газа

4.5.1 Синтез метанола

Характеристики подаваемого в реактор Р-1 синтез-газа представлены в таблице 4.5.1.

Таблица 4.5.1 – Характеристики синтез-газа

Компоненты	Молярная масса, г/моль	Состав, об.%	Расход	
			л/час	г/час
CO	28	34,30	20,58	25,73
H ₂	2	61,95	37,17	3,32
CO ₂	44	0,40	0,24	0,47
N ₂	28	2,70	1,62	2,03
CH ₄	16	0,65	0,39	0,28
Итого	--	100	60	31,83

Из данных, представленных в таблице, видно, что отношение H₂/CO в исходной смеси составляет 1,81.

Состав продуктов синтеза метанола представлен в таблице 4.5.2.

Таблица 4.5.2 – Состав продуктов синтеза метанола

Компоненты	Молярная масса, г/моль	T ₁ =205°C		T ₁ =215°C		T ₁ =225°C	
		об.%	г/час	об.%	г/час	об.%	г/час
Газовая фракция:							
CO	28	29,4	16,98	28,9	16,31	27,5	14,51
H ₂	2	50,1	2,07	49,0	1,97	45,5	1,72
CO ₂	44	1,0	0,88	0,9	0,84	1,0	0,84
N ₂	28	3,5	2,03	3,6	2,03	3,8	2,03

CH ₄	16	0,8	0,28	0,9	0,28	0,9	0,28
ДМЭ	44	0,4	0,36	0,5	0,44	0,6	0,53
Метанол-сырец:							
CH ₃ OH	32	14,3	9,44	15,8	10,17	20,2	12,17
H ₂ O	18	0,5	0,19	0,3	0,11	0,4	0,13
Итого:	--	100	32,23	100	32,15	100	32,21

Выходящий из реактора Р-1 синтез-газ содержит меньшее количество оксида углерода и водорода, что связано с проведением основной реакции синтеза метанола (4.1.1). Отношения H₂/CO для таких газовых смесей также снижается до 1,71, 1,69 и 1,61, соответственно. Содержание диоксида углерода выросло по сравнению с исходным газом в следствие проведения реакции равновесия водяного газа (4.1.3). Азот и метан являются балластными газами и не участвуют в протекании химических реакциях, в связи с чем их концентрации не изменились. Диметиловый эфир в данном случае является побочным продуктом, образующимся в результате реакции дегидратации метанола [180]:



который снижает выход метанола. При росте температуры внутри слоя катализатора снижается количество непрореагировавшего СО и Н₂ и увеличивается содержание ДМЭ. При этом возрастает выход метанола. При температурах 215°С и 225°С метанол-сырец на более чем 98,9% состоит из чистого метанола. Максимальный выход метанола (38,2% от массы продуктов синтеза) наблюдается при температуре внутри слоя катализатора 225°С (рисунок 4.5.2).

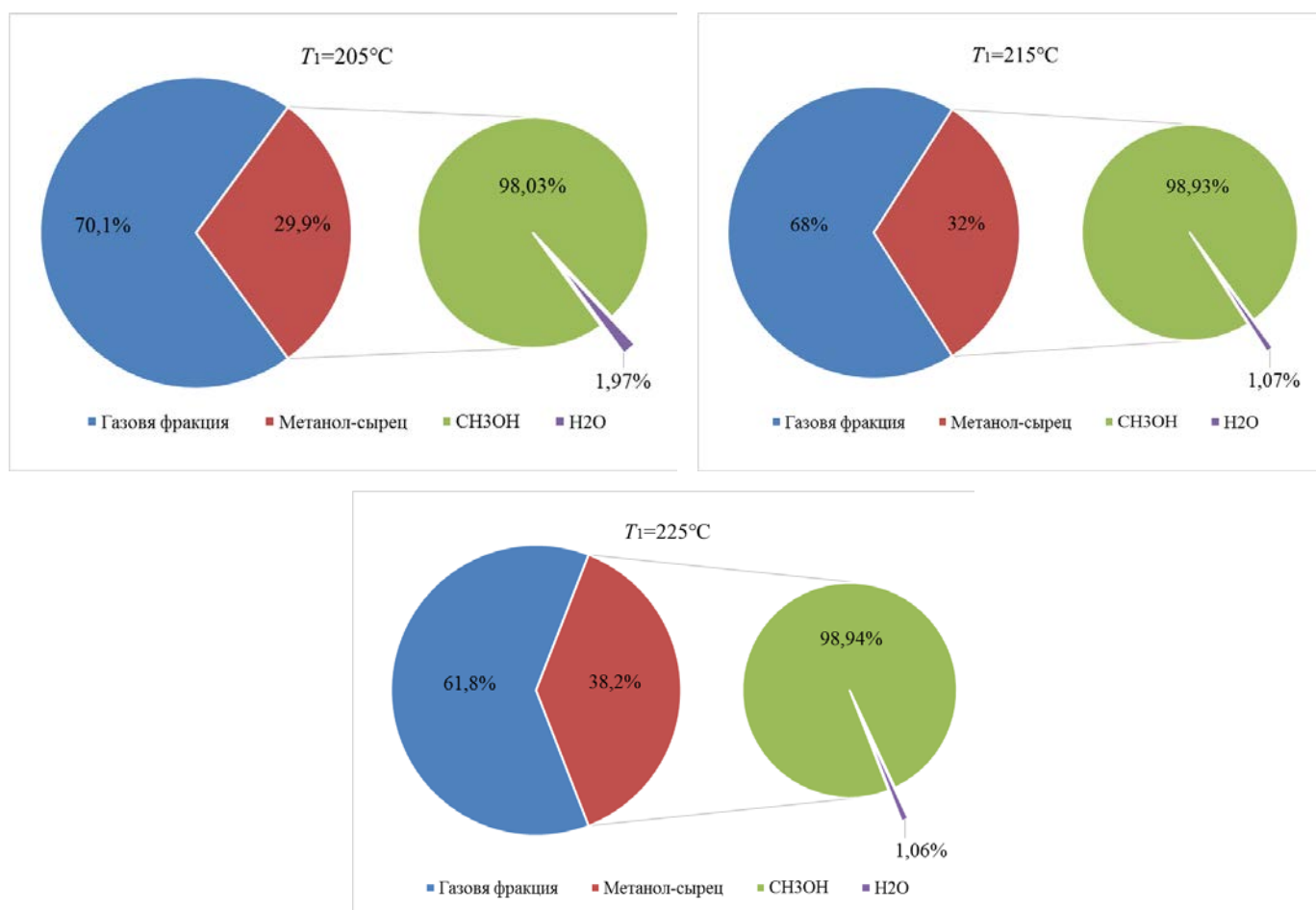


Рисунок 4.5.2 – Материальный баланс процесса синтеза метанола при различных температурах в слое катализатора

Содержание примесей в составе метанола представлено в таблице 4.5.3.

Таблица 4.5.3. – Микропримеси в составе метанола

Компонент	Температура в слое катализатора		
	$T_1=205^{\circ}\text{C}$	$T_1=215^{\circ}\text{C}$	$T_1=225^{\circ}\text{C}$
ацетальдегид	0,20997	0,00457	0,03351
муравьиная кислота	0,04779	0,01956	0,04226
ацетон	0,00073	0,0002	0,00176
метилацетат	0,00387	0,00145	0,0012
этанол	0,15065	0,08668	0,04937
пропанол-1	0,0383	0,02716	0,01452
и-Бутанол	0,00583	0,00415	0,00175
бутанол-1	0,03662	0,01756	0,01321

уксусная кислота	0,00457	0	0
Итого	0,50	0,16	0,16

Содержание примесей снижается при росте температуры в слое катализатора. В составе технического метанола контролируется содержание воды, ацетона, муравьиной кислоты, этанола. После снижения содержания воды, муравьиной кислоты и этанола полученный метанол может быть отнесен к техническим метанолам марки Б [181]. Основная сфера его применения – нефтяная и газовая промышленность для ликвидации кристаллогидратов в трубопроводах и испытаний скважин, а также химическая, фармацевтическая, микробиологической промышленности для процессов экстракции, конденсации [181]. В исходном виде метанол-сырец может быть использован в газовой промышленности [182].

Изменение конверсии СО в зависимости от температуры в слое катализатора представлено на рисунке 4.5.3.

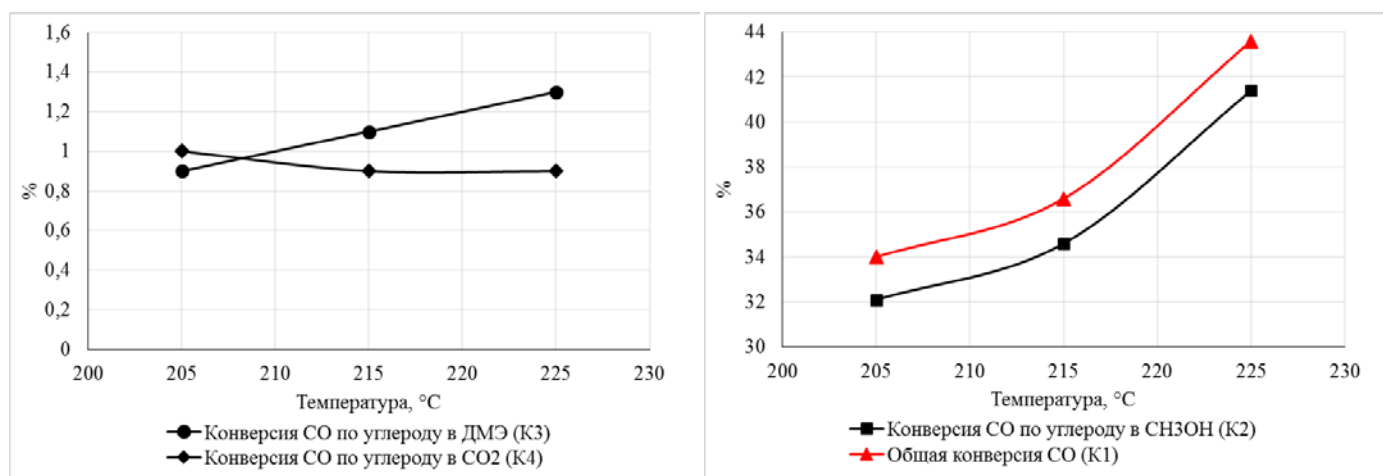


Рисунок 4.5.3 – Зависимость конверсии СО от температуры внутри слоя катализатора

С ростом температуры внутри слоя катализатора снижается конверсия СО в СО₂. При этом растет конверсия СО в ДМЭ и метанол. Максимальное значение общей конверсии оксида углерода за один проход составляет 43,6 % при температуре внутри слоя катализатора равной 225°С. В настоящее время конверсия

синтез-газа за один проход в промышленных условиях не превышает значения 16 % [180]. Для синтез-газа, имеющего отношение H_2/CO более 10, конверсия CO для объемных скоростей подачи сырья менее 1000 ч^{-1} составляет более 60% [183].

В результате проведенных исследований получено, что для объемной скорости подачи синтез-газа 600 ч^{-1} максимальный выход метанола и максимальную конверсию CO в метанол удалось достичь при температуре внутри слоя катализатора 225°C . С ростом объемной скорости подачи сырья будет снижаться общая конверсия CO, но расти выход метанола на единицу объема катализатора [183].

4.5.2 Синтез бензиновой фракции

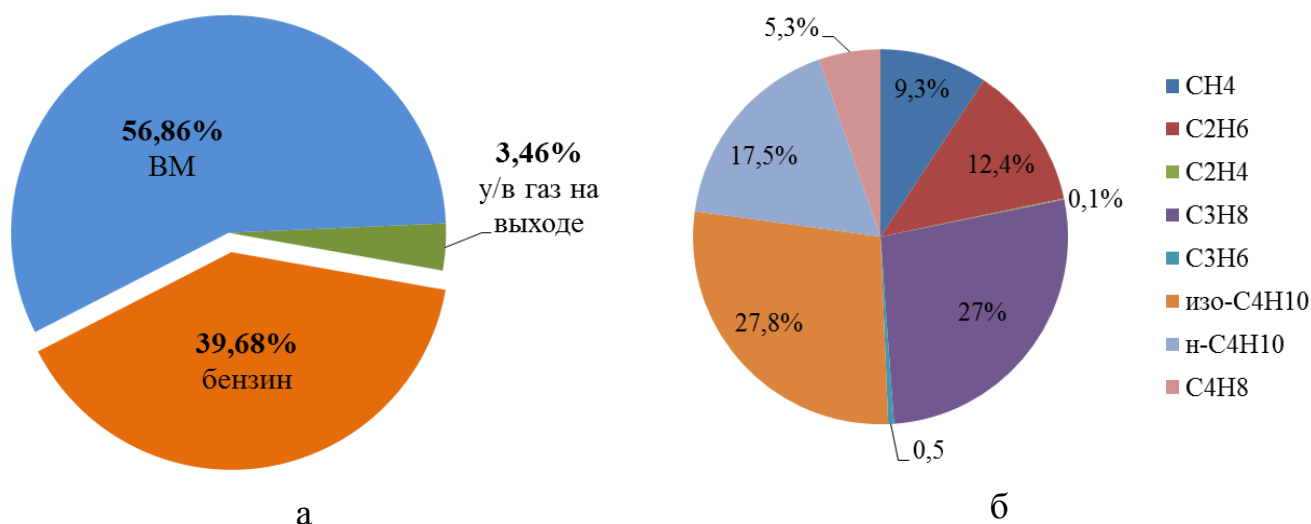
Основной целью настоящего исследования было проведение испытаний синтетического бензина, полученного конверсией метанола на цеолитсодержащем катализаторе, по показателям качества и безопасности автомобильного бензина марки АИ-92 [184] и Технического регламента таможенного союза ТР ТС 013/2011, который распространяется на выпускаемое в обращение и находящееся в обращении на единой таможенной территории Таможенного союза топливо [179].

Для экспериментальных исследований был взят метанол, полученный при температуре в слое катализатора равной 225°C , характеристики которого представлены в таблице 4.5.4.

Таблица 4.5.4 – Свойства метанола

Состав сырья	Состав, масс. %	Расход	
		г/час	мл/час
Метанол	98,9	79,8	100,9
H_2O	1,1	1,1	1,1
Итого	100,0	80,9	102

Материальный баланс процесса синтеза бензина представлен на рисунке 4.5.4.



а – материальный баланс синтеза бензина, б – состав у/в газа на выходе из реактора Р-2 (масс.%)

Рисунок 4.5.4 – Материальный баланс процесса синтеза бензина

Выход бензина составил порядка 40% от массы подаваемого в реактор Р-2 метанола. Большую часть в продуктах реакции составляет водно-метанольная смесь (более 56 %). Она является побочным продуктом реакции превращения метанола в бензин. Хроматографический анализ не выявил в ее составе метанола. Углеводородные газы, выходящие из реактора Р-2, также не содержат метанола (рисунок 4.5.4 б). Таким образом, конверсия метанола в бензиновую фракцию K_5 составила 100%.

Индивидуальный углеводородный состав получаемого бензина представлен в таблице 4.5.5.

Таблица 4.5.5 – Индивидуальный углеводородный состав бензина

Парафины	Изопарафины	Ароматика	Нафтены	Олефины	Оксигенаты	Итого
Объемный, %						
2,316	38,747	42,003	9,397	7,052	0	99,515
Массовый, %						
2,780	44,036	35,715	9,154	7,850	0	99,536

Из данных, представленных в таблице видно, что содержание ароматических и олефиновых углеводородов составляет 35,72 масс.% и 7,85 масс.%, соответственно. Концентрация бензола по результатам хроматографического анализа составила 0,24 об.%.

Молекулярная масса, плотность и давление насыщенных паров полученного бензина представлено в таблице 4.5.6.

Таблица 4.5.6 – Молекулярная масса, плотность и давление насыщенных паров бензина

Молекулярная масса, г/моль	Относительная плотность, кг/м ³	Давление насыщенных паров, кПа
103,451	744	67,098

Давление насыщенных паров летних бензинов составляет 66,7 кПа, зимних – от 66,7 до 93,3 кПа [174]. Нижний порог давления насыщенный паров, при котором двигатель не заводится – 34 кПа [185].

Фракционный состав бензина представлен в таблице 4.5.7.

Таблица 4.5.7 – Фракционный состав бензина

Отгон, %	Температура, °С
0,5	38,898
5,0	52,503
10,0	59,125
15,0	65,567
20,0	71,203
25,0	75,639
30,0	80,172
35,0	84,804
40,0	90,966
45,0	98,477
50,0	106,298
55,0	116,784

60,0	127,293
65,0	134,857
70,0	142,602
75,0	150,479
80,0	158,385
85,0	166,463
90,0	190,629
95,0	210,871
98,0	220,411
99,5	249,643

Основными параметрами, определяемыми из фракционного состава, являются температура начала и конца перегонки, а также объем выпаривания при температурах 70, 100 и 150°C. По объему выпаривания при 70°C определяется количество легких фракций. Чем ниже температур окружающей среды, тем больше легких фракций требуется в составе бензина [185]. По температуре конца перегонки судят о наличии тяжелых трудноиспаряемых фракций, интенсивности и полноте сгорания смеси [174].

Октановое число (ОЧ) разных групп углеводородов в составе бензина, а также общее октановое число представлено в таблице 4.5.8.

Таблица 4.5.8 – Октановое число

Группа	Исследовательский метод	Моторный метод
Парафины	1,684	1,479
Изопарафины	32,036	30,741
Ароматика	43,146	39,445
Нафтены	7,836	5,498
Олефины	6,604	5,852
Оксигенаты	0,000	0,000
Неидентифицированные	0,436	0,441

Итого	91,743	83,455
-------	--------	--------

Максимальное ОЧ по обоим методам измерения имеют ароматические соединения и изопарафины. Детальный углеродный анализ (таблица 4.5.5) показал, что эти соединения имеют максимальные концентрации в составе бензина. Таким образом достигнуто достаточно высокие ОЧМ и ОЧИ. Товарные автомобильные бензины, полученные путем каталитического крекинга и риформинга, имеют ОЧМ 80-82 и 82-90, соответственно, ОЧИ – 91-93 и 91-99, соответственно [185]. Полученный бензин по данным показателям находится на уровне с товарными бензинами.

Сравнительные данные по соответствию характеристик полученного синтетического бензина требованиям характеристикам бензина марки АИ-92 представлено в таблице 4.5.9.

Таблица 4.5.9 – Сравнительные характеристики синтетического бензина и бензина марки АИ-92 согласно [184]

Наименование показателя	Ед. изм.	Требования к АИ-92	Характеристики полученного бензина
Октановое число:			
-по моторному методу	ед ОЧ	не менее 83	83,50
-по исследовательскому методу	ед ОЧ	не менее 92	91,70
Объемная доля бензола	% об.	не более 1	0,28
Объемная доля углеводородов:			
- олефиновых	% об.	не более 18	7,85
- ароматических	% об.	не более 35	35,72
Объемная доля метанола, %	% об.	Отсутствие	Отсутствие
Плотность при 15 °С	кг/м ³	725.0-780.0	744
Давление насыщенных паров бензина при 37,8°С	кПа	35-80 (35-100)*	61,10
Фракционный состав:			
объем испарившегося бензина при температуре:			
70°С	%.	15-50	19

100°С	%.	40-70	46
150°С	%.	не менее 75	75
температура конца кипения (выкипание 98%об)	°С	215	220

*здесь в скобках – диапазон для зимних и переходных марок бензинов, без скобок – для летних марок

По основным показателям (фракционный состав (за исключением температуры конца кипения), объемная доля олефиновых углеводородов, ОЧМ и ОЧИ), бензин синтетический, полученный конверсией метанола на цеолитсодержащем катализаторе, удовлетворяет требованиям к бензинам экологического класса ЕВРО-5 [179]. Содержание бензола (0,28 об.%) и содержание олефиновых углеводородов (7,05 об.%) существенно ниже требований для бензина АИ-92. Низкое содержание наиболее токсичного ароматического углеводорода – бензола – также позволяет отнести полученный синтетический бензин к классу ЕВРО-5. Определенные расчетным методом октановые числа по моторному и исследовательскому методам практически удовлетворяют требованиям для бензина АИ-92. Таких значений по детонационной устойчивости удалось достичь благодаря высокому содержанию высокооктановых изопарафиновых углеводородов в составе бензина. Температура выкипания 98% бензина составляет 220°С, что на 5°С выше, чем указано в требованиях к бензинам АИ-92. Следует отметить, что исследовалась исходная смесь углеводородов, полученная в процессе превращения метанола, предварительная стабилизация и фракционирование не проводились.

Таким образом, исходя из результатов экспериментальных исследований синтеза компонентов жидких моторных топлив, можно определить, какое количество бензина образовалось из 1 кг ОСВ (рисунок 4.5.5).

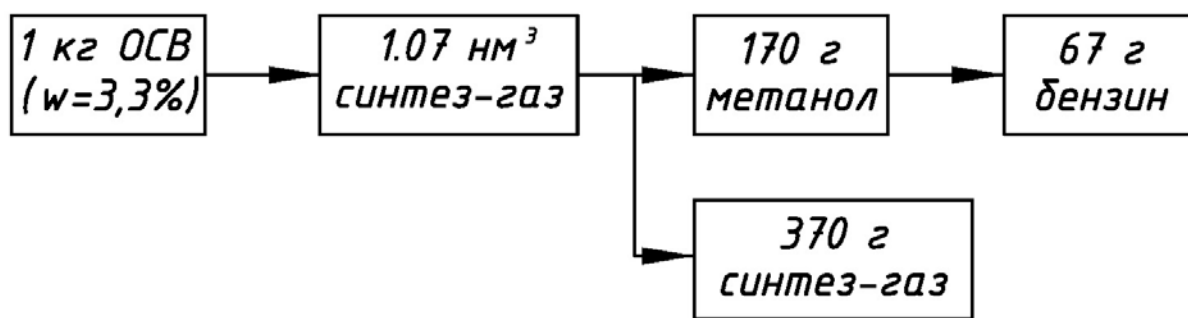


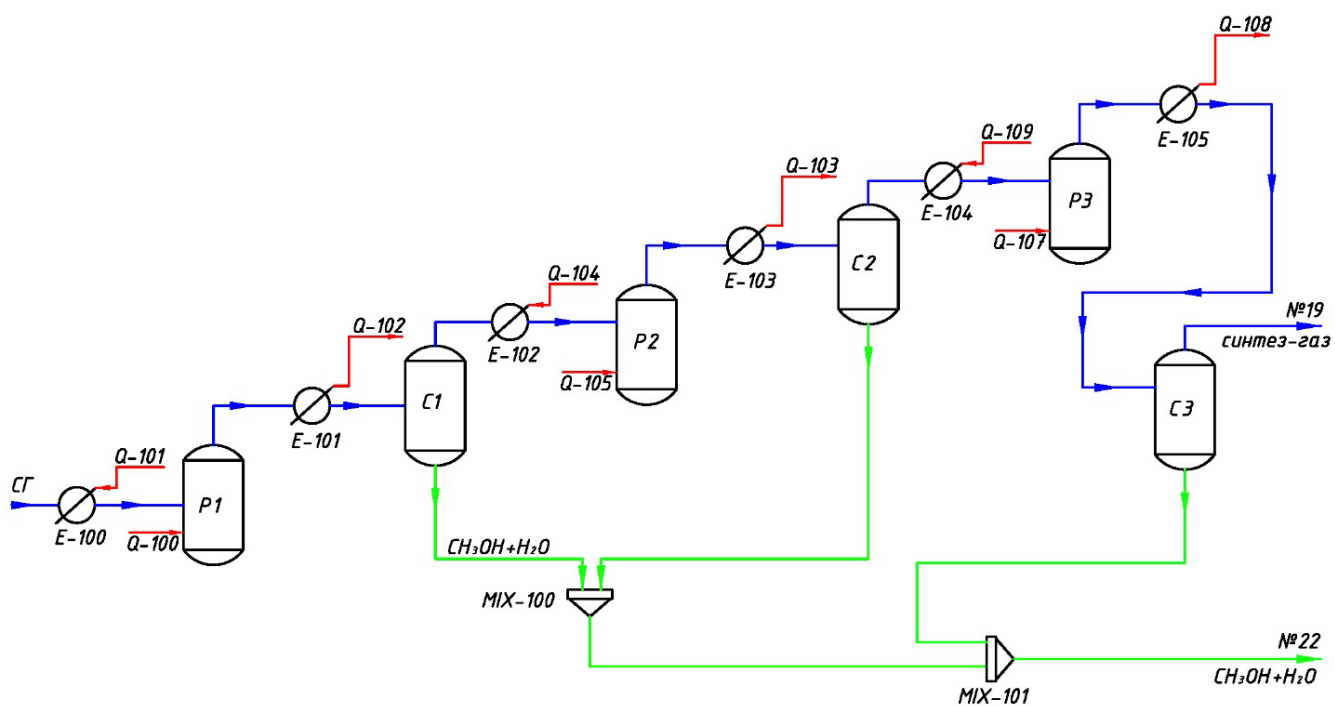
Рисунок 4.5.5 – Цепочка превращения исходного сырья (ОСВ) в бензин

Из 1 кг ОСВ относительной влажностью 3,3% за один проход синтез-газа через слой катализатора образуется 170 г метанола и далее 67 г бензина. Стоит отметить, что масса непрореагировавшего синтез-газа в 2,2 раза больше, чем масса образующегося метанола, что вызывает далее низкий выход бензина. В промышленности для увеличения выхода метанола применяются проточно-циркуляционные схемы, в которых непрореагировавший синтез-газ подается обратно в реактор синтеза метанола [186]. Также существует способ увеличения выхода метанола за счет создания каскада из трех проточных каталитических реакторов синтеза метанола, в которых синтез-газ, непрореагировавший в первом реакторе, поступает во второй, а затем в третий [187]. На каждом этапе происходит отбор метанола-сырца.

4.6 Расчет выхода метанола при создании каскадной схемы реакторов

В данном разделе представлены результаты расчета выхода метанола при создании каскадной схемы из трех реакторов синтеза метанола [187].

Расчет количества получаемого метанола, а также основных показателей процесса синтеза метанола проводился сотрудниками кафедры общей химической технологии в РХТУ им. Менделеева с помощью системы точного моделирования технологических процессов нефтегазопереработки Aspen HYSYS® [188]. Состав синтез-газа, подаваемого в первый реактор, определялся составом модельной смеси, используемой для экспериментальных исследований синтеза метанола (таблица 4.1.1). Для расчета была смоделирована технологическая система, схема которой представлена на рисунке 4.6.1.



CG – синтез-газ, Q-100–Q-109 – тепловые потоки, P1-P3 – реакторы синтеза метанола, C1-C3 – сепараторы, E-100–E-104 – теплообменники, MIX-100, MIX-101 – смесители, поток №19 – выход в атмосферу, поток №22 – выход метанола-сырца

Рисунок 4.6.1 – Технологическая схема для расчета выхода метанола в системе Aspen HYSYS®

Исходный синтез-газ подается в реактор P1. Образовавшаяся после реакций синтеза метанола смесь продуктов подается в сепаратор, где она разделяется на синтез-газ и метанол-сырец. Синтез-газ проходит далее в реактор P2, а метанол-сырец отводится в смеситель. В результате каскада из трех реакторов продуктами реакций являются синтез-газ (поток №19) и метанол-сырец, собранный с трех сепараторов (поток №22).

Для расчета основных параметров синтеза метанола были разработаны математические модели процессов, происходящих в реакторах и сепараторах.

В реакторе синтеза метанола протекают две основные реакции [180]:



Математическое описание процесса в реакторе имеет вид:

$$\begin{cases} \mathbf{A} \cdot \mathbf{N} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{N}_0 \\ \mathbf{S} \cdot \ln \mathbf{N} = \ln \mathbf{K}_p \end{cases} \quad (4.6.3)$$

где \mathbf{A} – атомно-молекулярная матрица реакции (5x3), \mathbf{N} , \mathbf{N}_0 – векторы-столбцы мольных количеств компонентов соответственно в равновесной и исходной смесях, \mathbf{S} – стехиометрическая матрица (2x5); \mathbf{K}_p – вектор констант равновесия.

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 4 & 2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.6.4)$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ -1 & -1 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \\ 3 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.6.5)$$

Индексы 1, 2, ...5 присвоены соответственно H_2O , CO , CH_3OH , CO_2 , H_2 . Система из пяти нелинейных алгебраических уравнений (4.6.3) решалась методом Ньютона [189].

Математическое описание паро-жидкостного сепаратора имеет вид:

$$y_i = \frac{P_o \gamma_i x_i}{P f_i}; \quad (4.6.6)$$

$$k_i = \frac{P_o \gamma_i}{P f_i}; \quad (4.6.7)$$

$$\sum \frac{(k_i - 1) z_i}{(k_i - 1) e + 1} = 0; \quad (4.6.8)$$

$$\sum_i x_i = 1; \quad (4.6.9)$$

$$\sum_i y_i = 1; \quad (4.6.10)$$

где z_i – мольная доля компонента i в брутто составе (жидкость + пар); k_i – коэффициент межфазного равновесия; x_i – мольная доля компонента в жидкой фазе; y_i – мольная доля компонента в паровой фазе; e – доля паровой фазы; P – давление в системе; P_{oi} – давление насыщенных паров компонента; γ_i – коэффициент активности компонента в паровой фазе; f_i – коэффициент фугитивности компонента в жидкой фазе. Коэффициент активности компонента в паровой фазе и коэффициент фугитивности компонента в жидкой фазе рассчитывается по уравнению состояния Редлиха-Квонга-Соаве [190, 191].

Результаты расчета такой технологической схемы представлены в таблице 4.6.1.

Таблица 4.6.1 – Результаты расчета выхода метанола при использовании каскада из трех реакторов

Параметры	Реактор 1	Сепаратор 1			Реактор 2		Сепаратор 2		
	ВХОД	ВХОД	ВЫХОД		ВХОД	ВЫХОД	ВХОД	ВЫХОД	
	синтез-газ	--	газ	жидк.	газ	--	--	газ	жидк.
T	269	269	40	40	260	260	260	40	40
P	54	--	54	54	54	54	54	54	54
$N_{ВХ}, \text{кмоль/ч}$	100	100	67,5	10,54	67,5	51,5	51,5	43,2	8,3
$G_{ВХ}, \text{кг/ч}$	1190	1190	852,4	337,6	852,4	852,4	852,4	587,2	265,2
Состав (моль%):									
H ₂	61,92	51,2	59,17	0,16	59,17	46,4	46,4	55,31	0,15
CO ₂	0,4	0,5	0,55	0,20	0,55	0,7	0,7	0,78	0,28
CO	34,28	29,9	34,5	0,3	34,5	29,7	29,7	35,31	0,31
CH ₃ OH	0	14,06	0,78	99,1	0,78	16,61	16,61	0,79	99
H ₂ O	0	0,01	0	0,1	0	0,02	0,02	0	0,09
N ₂	2,7	3,46	4	0,07	4	5,23	5,23	6,21	0,11
CH ₄	0,7	0,9	1,03	0,05	1,03	1,35	1,35	1,59	0,08
Параметры	Реактор 3	Сепаратор 3			Выход в атмосферу		Поток №25		

						(поток №19)			
	ВХОД	ВЫХОД	ВХОД	ВЫХОД		--	ВЫХОД	--	метанол-сырец
	газ	--	--	газ	жидк.	--	--	--	
T	240	240	240	40	40	--	40	--	40
P	54	54	54	54	54	--	54	--	54
$N_{\text{ВХ}}, \text{кмоль/ч}$	43,2	30,1	30,1	23,3	6,8	--	23,3	--	25,37
$G_{\text{ВХ}}, \text{кг/ч}$	587,2	587,2	587,2	370,1	217,1	--	370,1	--	812,7
Состав (моль%.):						--		--	
H ₂	55,31	38,85	38,85	46,25	0,13	--	46,25	--	0
CO ₂	0,78	1,11	1,11	1,3	0,45	--	1,3	--	0
CO	35,31	28,9	28,9	37,3	0,32	--	37,3	--	0
CH ₃ OH	0,79	22,89	22,89	0,82	98,7	--	0,82	--	99,9
H ₂ O	0	0,01	0,01	0	0,06	--	0	--	0,1
N ₂	6,21	8,90	8,90	11,45	0,21	--	11,45	--	0
CH ₄	1,59	2,30	2,30	2,91	0,15	--	2,91	--	0

Из расчётных данных видно, что масса образующегося метанола на выходе из каждого следующего реактора снижается с 337,6 кг на выходе из реактора P1 до 217,1 кг на выходе из реактора P3. Общее количество метанола, которое удалось произвести из 1190 кг/ч (2245 нм³/ч исходя из плотности данного синтез-газа равной 0,53 кг/нм³) синтез-газа, по расчету составило 812,7 кг. В составе синтез-газа возрастает количество CO₂, что и ожидалось исходя из наличия побочных реакций (4.1.2) и (4.1.3).

Если пересчитать полученный результат выхода метанола после первого реактора на выход из 1 нм³ синтез-газа, то получится значение 161 г. Данная величина отличается от той же величины, полученной в результате экспериментальных исследований синтеза метанола, на 5%.

Исходя из результатов расчета можно составить следующую цепочку переработки 1 кг ОСВ в компоненты жидких моторных топлив с учетом применения каскада из трех реакторов синтеза метанола (рисунок 4.6.2).

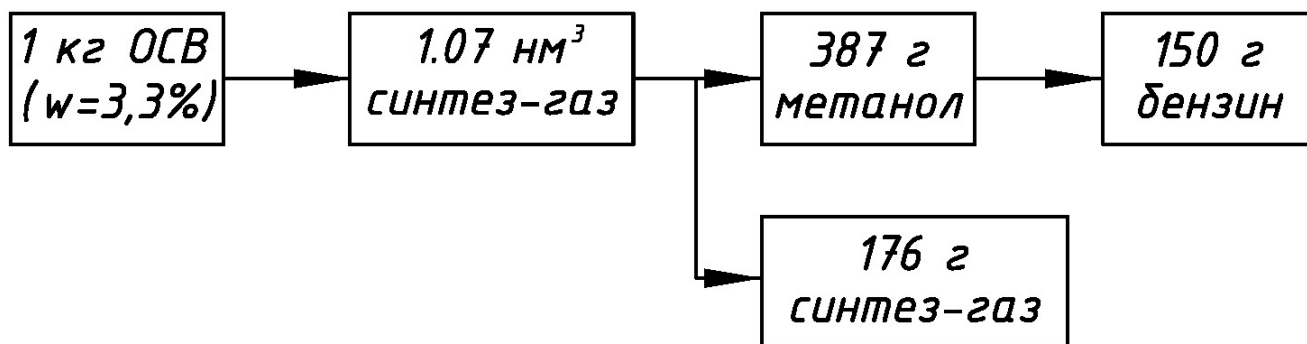


Рисунок 4.6.2 – Цепочка превращения исходного сырья (ОСВ) в бензин при использовании каскада из трех реакторов синтеза метанола

Из данных, представленных на рисунке видно, что увеличение выхода метанола можно достичь технологическими приемами. При этом массу образовавшегося метанола, а, следовательно, и бензина, удастся увеличить в 2,3 раза по сравнению с однопроходной схемой синтеза метанола (рисунок 4.5.5).

Выводы к главе

В результате экспериментальных исследований процесса синтеза метанола был получен продукт, который в исходном виде (метанол-сырец) может быть использован в газовой промышленности, а после снижения содержания воды, муравьиной кислоты и этанола – отнесен к техническим метанолам марки Б. Максимальной конверсии СО при объемной скорости подачи сырья 600 ч^{-1} удалось достичь при температуре в слое катализатора равной 225°C – 43,6%. Для увеличения выхода метанола предлагается использовать каскад из трех реакторов синтеза метанола. Расчеты такой схемы показали, что можно увеличить выход метанола в 2,3 раза по сравнению с однопроходной схемой.

Полученный бензин по основным показателям удовлетворяет требованиям к бензинам экологического класса ЕВРО-5. Для использования полученного бензина в качестве товарного продукта необходимо его доведение до требований к бензину марки АИ-92. С этой целью можно использовать как технологические приемы (незначительная корректировка температуры проведения процесса синтеза), так и постреакционное фракционирование полученного продукта.

5 ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ ПРОЦЕССА ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОСВ

Одним из вариантов использования твердого остатка, полученного в результате пиролиза ОСВ, является захоронение. Отрицательное влияние на окружающую среду оказывают тяжелые металлы и сера, содержащиеся в исходном осадке. В данной главе рассмотрено поведение тяжелых металлов и серы при термохимической переработке ОСВ, состоящей из пиролиза исходного сырья и последующего крекинга летучих продуктов.

5.1 Поведение тяжелых металлов при пиролизе ОСВ

После пиролиза остается 37% от массы исходного ОСВ. Из-за низкой теплоты сгорания и высокой зольности твердый остаток не находит энергетического применения. Поэтому одним из вариантов его утилизации является захоронение. В исходном ОСВ содержатся тяжелые металлы (таблица 3.1.3), представляющие опасность с экологической точки зрения. В связи с этим целесообразно рассмотреть, как ведут себя тяжелые металлы в процессе пиролиза ОСВ до температуры 800°C.

В России Министерство природных ресурсов и экологии контролирует валовое содержание девяти тяжелых металлов в почве – V, Mn, Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, Co, Cr. Для V, Mn, Pb установлены предельно-допустимые концентрации (ПДК), для Cd, Cu, Ni, Zn – ориентировочно-допустимые концентрации (ОДК), для Co, Cr нормативов нет, поэтому степень загрязнения почвы оценивается, как четырехкратное превышение фонового значения [192]. В рамках данной работы проводились исследования валового содержания семи металлов (кроме Cr и V) в составе ОСВ до и после пиролиза.

ГОСТ 17.4.1.02 – 83 «Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения» делит металлы по классам опасности для состояния почвы. К самому опасному классу (первому) относят кадмий, свинец, цинк; ко второму классу относится кобальт, никель и медь; к третьему – марганец.

В данной работе был проведен ряд исследований, направленных на определение валового содержания, растворимости в дистиллированной воде и

кислотном растворе тяжелых металлов, содержащихся в исходном ОСВ и твердом остатке от пиролиза, а также рассчитан класс опасности исходного ОСВ и твердого остатка от пиролиза по содержанию в нем тяжелых металлов.

5.1.1 Определение валового содержания тяжелых металлов в составе исходного ОСВ и твердого остатка от пиролиза

Для исследования поведения тяжелых металлов (ТМ) во время пиролиза были отобраны одна проба исходного ОСВ и две пробы твердого остатка от пиролиза ОСВ. Первая проба твердого остатка соответствовала температуре пиролиза 250°С и потере массы исходного ОСВ 0,23, вторая проба – температуре пиролиза 800°С и потере массы 0,63. Пробы отдавались на анализ в Испытательный центр контроля качества воды, почв, осадков при МУП «Водоканал» г. Подольск, где с помощью «Методики измерений массовых долей металлов в осадках сточных вод, донных отложениях, образцах растительного происхождения спектральными методами ПНД Ф 16.2.2:2.3.71-2011» определялось валовое содержание тяжелых металлов в составе проб. Результаты анализов представлены в таблице 5.1.1.

Для определения поведения ТМ при пиролизе целесообразно сопоставить экспериментальные данные по их содержанию в твердом остатке и по результатам расчета, выполненном в предположении, что металлы не испаряются из ОСВ при его нагреве (рисунок 5.1.1). Содержание ТМ в твердом остатке (m_{Me} , мг/кг) при двух температурах пиролиза 250°С и 800°С рассчитывалось по формуле:

$$m_{Me} = \frac{m_{Me_{исх.}}}{\left(1 - \frac{\Delta m}{100}\right)} \quad (5.1.1)$$

где $m_{Me_{исх.}}$ – содержание металла в исходных ОСВ ($\Delta m = 0$), мг/кг; Δm – потеря массы при выбранных температурах пиролиза, %.

Таблица 5.1.1 – Содержание тяжелых металлов в исходном ОСВ и твердом остатке после пиролиза при двух температурах 250 и 800°С

Me	Результат и погрешность, мг/кг						ПДК, ОДК, фоновые значения		
	Исх. ОСВ*	±Δ**	250°С	±Δ**	800°С	±Δ**	ПДК [154], мг/кг	ОДК [155], мг/кг	Фоновое значение [156], мг/кг
Cu	160,00	40,00	200,00	51,00	380,00	95,00	--	33-132	--
Mn	120,00	29,00	140,00	36,00	310,00	77,50	1500,00	--	--
Cd	0,64	0,29	0,78	0,36	<0,5	-	--	0,5-2	--
Co	1,70	0,70	2,60	1,10	5,55	2,33	--	--	3-15
Ni	28,10	9,60	36,00	12,00	94,50	24,57	--	20-80	--
Pb	16,20	5,80	22,20	8,00	46,00	16,56	32,00	--	--
Zn	890,00	230,00	1200,00	300,00	1950,00	507,00	--	35-220	--

* данные взяты из таблицы 3.1.3

**±Δ – погрешность метода. Определяется согласно методу проведения анализов [157].

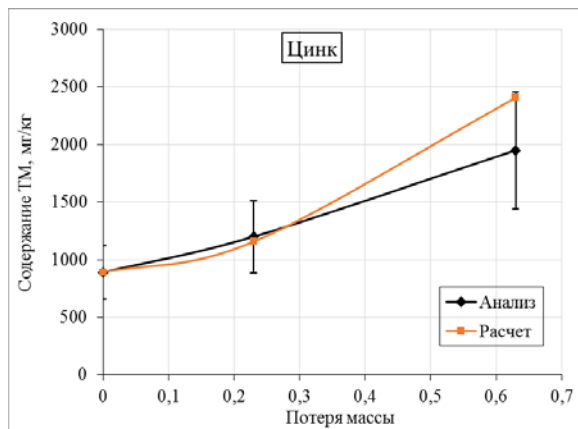
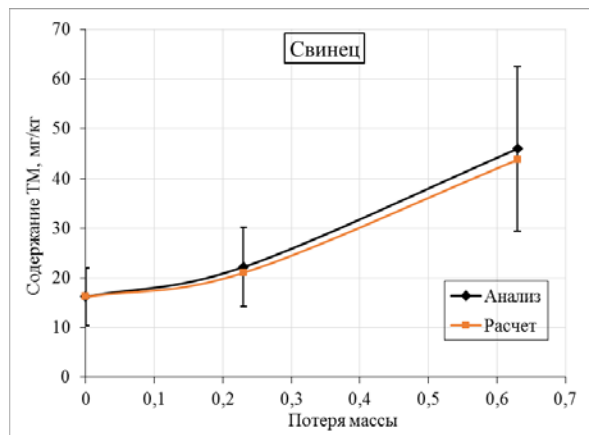
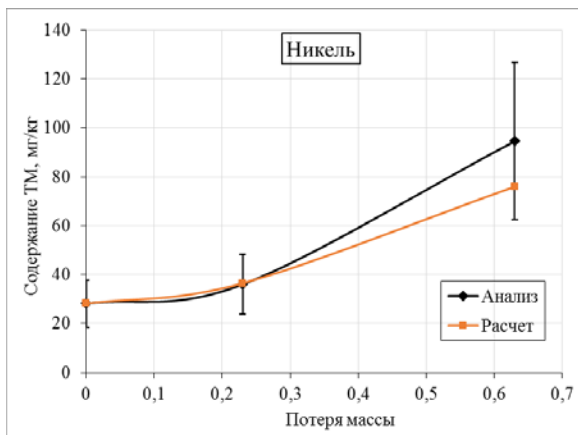
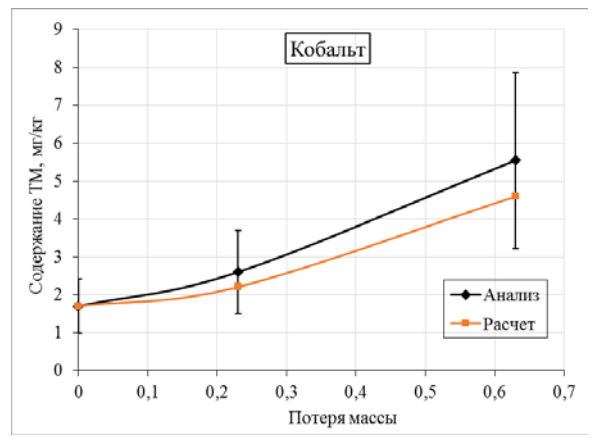
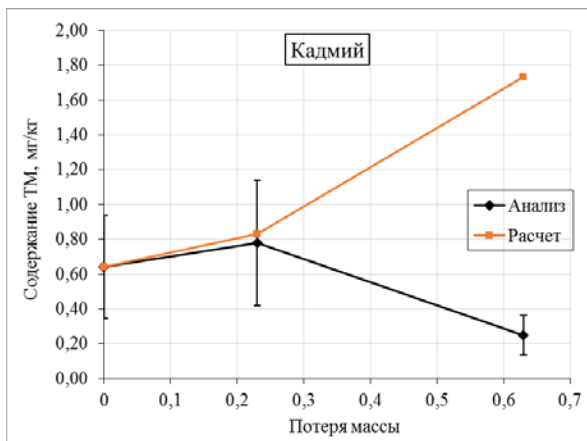
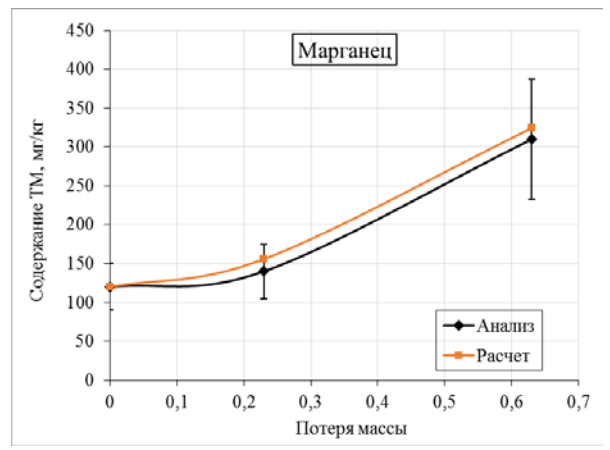
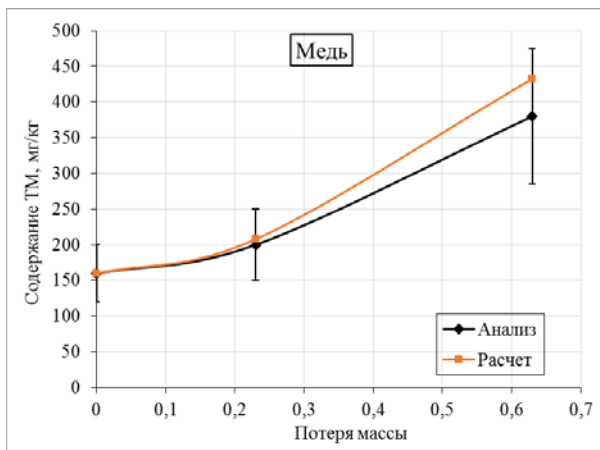


Рисунок 5.1.1 – Изменение содержания тяжелых металлов в ОСВ в зависимости от потери массы при пиролизе

Для потери массы 0,23, соответствующей температуре пиролиза 250°C, расчетные и фактические значения содержания ТМ в твердом остатке совпадают в пределах погрешности метода проведения исследования, из чего можно сделать вывод, что металлы остаются в твердом остатке при такой температуре пиролиза.

Для потери массы 0,63 (температура пиролиза 800°C) расчетные значения содержания меди, марганца, кобальта, никеля, свинца в твердом остатке совпадают с фактическими значениями в пределах погрешности. Расчетное содержание цинка в находится на границе погрешности экспериментального значения, что говорит о его возможном частичном испарении при пиролизе. Количество кадмия в составе твердого остатка пиролиза ОСВ было определено, как «менее 0,5 мг/кг» (таблица 5.1.1). Большая точность не может быть достигнута согласно методу проведения исследования [157]. Поэтому для построения зависимости изменения содержания кадмия в ОСВ от потери массы для значения 0,63 было выбрано среднее содержание, равное 0,25 мг/кг. Из представленных на рисунке данных видно, что фактическое содержание кадмия в твердом остатке от пиролиза при температуре 800°C значительно меньше расчетного. Из чего можно сделать вывод, что кадмий испаряется при нагреве или выносится пиролизными газами. Температуры плавления и кипения исследуемых тяжелых металлов представлены в таблице 5.1.2.

Таблица 5.1.2 – Температура плавления и кипения тяжелых металлов [193]

Металл	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Металл	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C
Cu	1083	2595	Ni	1452	2000
Mn	1244	2097	Pb	327	1737
Cd	321	767	Zn	419,5	906
Co	1493	3100			

Из данных, представленных в таблице, следует, что к легкоплавким металлам относятся кадмий, свинец и цинк. В тоже время температура кипения для цинка и свинца выше, чем температура пиролиза, использовавшаяся в экспериментах. Свинец, температура кипения которого намного превышает температуру пиролиза,

согласно результатам анализа, полностью остался в твердом остатке от пиролиза. Температура плавления цинка меньше, а температура его кипения выше, чем температуры пиролиза. Расположение расчетного значения содержания цинка на границе погрешности экспериментального значения может свидетельствовать о том, что процесс его испарения не достаточно интенсивен и основная доля цинка остается в твердом остатке. Температуры плавления и кипения для кадмия ниже 800°C, что приводит к испарению из ОСВ значительной части этого металла в процессе пиролиза. Результаты работы [95] также подтверждают факт выхода кадмия при пиролизе ОСВ, причем температура начала его испарения ниже 600°C.

Таким образом, при пиролизе ОСВ до температуры 800°C в составе твердого остатка остаются все тяжелые металлы, кроме кадмия.

5.1.2 Определение класса опасности твердого остатка от пиролиза по содержанию тяжёлых металлов

Класс опасности отходов устанавливается по степени их возможного вредного воздействия на окружающую природную среду. Всего существует 5 классов опасности, в которых первый класс – это чрезвычайно опасные отходы, при их внесении в землю экологическая система нарушается необратимо. Пятый класс – практически не опасные отходы, экологическая система при их внесении в почву практически не страдает. Расчет класса опасности проводился согласно методике, описанной в [194].

Класс опасности отхода характеризуется показателем степени опасности отхода для окружающей среды (ОС). Значение показателя степени опасности отхода K рассчитывается по следующей формуле:

$$K = K_1 + K_2 + \dots + K_n, \quad (5.1.1)$$

где K_1, K_2, \dots, K_n – показатели степени опасности отдельных компонентов отхода для ОС (в нашем случае $n=8$).

Показатель степени опасности компонента отхода для ОС K_i рассчитывается по формуле:

$$K_i = \frac{C_i}{W_i}, \quad (5.1.2)$$

где C_i – концентрация i -го компонента в отходе, мг/кг; W_i – коэффициент степени опасности i -го компонента в отходе, мг/кг. Значение C_i было получено в результате анализов на содержание тяжелых металлов в исходных ОСВ и ОСВ после пиролиза (таблица 5.1.1). Величина W_i для исследуемых металлов является табличной [194]. Показатели степени опасности компонента отхода и отхода в целом для ОС представлены в таблице 5.1.3.

Таблица 5.1.3 – Коэффициент степени опасности i -го компонента в отходе W_i , показатели степени опасности компонента отхода K_i и отхода в целом K

Металл	W_i , мг/кг	Исходные ОСВ		ОСВ после пиролиза до 250°C (потеря массы – 0,23)		ОСВ после пиролиза до 800°C (потеря массы – 0,63)	
		K_i	K	K_i	K	K_i	K
Медь	358,90	0,45	3,80	0,56	4,97	1,06	8,54
Марганец	537,00	0,22		0,26		0,58	
Кадмий	26,90	0,02		0,03		0,02*	
Кобальт**	--	--		--		--	
Никель	128,80	0,22		0,28		0,73	
Свинец	33,10	0,49		0,67		1,39	
Цинк	463,40	1,92		2,59		4,21	

*для расчета принималось, что $C_{Cd} = 0.5$ мг/кг

**данные W_i для кобальта в литературных источниках отсутствуют

С увеличением потери массы возрастает показатель степени опасности как компонента отхода, так и отхода в целом. Для отнесения отхода к пятому классу опасности необходимо, чтобы значение показателя степени опасности отхода было менее 10 (рисунок 5.1.3) [194].

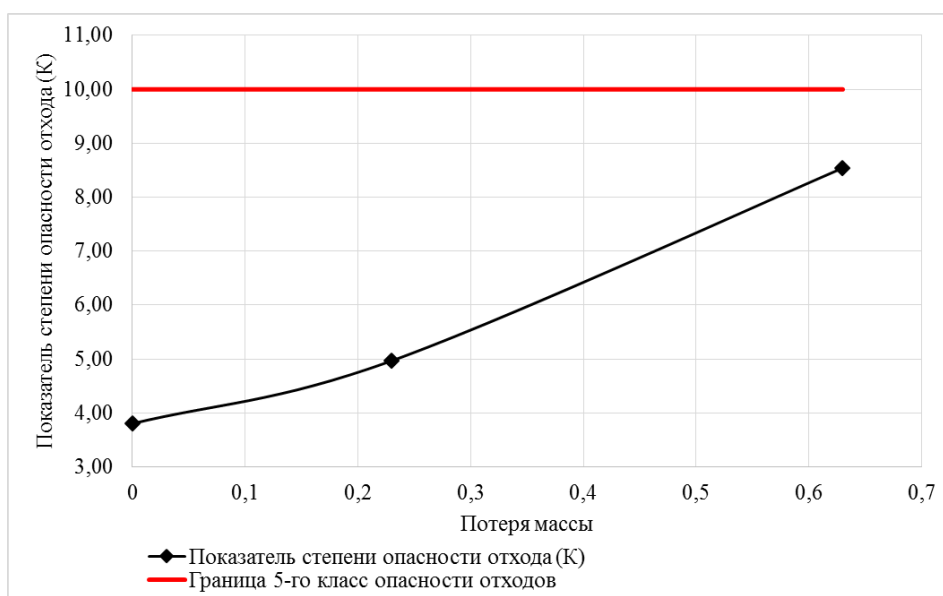


Рисунок 5.1.3 – Зависимость показателя степени опасности отхода от потери массы при пиролизе ОСВ

Даже при максимальной потере массы, соответствующей температуре пиролиза 800°C, твердый остаток представляет собой отход пятого класса опасности.

5.1.3 Определение растворимости тяжелых металлов в водной и кислотной среде

При захоронении отходы чаще всего лежат на открытом воздухе, поэтому все атмосферные осадки проходят сквозь них. Таким образом, часть тяжелых металлов, находящихся в составе отхода, может попасть в грунтовые воды. В рамках данной работы проводились исследования растворимости тяжелых металлов в нейтральной и кислой среде. Часть металлов, которые не растворяются в нейтральной среде, могут раствориться в кислотной. Кислотность среды определялась тем фактом, что атмосферные осадки имеют уровень $pH < 5,65$ [195].

Для проведения исследования были взяты пробы осадка в исходном виде и после пиролиза до 800°C массой по $15 \pm 0,15$ г. Из них были приготовлены водная вытяжка по ГОСТ 27753.2-88 «Грунты тепличные. Метод приготовления водной вытяжки» и кислотная вытяжка согласно [196], pH кислотной вытяжки составил 3,5 [197]. В вытяжках определялось содержание тяжелых металлов атомно-

абсорбционным методом в Испытательном центре контроля качества воды, почв, осадков при МУП «Водоканал» г. Подольск. Результаты исследований представлены в таблице 5.1.4.

Таблица 5.1.4 – Растворимость ТМ в водной и кислотной среде

Вид ОСВ	Металл	Валовое содержание*, мг/кг	Концентрация, мг/л	
			в кислотной вытяжке	в водной вытяжке
Исходный ОСВ	Cu	160,00	0,52	0,255
	Mn	120,00	0,0018	0,145
	Cd	0,64	--	0,0001
	Co	1,70	--	0,0275
	Ni	28,10	--	0,445
	Pb	16,20	--	0,013
	Zn	890,00	0,94	0,27
ОСВ после пиролиза до 800°С	Cu	370,00	0,03	0,008
	Mn	330,00	0,0048	0,00165
	Cd	<0,5	--	0
	Co	5,00	--	0,0008
	Ni	69,00	--	0,0042
	Pb	44,00	--	0,0023
	Zn	2000,00	0,011	0,00735

*данные взяты из таблицы 3.1.3

Растворимость ТМ, содержащихся в исходном ОСВ, в нейтральной среде (водная вытяжка) по всем исследуемым металлам выше, чем растворимость ТМ, содержащихся в твердом остатке от пиролиза. Превышение растворимости для самых опасных из исследуемых металлов – Zn и Pb – составляет соответственно 37 и 7 раз. Кадмий также относится к металлам первой группы опасности, но, так как он улетучивается в процессе пиролиза (раздел 5.1.1), и в составе твёрдого остатка он обнаружен не был, то оценить его растворимость невозможно. Максимальное превышение растворимости наблюдается для Ni (в 106 раз) и для Mn (в 88 раз). Для Cu и Co превышение составляет более чем в 30 раз.

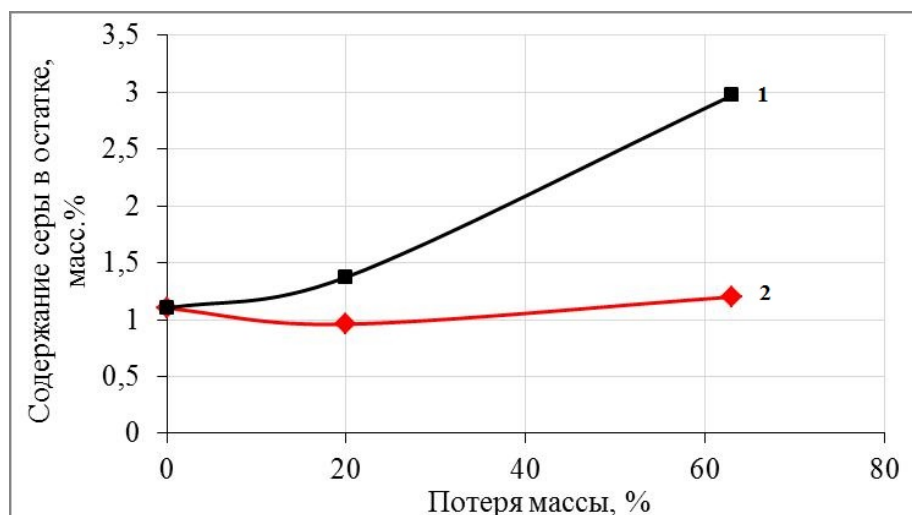
Для исследования растворимости ТМ в кислотной среде были выбраны представители тяжелых металлов из разных классов опасности, имеющих

максимальную концентрацию, а именно: цинк (первый класс опасности), медь (второй класс опасности), марганец (третий класс опасности). Растворимость Zn и Cu, содержащихся в исходных ОСВ, в кислотной среде выше, чем в ОСВ после пиролиза, соответственно в 85 и 17 раз. При этом, кислая среда является наиболее вероятной в реальных условиях захоронения, учитывая кислотность атмосферных осадков. Растворимость Mn в кислой среде ниже для исходных ОСВ в 2,7 раза. Но марганец относится только к третьему классу опасности.

Таким образом, твердый остаток ОСВ после пиролиза до 800°C является более пригодным для захоронения, чем исходный ОСВ, так как обладает меньшей растворимостью тяжелых металлов в нейтральной и кислотной средах и представляет собой отход с меньшей степенью угрозы для окружающей среды.

5.2 Поведение серы при пиролизе ОСВ

В составе исходных ОСВ содержится 0,84% серы (на сухое состояние, таблица 3.1.1). Количество серы в твердом остатке от пиролиза в случае, если бы при нагреве вся сера оставалась внутри остатка (линия 1), рассчитанное по формуле (5.1.1), и экспериментальное значение, соответствующее содержанию серы по результатам CHNS-анализа (линия 2), для потерь массы 23% и 63%, соответствующих температурам пиролиза 250 и 800°C, представлены на рисунке 5.2.1.



1 – вся сера остается в твердом остатке пиролиза, 2 – фактическое содержание серы в твердом остатке

Рисунок 5.2.1 – Выход серы при пиролизе ОСВ

Из данных, представленных на рисунке 5.2.1, видно, что кривая, описывающая изменение фактического содержания серы, отличается от аналогичной кривой рассчитанной в предположении, что сера остается внутри твердого остатка от пиролиза. Это отличие означает, что при пиролизической переработке ОСВ сера из него уходит. В твердом остатке при пиролизе до температуры 800°C остается только 21,4% серы, содержащейся в исходном осадке. Сера при пиролизе может выходить в виде соединений типа H_2S , SO_x , а также в составе пиролизной жидкости [198].

Исходя из того, что 78,6% серы, содержащейся в исходных ОСВ, при пиролизе переходит в газовую и паровую фракцию, стоит рассмотреть, является ли наполнитель зоны крекинга фильтром, улавливающим серу.

5.2.1 Осаждение серы на поверхности древесного угля

Для исследования осаждения серы на древесном угле при термическом крекинге реактор крекинга по длине был условно разделен на 7 сечений (рисунок 2.3.1), из которых брались пробы на анализ содержания в них серы. Полученное таким образом распределение серы по длине реактора крекинга представлено на рисунке 5.2.2.

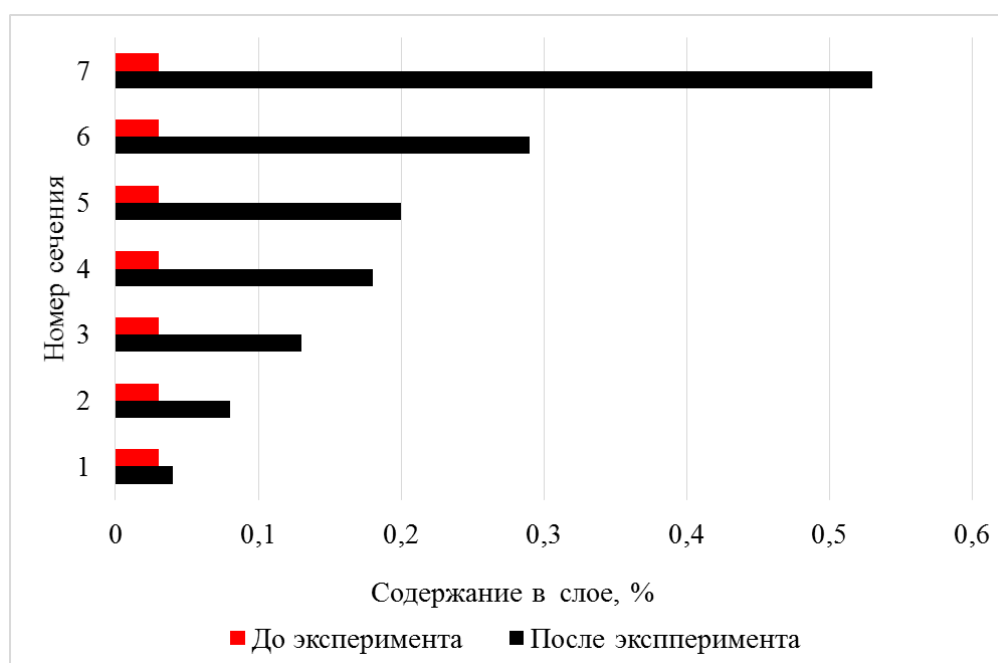


Рисунок 5.2.2 – Распределение содержания серы по длине реактора крекинга

Из данных, представленных на рисунке видно, что содержание серы в пробах убывает по мере продвижения ко дну реактора крекинга. Так, в седьмом слое содержание серы составляло 0,53%, а в первом – 0,04%. Отметим, что в древесном угле до начала экспериментов содержание серы составляло 0,03%. Сера на поверхности древесного угля может осаждаться в результате реакции разложения H_2S на водород и серу, протекающей при температурах от 850 до 1600°C [198]. Распределение серы между продуктами пиролиза ОСВ с термическим крекингом на древесном угле представлено в таблице 5.2.1.

Таблица 5.2.1 – Распределение серы между продуктами пиролитической переработки ОСВ с термическим крекингом на древесном угле

Твердый остаток, масс.%	Газ, масс.%		Древесный уголь, масс.%
	H_2S	другой*	
21,4	14	13,8	50,8

*определялось исходя из материального баланса

На древесном угле осело 50,8% всей серы, содержащейся в исходном ОСВ. Результаты хроматографического анализа газовой фракции после термического крекинга показали наличие сероводорода в ее составе – 0,08% (таблица 3.3.1). Таким образом, в сероводород, который не успел разложиться при термическом крекинге, перешло 14% от массы исходной серы. Еще 13,8% могло быть унесено в составе других газов, например, SO_x , концентрация которых не определялась в данной работе.

5.2.2 Осаждение серы на поверхности керамики

Образцы углеродной пленки, взятые с поверхности керамики, по результатам CHNS-анализа содержат 0,66% серы. Распределение серы между продуктами пиролиза ОСВ с термическим крекингом на керамике представлено в таблице 5.2.2.

Таблица 5.2.2 – Распределение серы между продуктами пиролитической переработки ОСВ с термическим крекингом на керамике

Твердый остаток, масс.%	Газ + пиролизная жидкость*, масс.%	Керамика, масс.%
21,6	73,5	4,9

*определялось исходя из материального баланса

Таким образом, на керамике осело только 4,9% от серы, содержащейся в исходном ОСВ. Большая часть серы – 73,5% – содержится в газе и пиролизной жидкости.

5.2.3 Сравнение результатов использования наполнителей реактора крекинга для осаждения серы

На рисунке 5.2.3 представлено распределение серы, которая вышла из ОСВ в результате пиролиза до 800°C, между летучими продуктами пиролиза и наполнителем реактора крекинга.

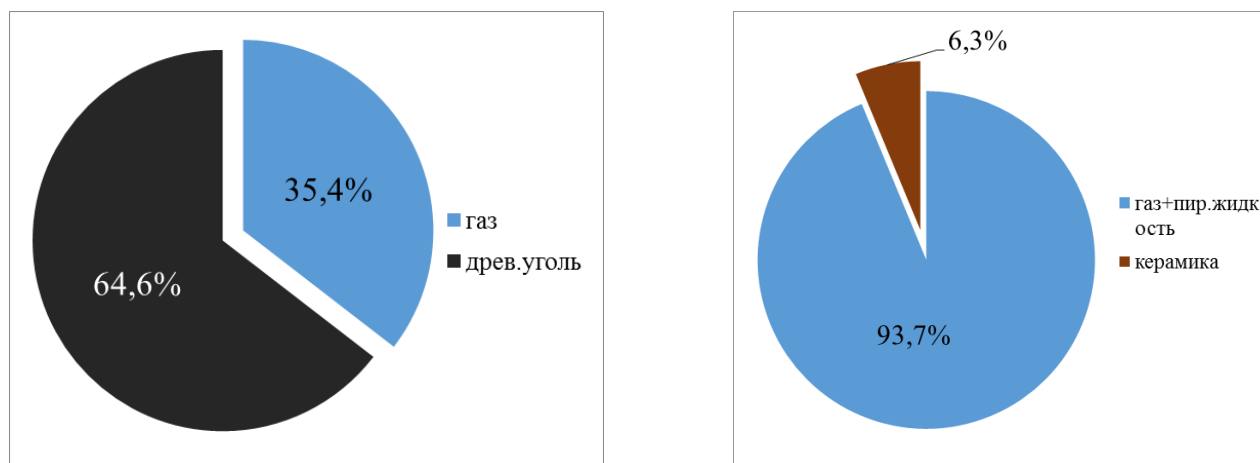


Рисунок 5.2.3 – Распределение серы, которая вышла из ОСВ в результате пиролиза до 800°C при использовании различных наполнителей реактора крекинга

Как видно из рисунка 5.2.3 на древесном угле осело в 10 раз больше серы, чем на керамике, в результате чего газообразные продукты, полученные при использовании древесного угля в качестве наполнителя реактора крекинга, содержат существенно меньше сернистых соединений.

5.2.4 Определение класса опасности твердого остатка от пиролиза ОСВ по содержанию серы

Согласно Письму Министерства охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации от 27 декабря 1993 года N 04-25/61-5678 о порядке определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами, сера относится к тем химическим элементам, которые могут нанести ущерб окружающей среде при ее внесении в почву. Данные по ПДК серы и концентрациям серы, полученным в результате исследования ОСВ в исходном виде и после пиролиза, представлены в таблице 5.2.3.

Таблица 5.2.3 – ПДК по сере и содержание серы в ОСВ

Вид ОСВ	Потеря массы, %	ПДК, мг/кг [194]	Содержание в ОСВ (на сухое состояние), мг/кг	Превышение ПДК
Исходные ОСВ	-	160	8400	52,5
Твердый остаток ОСВ после пиролиза при 800°C	63		5000	31,3

Превышение ПДК для исходного ОСВ и твердого остатка ОСВ после пиролиза составляет 51,5 и 31,3 раз, соответственно. В связи с этим необходимо определить класс опасности, к которому относятся эти материалы по содержанию серы.

Методика определения класса опасности по содержанию серы аналогична методике определения класса опасности по содержанию тяжелых металлов (раздел 5.1.2). Коэффициент степени опасности W_i для серы равен 19 855,11 мг/кг. Результаты расчета показателя степени опасности K по содержанию серы для ОСВ при различных значениях массовых потерь в процессе пиролиза приведены на рисунке 5.2.3.

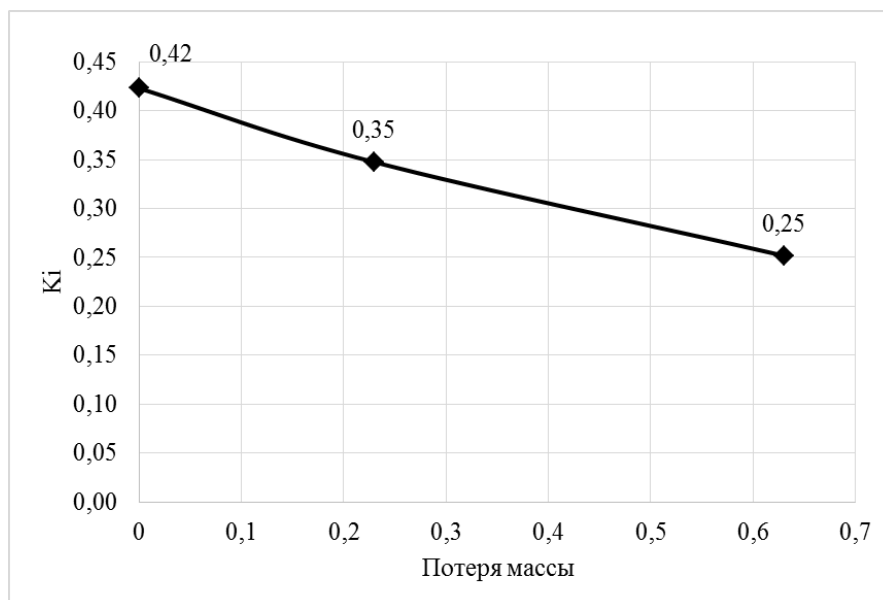


Рисунок 5.2.3 – Изменение показателя степени опасности K по содержанию серы для ОСВ в зависимости от потери массы при пиролизе

Для расчета использовались экспериментальные данные по содержанию серы в исходном ОСВ, ОСВ после пиролиза до 250°C (потеря массы – 0,23) и до 800°C (потеря массы – 0,63). Показатель степени опасности отхода по содержанию серы падает с увеличением температуры пиролиза, так как при термической переработке сера выходит в составе летучих продуктов. Максимальный показатель степени опасности отхода K по содержанию серы наблюдается у исходных ОСВ – 0,41, минимальный – у ОСВ после пиролиза до 800°C – 0,25. Верхняя граница показателя степени опасности отхода, при котором его относят к пятому классу равна 10 [194]. Как видно из рисунка 5.2.3, значения, полученные при расчете, оказались на два порядка меньше.

Таким образом, исходные ОСВ и ОСВ после пиролиза даже при значительном превышении ПДК по содержанию серы относятся к практически неопасным отходам (пятый класс опасности), которые имеют очень низкую степень вредного воздействия на ОС.

Выводы по главе 5

В результате проведенных исследований было показано, что в твердом остатке от пиролиза остаются все тяжелые металлы кроме кадмия. Чтобы снизить

количество улетающего кадмия из ОСВ при пиролизе следует уменьшить температуру процесса пиролиза до 500°C, что приведет к незначительному уменьшению удельного объемного выхода газа. Тяжелые металлы в составе исходного ОСВ обладают большей растворимостью в нейтральной и кислотной среде, чем в составе твердого остатка от пиролиза. В связи с этим твердый остаток от пиролиза ОСВ наносит меньший вред окружающей среде при его захоронении, чем исходный ОСВ.

Использование древесного угля в реакторе крекинга позволяет частично очистить пиролизный газ от серы – 65% всей уходящей из ОСВ серы при пиролизе оседают на нем.

По содержанию серы и тяжелых металлов исходный ОСВ и ОСВ после пиролиза до 800°C представляют собой отход пятого класса опасности с очень низкой степенью вредного воздействия на окружающую среду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итогом проведенных в настоящей диссертационной работе исследований являются следующие результаты:

1. На основе анализа современных методов переработки таких видов отходов жизнедеятельности, как осадок сточных вод и куриный помет, в качестве наиболее перспективного выбран пиролиз исходного сырья с последующим термическим крекингом образующихся летучих продуктов на древесном угле и керамике.

2. Получены экспериментальные данные по влиянию типа наполнителя (древесный уголь, керамика) зоны термического крекинга на состав, объемный выход и теплоту сгорания образующихся газовых смесей. Экспериментально продемонстрирована возможность полной конверсии органической составляющей ОСВ и куриного помета в синтез-газа с содержанием монооксида углерода и водорода более 95 об.%.

3. Экспериментально показана возможность производства бензина, по основным характеристикам, удовлетворяющего стандарту Евро-5, из синтез-газа, полученного путем термического крекинга летучих продуктов пиролиза ОСВ на древесном угле.

4. На основе результатов расчета продемонстрирована возможность увеличения удельного выхода метанола при использовании каскадной схемы из трех последовательных реакторов синтеза метанола.

5. Получены данные по влиянию режимных параметров процесса пиролиза ОСВ на содержание тяжелых металлов в твердом остатке.

6. Показано, что образующийся в результате пиролитической переработки ОСВ твердый остаток представляет меньшую опасность для окружающей среды в случае его захоронения, чем исходный ОСВ.

7. Экспериментально показано, что использование древесного угля в качестве наполнителя реактора крекинга позволяет существенно уменьшить количество серосодержащих газов в получаемом синтез-газе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Basu, P. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Second Edition). Practical Design and Theory / P. Basu. // Dalhousie University and Greenfield Research Incorporated. — Academic Press, 2013. — 552 p.
2. Бернадинер, И.М. Перспективная технология высокотемпературного обезвреживания осадков сточных вод / И.М. Бернадинер, П.В. Хорева // Вестник ПНИПУ. Урбанистика. – 2013. – № 4. – С. 85-96.
3. Агеечкин, А. Куриный помет: большая проблема или хороший бизнес? [Электронный ресурс] / А. Агеечкин, О. Титов, В. Лысенко – Электронный журнал «Агарное обозрение». – 2008. Режим доступа: <http://webpticeprom.ru/ru/articles-processing-waste.html>
4. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council // Official Journal of the European Union. – 2008. – Vol. 312. – P. 3-30.
5. Council Directive 1999/31/EC of the European parliament and of the council of 26 April 1999 on the landfilling of waste // Official Journal of the European Communities. – 1999. – Vol.82. – P. 1–19.
6. Беляева, С.Д. Новые национальные стандарты по использованию и размещению осадков сточных вод / С.Д. Беляева, Е.В. Короткова // Водоснабжение и санитарная техника. – 2013. – № 4. – С. 5-9.
7. Воронов, Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод / Ю.В. Воронов, С.В. Яковлев. –М.: Изд. Ассоциации строительных вузов, 2006. – 704 с.
8. Евилевич, А.З. Осадки сточных вод. Удаление, обработка, использование / А.З. Евилевич. – М.: Стройиздат, 1965. – 324 с.
9. Ласков, Ю.М. Примеры расчетов канализационных сооружений: учебное пособие для вузов / Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронов, В.И. Калицун. – М.: Альянс, 2008. – 255 с.
10. Яковлев, С.В. Канализация. Учебник для вузов. / С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, А.И. Жуков, С.К. Колобанов. – М.: Стройиздат, 1975. – 632 с.
11. Соколов, М.П. Очистка сточных вод: учебное пособие для студентов / М.П. Соколов. – Набережные Челны: КамПИ, 2005. – 213 с.

12. Sikarwar, V.S. An overview of advances in biomass gasification [Электронный ресурс] / V.S. Sikarwar, M. Zhao, P. Clough, J. Yao, X. Zhong, M.Z. Memon, N. Shah, E.J. Anthony, P.S. Fennell – Energy & Environmental Science. – 2016. – Vol. 10. – Режим доступа <https://dspace.lib.cranfield.ac.uk>
13. Yu, M.M. Co-gasification of biosolids with biomass: thermogravimetric analysis and pilot scale study in a bubbling fluidized bed reactor / M.M. Yu, M.S. Masnadi, J.R. Grace, X.T. Bi, C.J. Lim, Y. Li // Bioresour. Technol. – 2015. – Vol. 175. – P. 51–58.
14. Xu, C. Interaction and kinetic analysis for coal and biomass co-gasification by TG–FTIR/ C. Xu, S. Hu, J. Xiang, L. Zhang, L. Sun, C. Shuai, Q. Chen, L. He, E.M. Edreis // Bioresour. Technol. – 2014. – Vol. 154. – P. 313–321.
15. Cano, R. Energy feasibility study of sludge pretreatments: a review / R. Cano, S.I. Pérez-Elvira, F. Fdz-Polanco // Appl. Energy. – 2015. – Vol. 149. – P. 176–185.
16. Syed-Hassan, Syed Shatir A. Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations / A. Syed Shatir Syed-Hassan, Yi Wanga, Song Hua, Sheng Sua, Jun Xiang // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – Vol. 80. – P. 888–913.
17. Лыков, А.В. Теория сушки / А.В. Лыко. – М.: Энергия, 1968. – 472 с.
18. Казанский, М.Ф. Анализ формы связи и состояния влаги, поглощенной дисперсным телом, с помощью кинетических кривых сушки / М.Ф. Казанский // ДАН СССР. – 1960. – Т. 130. – №5. – С.1059-1062.
19. Еналеев, Р. Ш. Испарение влаги при пиролизе целлюлозных материалов / Р. Ш. Еналеев, Ф. М. Гимранов, А. В. Каргин, Р. З. Хайруллин, Ю. С. Чистов // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18. – №12. – С. 74-77.
20. Лобовиков, А.О. Эколого-экономическая эффективность использования наилучших доступных технологий утилизации осадков сточных вод [Электронный ресурс] / А.О. Лобовиков, Ю.В. Завизион – Электронный журнал «Управление экономическими системами». – 2013. – Режим доступа: <http://uecs.ru/uecs50-502013/item/1996-2013-02-25-08-09-25>.

21. Chan, W.P. Comprehensive characterisation of sewage sludge for thermochemical conversion processes – based on Singapore survey / W.P. Chan, J.-Y. Wang // Waste Manag. – 2016. – Vol. 54. – P. 131–142.
22. Пахненко, Е.П. Осадки сточных вод и другие нетрадиционные органические удобрения / Е.П. Пахненко. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 311 с.
23. Лавренов, В.А. Двухстадийная пиролизическая конверсия различных видов биомассы в синтез-газ / В.А. Лавренов, О.М. Ларина, В.А. Синельщиков, Г.А. Сычев // ТВТ. – 2016. – Т. 54. – № 6. – С. 950–956.
24. Типы загрязняющих веществ в сточных водах и методы очистки [Электронный ресурс] / Группа компаний «Транснациональный экологический проект». – Режим доступа: <http://enviropark.ru/course/view.php?id=78>
25. ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. – М.: Госстандарт, 2001. – 20 с.
26. Никифорова, Л.О. Влияние тяжелых металлов на процессы биохимического окисления органических веществ / Л.О. Никифорова, Л.М. Белопольский. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. – 78 с.
27. Черчинцев, В.Д. Анализ существующих способов удаления тяжелых металлов из сточных вод предприятий южного Урала / В.Д. Черчинцев, А.А. Серова // Теория и технология металлургического производства. – 2013. – №1. – С. 57-59.
28. Штриплинг, Л.О. Основы очистки сточных вод и переработки твердых отходов: учебное пособие / Л.О. Штриплинг, Ф.П. Туренко. – Омск: Изд. ОмГТУ, 2005. – 193 с.
29. Хенце, М. Очистка сточных вод / М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Янсен, Э. Арван. – М.: Мир, 2009. – 480 с.
30. Возная, Н.Ф. Химия воды и микробиология: учебное пособие для вузов / Н.Ф. Возная – М.: Высшая школа, 1979. – 340 с.
31. Da Rocha, M.C.V. Quantification of viable helminth eggs in samples of sewage sludge / M.C.V. da Rocha, M. Eboly Bares, M.C. Borba Braga // Water Research. – 2016. – № 103. – P. 245-255.

32. Аликбаева, Л.А. Токсичность и опасность отходов очистных сооружений урбанизированных территорий / Л.А. Аликбаева, Г.И. Сидорин и др. // Казанский медицинский журнал. – 2009. – Т. 90. – № 4. – С. 509-513.
33. Зинина, О.Т. Влияние некоторых тяжелых металлов и микроэлементов на биохимические процессы в организме человека / О.Т. Зинина // Избранные вопросы судебно-медицинской экспертизы. – 2001. – №4. – С. 99-105.
34. Корчиш, И.И. Птицеводство / И.И. Корчиш, М.Г. Петраш, С.Б. Смирнов. –М.: Колос, 2004. – 407 с.
35. Dalólio, F.S. Poultry litter as biomass energy: a review and future perspectives / Felipe Santos Dalólio et.al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – Vol. 76. – P. 941–949.
36. He, B.J. Thermochemical conversion of swine manure: an alternative process for waste treatment and renewable energy production / B.J. He, Y. Zhang, T.L. Funk, G.L. Riskowski, Y. Yim // Trans ASAE. – 2000. – 46 – P.1827–1833.
37. Economic and technical feasibility of energy production from poultry litter and nutrient filter biomass on the lower Delmarva Peninsula (Technical Report No. 20785). Appendix A. – Antares Group Inc. – 1999.
38. Пигарев, Н.В. Клеточное содержание птицы / Н.В. Пигарев. –М.:Колос, 1974. – 224 с.
39. Балашов, И. Куры мясных пород / И. Балашов. – М.: Эксмо, 2015. – 170 с.
40. Малофеев, В.И. Технология безотходного производства в птицеводстве / В.И. Малофеев. – М.: Агропромиздат, 1986. – 176 с.
41. Лягушкин, И. Вечная утилизация / И. Лягушкин // Агротехника и технологии. – 2008. – № 6. – С. 54-59.
42. Новиков, М.Н. Птичий помет – ценное органическое удобрение / М.Н. Новиков, В.И. Хохлов, В.В. Рябков. – М.: Росагропромиздат, 1989. – 80 с.
43. Loyon, L. Overview of manure treatment in France / L. Loyon // Waste Manag. – 2017. – Vol. 61. – P. 516–520.

44. Сидоренко, О.Д. Биологические технологии утилизации отходов животноводства : учеб. пособие / О. Д. Сидоренко, Е. В. Черданцев. – М.: Изд- во МСХА, 2001. – 74 с.
45. Hahn, L. Persistence of pathogens and the salinomycin antibiotic in composting piles of poultry litter / L. Hahn, M.T.S. Padilha, J.C.F. Padilha, A. Poli, G.G. Rief // Arch. Zootec. – 2012. – Vol. 61. – P. 279–825.
46. Портал промышленного птицеводства [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://pticainfo.ru>
47. Quiroga, G. Physico-chemical analysis and calorific values of poultry manure / G. Quiroga, L. Castrillón, Y. Fernández-Nava, E. Marañón // Waste Manag. – 2010. – Vol. 30. – P. 880–884.
48. Billen, P. Electricity from poultry manure: a cleaner alternative to direct land application / P. Billen, J. Costa, L. Van der Aa, J. Van Caneghem, C. Vandecasteele // Journal of Cleaner Production. – 2015. – Vol. 96. – P. 467-475.
49. Cem Kantarli, I. Conversion of poultry wastes into energy feedstocks / I. Cem Kantarli, A. Kabadayi, S. Ucar, J. Yanik // Waste Management. – 2016. – Vol. 56. – P. 530–539.
50. Cieslik, B.M. Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods / B.M. Cieslik, J. Namiesnik, P. Konieczka // Journal of Cleaner Production. – 2015. – Vol. 90. – P. 1-15.
51. Fytili, D. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods — A review / D. Fytili, A. Zabaniotou // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2008. – Vol. 12. – P. 116–140.
52. Терехов, С.М. Утилизация илового осадка сточных вод. расчет площадки илового захоронения / С.М. Терехов, К.С. Корнилов, Г.Н. Воронков // Перспективы науки. – 2014. – № 3. – С. 181-184.
53. ГОСТ Р 54535-2011 Осадки сточных вод. Требования при размещении и использовании на полигонах. – М: Стандартинформ, 2012. – 6 с.

54. Чертес, К.Л. Утилизация осадков сточных вод на объектах размещения отходов / К.Л. Чертес, Е.В. Михайлов, О.В. Тупицына, А.С. Малиновский // Экология и промышленность России. – 2008. – №5. – С. 36-40.
55. Zerlottin, M. Self-heating of dried wastewater sludge / M. Zerlottin, D. Refosco, M. Della Zassa, A. Biasin, P. Canu // Waste Management. – 2013. – Vol. 33. – P. 129–137.
56. ГОСТ Р 54534-2011 Осадки сточных вод. Требования при использовании для рекультивации нарушенных земель. –М.: Стандартинформ, 2012. – 12 с.
57. Blum, L.E.B. Produção de moranga e pepino em solo com incorporação de cama aviária e casca de pinus / L.E.B Blum, C.V.T. Amarante, G. Güttler, A.F. Macedo, D.M. Kothe, A.O. Simmler et al. // Horticult Bras. – 2003. – Vol. 21. – P. 627–631.
58. Пискаева, А.И. Анализ способов переработки сельскохозяйственных органических отходов на примере куриного помета [Электронный ресурс] / А.И. Пискаева – Электронный журнал «Агрэкономика: экономика и сельское хозяйство». – 2016. – №4 (12). – Режим доступа: <http://aeconomy.ru/science/agro/analiz-sposobov-pererabotki-selskokh/>
59. Евилевич, А.З. Удаление, обработка и использование осадков сточных вод / А.З. Евилевич. –М.: Госстройиздат, 1954. – 257 с.
60. Kelleher, B.P. Advances in poultry litter disposal technology – a review / B.P. Kelleher, J.J. Leahy et. al. // Bioresource Technology. – 2002. – Vol. 83. – P. 27–36.
61. Chee-Sanford, J.C. Fate and transport of antibiotic residues and antibiotic resistance genetic determinants during manure storage, treatment, and land application / J.C. Chee-Sanford, R.I. Mackie, S. Koike, I. Krapac, S. Maxwell, Y. Lin et al. // J. Environ. Qual. – 2009. – Vol. 38. – P. 1086–1108.
62. Roiga, N. Long-term amendment of Spanish soils with sewage sludge: effects on soil functioning / N. Roiga, J. Sierra, E. Martíć, M. Nadal, M. Schuhmachera, J.L. Domingo // Agriculture, Ecosystems and Environment. – 2012. Vol. 158. – P. 41– 48.

63. Rynk, R. On-Farm Composting Handbook / R. Rynk, M. Kamp, G. Willson, M. Singley, T. Richard, J. Klega, F. Gouin // Northeast Regional Agricultural Engineering Service, 1991. – 204 p.
64. Fedorov, V. Modern Technologies of treatment and stabilization for sewage sludge from water treatment plant / V. Fedorov // Agriculture and Agricultural Science Procedia. – 2016. – № 10. – P. 417-430.
65. Иванов, В.А. Совершенствование технологий переработки органической части биошлама сточных вод ЖКХ [Электронный ресурс]/ В.А. Иванов, С.В. Переведенцев, Л.М. Тыгер – Интернет-журнал Наукоедение. – 2015. – Т.7. – № 1. – С. 1-15. – Режим доступа: <http://naukovedenie.ru/PDF/139TVN115.pdf>.
66. Gu1, X.Y. Bioleaching of Heavy Metals From Sewage Sludge for Land Application / X.Y. Gu, J.W.C. Wong, R.D. Tyagi // Chapter in book Current Developments in Biotechnology and Bioengineering. – 2017. – P. 241–265.
67. Kumar, R. Detoxification and Tolerance of Heavy Metals in Plants / R. Kumar, R. K. Mishra, V. Mishra, A. Qidwai, A. Pandey, S.K. Shukla, M. Pandey, A. Pathak, A. Dikshit // Chapter in book Plant Metal Interaction. Emerging Remediation Techniques. –2016. – P.335-359.
68. Appels, L. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge / L. Appels, J. Baeyens, J. Degre`ve, R. Dewil // Progress in Energy and Combustion Science. – 2008. – Vol. 34. – P. 755–781.
69. Li, H. Sagadevan Mundree Environmental and economic life cycle assessment of energy recovery from sewage sludge through different anaerobic digestion pathways / H. Li, C. Jin, Z. Zhang, I. O'Hara // Energy. – 2017. Vol. 126. – P. 649-657.
70. Федоров, Н.Ф. Канализация / Н.Ф. Федоров. –М.: Высшая Школа, 1968. – 592 с.
71. Caoa, Y. Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment / Y. Caoa, A. Pawłowski // Renewable and Sustainable Energy Reviews. –2012. –№ 16. – P. 1657-1665.
72. Disposal and recycling routes for sewage sludge: Part 3 – scientific and technical report. – Luxembourg, 2001.

73. Kosov, V.F. The pyrolysis process of sewage sludge / V.F. Kosov, O.M. Umnova, V.M. Zaichenko // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2015. – Vol. 653. – 012032.
74. Krylova, N.I. The influence of ammonium and methods for removal during the anaerobic treatment of poultry manure / N.I. Krylova, R.E. Khabiboulline, R.P. Naumova, M. Nagle // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 1997. – Vol. 70. – P. 99-105.
75. Sun, C. Biogas production from undiluted chicken manure and maize silage: a study of ammonia inhibition in high solids anaerobic digestion / C. Sun, W. Cao, C.J. Banks, S. Heaven, R. Liu // *Bioresour. Technol.* – 2016. – Vol. 218. – P. 1215-1223.
76. Bayrakdar, A. Biogas production from chicken manure: Co-digestion with spent poppy straw / A. Bayrakdar, R. Molaey, R. Onder Sürmeli, E. Sahinkaya, B. Çalli // *International Biodeterioration & Biodegradation*. –2016. – P. 1-6. (article in press).
77. Корзникова, М.В. Использование технологии анаэробного сбраживания в целях минимизации загрязнения окружающей среды отходами животноводства и птицеводства / М.В. Корзникова, Ю.П. Козлов // *Вестник РУДН*. – 2006. – №1. – С. 178-184.
78. Edwards, D.R. Environmental impacts of on-farm poultry waste disposal – a review / D.R. Edwards, T.C. Daniel // *Biores. Technol.* – 1992. Vol. 41. – P. 9–33.
79. Пахомов, А.Н. Мини-ТЭС на биогазе: опыт МГУП «Мосводоканал» / А.Н. Пахомов, А.В. Битиев, С.А. Стрельцов, М.Г. Хамидов // *Энергобезопасность и энергосбережение*. – 2009. – № 3. – С. 22-24.
80. Кевбрина, М.В. Опыт использования метантенков, генерации энергии и повышения энергоэффективности МГУП «Мосводоканал» [Электронный ресурс] / М.В. Кевбрина – *Электронный журнал «Энергосовет»*. –2013. – № 1. – С. 26-29. – Режим доступа: http://www.energsovet.ru/bul_stat.php?idd=360
81. Официальный сайт компании Xergi. – Режим доступа: <http://www.xergi.com/News/new-biogas-plant-for-poultry-manure.html>
82. Kan, T. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters / T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2016. – Vol. 57. – P. 1126–40.

83. Damartzis, T. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design – A review / T. Damartzis, A. Zabaniotou // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2011. – Vol. 15. – P. 366–378.
84. Urban, D.L. Study of the kinetics of sewage sludge pyrolysis using DSC and TGA / D.L. Urban, M.J. Antal // *Fuel*. – 1982. – Vol.61. – P. 799–806.
85. De Andrés, J.M. Characterisation of tar from sewage sludge gasification. Influence of gasifying conditions: temperature, throughput, steam and use of primary catalysts/ J.M. De Andrés, E. Roche, A. Narros, M.E. Rodríguez // *Fuel*. – 2016. Vol. 180. – P. 116–126.
86. Fuentes-Cano, D. The influence of temperature and steam on the yields of tar and light hydrocarbon compounds during devolatilization of dried sewage sludge in a fluidized bed / D. Fuentes-Cano, A. Gómez-Barea, S. Nilsson, P. Ollero // *Fuel*. – 2013. – Vol. 108. – P. 341–350.
87. Alvarez, J. Characterization of the bio-oil obtained by fast pyrolysis of sewage sludge in a conical spouted bed reactor / J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, M. Artetxe, I. Barbarias, A. Arregi, J. Bilbao, M. Olazar // *Fuel Process Technol.* – 2016. – Vol. 149. – P. 169–75.
88. Park, E.S. Recovery of oils with high caloric value and low contaminant content by pyrolysis of digested and dried sewage sludge containing polymer flocculants / E.S. Park, B.S. Kang, J.S. Kim // *Energy Fuels*. – 2008. – Vol. 22. – P. 1335–1340.
89. Pedroza, M.M. Characterization of the products from the pyrolysis of sewage sludge in 1 kg/h rotating cylinder reactor / M.M. Pedroza, J.F. Sousa, G.E.G. Vieira, M.B.D. Bezerra // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2014. – Vol.105. – P. 108–115.
90. Pokorna, E. Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges / E. Pokorna, N. Postelmans, P. Jenicek, S. Schreurs, R. Carleer, J. Yperman // *Fuel*. – 2009. – Vol. 88. – P. 1344–1350.
91. Guizani, C. Biomass fast pyrolysis in a drop tube reactor for bio oil production: Experiments and modeling / C. Guizani, S. Valin, J. Billaud, M. Peyrot, S. Salvador // *Fuel*. – 2017. – Vol. 207. – P. 71–84.

92. Alvarez, J. Sewage sludge valorization by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor / J. Alvarez, M. Amutio, G. Lopez, I. Barbarias, J. Bilbao, M. Olazar // *Chem. Eng. J.* – 2015. – Vol. 273. – P. 173–183.
93. Gil-Lalaguna, N. Reduction of water content in sewage sludge pyrolysis liquid by selective online condensation of the vapors / N. Gil-Lalaguna, I. Fonts, G. Gea, M.B. Murillo, L. Lazaro // *Energy Fuels.* – 2010. – Vol. 24. – P. 6555–6564.
94. Chiaramonti, D. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass / D. Chiaramonti, A. Oasmaa, Y. Solantausta // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2007. – Vol. 11. – P. 1056–1086.
95. Stambach, M.R. Pyrolysis of sewage sludge in a fluidized bed / M.R. Stambach, B. Kraaz, R. Hagenbucher, W. Richarz // *Energy Fuels.* – 1989. – Vol. 3. – P. 255–259.
96. Han, H. Effects of reaction conditions on the emission behaviors of arsenic, cadmium and lead during sewage sludge pyrolysis / H. Han, S. Hu, S.S.A. Syed-Hassan, Y. Xiao, Y. Wang, J. Xu, L. Jiang, S. Su, J. Xiang // *Bioresour. Technol.* – 2017. – Vol. 236. – P. 138–145.
97. Karayildirim, T. Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges / T. Karayildirim, J. Yanik, M. Yuksel, H. Bockhorn // *Fuel.* – 2006. – Vol. 85. – P. 1498–1508.
98. Shen, L. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed / L. Shen, D.K. Zhang // *Fuel.* – 2003. – Vol. 82. – P. 465–472.
99. Parnaudeau, V. The organic matter composition of various wastewater sludges and their neutral detergent fractions as revealed by pyrolysis-GC/MS / V. Parnaudeau, M.F. Dignac // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2007. – Vol. 78. – P. 140–152.
100. Mendez, A. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil / A. Mendez, A. Gomez, J. Paz-Ferreiro, G. Gasco // *Chemosphere.* – 2012. – Vol. 89. – P. 1354–1359.
101. Carbonell, G. Sewage sludge applied to agricultural soil: ecotoxicological effects on representative soil organisms / G. Carbonell, J. Pro, N. Gomez, M.M. Babin, C.

Fernandez, E. Alonso, J.V. Tarazona // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2009. – Vol. 72. – P. 1309– 1319.

102. Fontsa, I. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review / I. Fontsa, G. Gea, M. Azuara, J. Ábrego, J. Arauzo // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 2012. – Vol. 16. – P. 2781– 2805.

103. Seredych, M. Sewage sludge as a single precursor for development of composite adsorbents/catalysts / M. Seredych, T.J. Bandosz // *Chem. Eng. J.* – 2007. – Vol. 128. – P. 59–67.

104. Lima, I. M. Pyrolysis of Broiler Manure: Char and Product Gas Characterization / I.M. Lima, A.A. Boateng, K.T. Klasson // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – Vol. 48. – P. 1292–1297.

105. Font-Palma, C. Characterisation, kinetics and modelling of gasification of poultry manure and litter: An overview / C. Font-Palma // *Energy Conversion and Management.* – 2012. – Vol. 53. – P. 92–98.

106. Kim, S.S. Fast pyrolysis of chicken litter and turkey litter in a fluidized bed reactor / S.S. Kim, F.A. Agblevor, J. Lim // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* – 2009. – Vol. 15. – P. 247–252.

107. Agblevor, F.A. Biocrude oils from the fast pyrolysis of poultry litter and hardwood / F.A. Agblevor, S. Beis, S.S. Kim, R. Tarrant, N.O. Mante // *Waste Manag.* – 2010. – Vol. 30. – P. 298–307.

108. Schnitzer, M.I. The conversion of chicken manure to biooil by fast pyrolysis I. Analyses of chicken manure, biooils and char by ^{13}C and ^1H NMR and FTIR spectrophotometry / M.I. Schnitzer, C.M. Monreal, G.A. Facey, P.B. Fransham // *J. Environ. Sci. Health Part B: Pest, Food Contam. Agric. Wastes.* – 2007. – Vol. 42. – P. 71–77.

109. Di Nola, G. The fate of main gaseous and nitrogen species during fast heating rate devolatilization of coal and secondary fuels using a heated wire mesh reactor / G. Di Nola, W. de Jong, H. Spliethoff // *Fuel Process Technol.* – 2009. – Vol. 90. – P. 388–395.

110. Официальный сайт компании Waste to Energy International. – Режим доступа: <https://wteinternational.com/project-portfolio/human-sludge-to-synfuel-plant-los-angeles/>

111. Dogru, M. Gasification of sewage sludge using a throated downdraft gasifier and uncertainty analysis / M. Dogru, A. Midilli, C.R. Howarth // Fuel Process Technol. – 2002. – Vol. 75. – P. 55–82.

112. Furness, D.T. Thermochemical treatment of sewage sludge / D.T. Furness, S.J. Judd // J. CIWEM. – 2000. – Vol. 14. – P. 57–65.

113. Manara, P. Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion – A review / P. Manara, A. Zabaniotou // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2012. – Vol. 16. – P. 2566–2582.

114. Belgiorno, V. Energy from gasification of solid wastes / V. Belgiorno, G. De Feo, C. Della Rocca, R.M.A. Napoli // Waste Management. – 2003. – Vol. 23. – P. 1–15.

115. Sikarwar, V.S. An overview of advances in biomass gasification / V.S. Sikarwar, M. Zhao, P. Clough, J. Yao, X. Zhong, M.Z. Memon, N. Shah, E.J. Anthony, P.S. Fennell // Energy Environ. Sci. – 2016. – Vol. 10. – P. 1-39.

116. Shen, Y. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis — a review / Y. Shen, K. Yoshikawa // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2013. – Vol. 21. – P. 371–392.

117. Seggiani, M. Effect of sewage sludge content on gas quality and solid residues produced by cogasification in an updraft gasifier / M. Seggiani, M. Puccini, G. Raggio, S. Vitolo // Waste Management. – 2012. – Vol. 32. – P. 1826–1834.

118. Campoy, M. Gasification of wastes in a pilot fluidized bed gasifier / M. Campoy, A. Gómez-Barea, P. Ollero, S. Nilsson // Fuel Process Technol. – 2014. – Vol. 121. – P. 63–69.

119. Ng, W.C. Co-gasification of woody biomass and chicken manure: syngas production, biochar reutilization, and cost-benefit analysis / W.C. Ng, S. You, R. Ling, K. Yew-Hoong Gin, Y. Dai, C.H. Wang // Energy. – 2017. – Vol. 139. – P. 732-742.

120. Tripathi, M. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review / M. Tripathi, J. Sahu, P. Ganesan // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – Vol. 55. – P. 467-481.
121. Florin, N.H. High-temperature thermal destruction of poultry derived wastes for energy recovery in Australia / N.H. Florin, A.R. Maddocks, S. Wood, A.T. Harris // *Waste Management*. – 2009. – Vol. 29. – P. 1399–1408.
122. Cotana, F. Energy valorization of poultry manure in a thermal power plant: experimental campaign / F. Cotana, V. Coccia, A. Petrozzi, G. Cavalaglio, M. Gelosia, M. Cleofe Merico // *Energy Procedia*. – 2014 . – Vol. 45. – P. 315- 322.
123. Judex, J.W. Gasification of dried sewage sludge: status of the demonstration and the pilot plant / J.W. Judex, M. Gaiffi, H.C. Burgbacher // *Waste Manag.* – 2012. – Vol. 32(4). – P. 719-723.
124. Donatello, S. Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): a review / S. Donatello, C.R. Cheeseman // *Waste Manag.* –2013. – Vol. 33. – P. 2328-2340.
125. Folgueras, M.B. Influence of sewage sludge treatment on pyrolysis and combustion of dry sludge / M.B. Folgueras, M. Alonso, R.M. Díaz // *Energy*. – 2013. – Vol. 55. – P. 426–435.
126. Magdziarz, A. Thermal characteristics of the combustion process of biomass and sewage sludge / A. Magdziarz, M. Wilk // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2013. – Vol. 114. – P. 519–529.
127. Han, X.X. Combustion characteristics of sewage sludge in a fluidized bed / X.X. Han, M.T. Niu, X.M. Jiang, J.G. Liu // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2012. – Vol. 51. – P. 10565–10570.
128. Van de Velden, M. The distribution of heavy metals during fluidized bed combustion of sludge (FBSC) / M. Van de Velden, R. Dewil, J. Baeyens, L. Josson, P. Lanssens // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 151. – P. 96–102.
129. Åmand, L.E. Metal emissions from co-combustion of sewage sludge and coal/wood in fluidized bed / L.E. Åmand, B. Leckner // *Fuel*. – 2004. – Vol. 83. – P. 1803–1821.

130. Herzel, H. Sewage sludge ash — a promising secondary phosphorus source for fertilizer production / H. Herzel, O. Krüger, L. Hermann, C. Adam // *Sci. Total Environ.* – 2016. – Vol. 542. – P. 1136–1143.

131. Sano, A. Extraction of raw sewage sludge containing iron phosphate for phosphorus recovery / A. Sano, M. Kanomata, H. Inoue, N. Sugiura, K.-Q. Xu, Y. Inamori // *Chemosphere.* – 2012. – Vol. 89. – P. 1243-1247.

132. Osaka, M. Thermodynamic behavior of rare metals in the melting process / M. Osaka, C.-H. Jung // *Chemosphere.* – 2007. – Vol. 69. – P. 279-288.

133. Wu, K. Utilization of municipal solid waste incineration fly ash for sulfoaluminate cement clinker / K. Wu, H. Shi, G. Xiaolu // *Waste Manag.* – 2011. – Vol. 31. – P. 2001-2008.

134. Wolff, E. Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics / E. Wolff, W.K. Schwabe, S.V. Conceição // *Journal of Cleaner Production.* – 2015. – Vol. 96. – P. 282-289.

135. Energy Production from Chicken Manure by Pyrolysis and Torrefaction / 25th European Biomass Conference and Exhibition EUBCE-2017 // Larina, O.M., Zaichenko, V.M. –12-15 June 2017.

136. Иванов, Ю.Г. Особенности сжигания подстилочного помета при термической утилизации / Ю.Г. Иванов, А.Ф. Шафеев, В.В. Целиков // *Вестник ФГОУ ВО МГАУ.* – 2015. – №1 (65). – С. 25-31.

137. Abelha, P. Combustion of poultry litter in a fluidised bed combustor / P. Abelha, I. Gulyurtlu, D. Boavida, Seabra J. Barros, I. Cabrita, J. Leahy, B. Kelleger, M. Leahy // *Fuel.* – 2003. – Vol. 82. – P. 687–692.

138. Заводы по сжиганию осадка сточных вод [Электронный ресурс] / Официальный сайт энциклопедии г. Санкт-Петербург. – Режим доступа: <http://www.encspb.ru/object/2806264025?lc=ru>

139. Официальный сайт ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.vodokanal.spb.ru/>

140. Официальный сайт Администрации Санкт-Петербурга [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://gov.spb.ru/gov/otrasl/ingen/news/107502/>

141. Chembukulam, S.K. Smokeless Fuel from Carbonized Sawdust / S.K. Chembukulam, A.S. Dandge, N.L. Kovllur, R.K. Seshagiri, R. Valdyeswaran // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* – 1981. – Vol. 20. – P. 714-719.
142. Батенин, В.М. Пиролитическая конверсия биомассы в газообразное топливо / В.М. Батенин, В.М. Зайченко, В.Ф. Косов, В.А. Синельщиков // *ДАН.* – 2012. – Т. 446. – № 2. – С. 179–182.
143. Kosov, V. High-Calorific Gas Mixtures Produced from Biomass / V. Kosov, V. Sinelschikov, V. Zaichenko // *Springer Proceedings in Physics.* – 2014. – Vol. 1. – P. 377-383.
144. Антропов, А.П. Получение синтез-газа в процессе торрификации биомассы / А.П. Антропов, Р.Л. Исьемин, В.В. Косов и др. // *Альтернативная энергетика и экология.* – 2011. – № 10 (102). – С. 42-46.
145. Kosov, V.V. Investigation of a Two-Stage Process of Biomass Gasification / V.V. Kosov, V.F. Kosov, V.M. Zaichenko // *Chemical Engineering Transactions.* – 2015. – Т. 43. – P. 457-462.
146. Энергетическое топливо СССР: (ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут и горючий газ) / Справочник. – М.: Энергия, 1979. – 128 с.
147. ГОСТ 147-95 Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания. – М.: Издательство стандартов, 1996. – 49 с.
148. Официальный сайт словаря «Академик» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/nanotechnology>
149. Официальный сайт энциклопедии теплоснабжения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rosteplo.ru>
150. Wei, X. Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilization / X. Wei, U. Schnell, K.R.G. Hein // *Fuel.* – 2005. – Vol. 84. – P. 841–848.
151. Wieck-Hansen, K. Cofiring coal and straw in a 150 MWe power boiler experiences / K. Wieck-Hansen, P. Overgaard, O.H. Larsen // *Biomass Bioenerg.* – 2000. – Vol. 19. – P. 395–409.

152. Theis, M. Fouling tendency of ash resulting from burning mixtures of biofuels. Part 1: Deposition rates / M. Theis, B.-J. Skrifvars, M. Hupa, H. Tran // *Fuel*. – 2006. – Vol. 85. – P. 1125–1130.
153. Larina, O.M. Comparison of thermal conversion methods of different biomass types into gaseous fuel / O.M. Larina, V.A. Sinelshchikov, G.A. Sytchev // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2016. – Vol. 774. – 012137.
154. ГН 2.1.7.204106 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве, 2006.
155. ГН 2.1.7.020-94 Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах, 1995.
156. Письмо Минприроды РФ от 27 декабря 1993 г. N 04-25/61-5678 «О порядке определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами». – 1993.
157. Методика измерений массовых долей металлов в осадках сточных вод, донных отложениях, образцах растительного происхождения спектральными методами ПНД Ф 16.2.2:2.3.71-2011.– 2011. – 45 с.
158. Werle, S. A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective / S. Werle, R.K. Wilk // *Renewable Energy*. – 2010. – Vol. 35. – P. 1914–1919
159. Pathak, A. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review / A. Pathak, M.G. Dastidar, T.R. Sreekrishnan // *Journal of Environmental Management*. – 2009. – Vol. 90. – P. 2343–2353.
160. Lazzari, L. Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micro pollutant concentrations during sewage sludge composting processes / L. Lazzari, L. Sporni, P. Bertin, B. Pavoni // *Chemosphere*. – 2000. –Vol. 41. – P. 427–435.
161. Ping, L.I.U. Single-seeded InDel fingerprints in rice: An effective tool for indica–japonica rice classification and evolutionary studies / L.I.U. Ping, C.A.I. Xing-Xing, L.U. Bao-Rong // *Journal of Systematics and Evolution*. – 2012. – Vol. 50 (1). – P. 1–11.

162. Zhang, B. Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace / B. Zhang, S. Xiong, B. Xiao, D. Yu, X. Jia // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36. – P. 355-363.
163. Scott, S.A. Thermogravimetric measurements of the kinetics of pyrolysis of dried sewage sludge / S.A. Scott, J.S. Dennis, J.F. Davidson, A.N. Hayhurst // *Fuel*. – 2006. – Vol. 85. – P. 1248-1253.
164. Магарил, Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводов / Р.З. Магарил. – М.: Химия, 1970. – 224 с.
165. Kosov, V.F. Use of Two-stage Pyrolysis for Bio-waste Recycling / V.F. Kosov, V.A. Lavrenov, O.M. Larina, V.M. Zaichenko // *Chemical Engineering Transactions*. – 2006. – Vol. 50. – P. 151-156.
166. Елисеев, О.Л. Технологии «газ в жидкость» / О.Л. Елисеев // *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. – 2008. – Т. 52. – № 6. – С. 53-62
167. Лавренов В.А. Экспериментальное исследование процесса двухстадийной термической конверсии древесной биомассы в синтез-газ: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Москва: ОИВТ РАН, 2017. – 20 с.
168. Kosov, V.F. Simulation of a Process For the Two-Stage Thermal Conversion of Biomass into the Synthesis Gas / V.F. Kosov, V.A. Lavrenov, V.M. Zaichenko // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2015. – Vol. 653. – 012031.
169. Шелдон, Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа / Р.А. Шелдон. – М.: Химия, 1987. – 248 с
170. Козюков, Е.А. Химическая переработка природного газа / Е.А. Козюков, А.Ю. Крылова, М.В. Крылова. – М.: Изд-во МАИ, 2006. – 184 с
171. Розовский, А.Я. Теоретические основы процесса синтеза метанола / А.Я. Розовский. – М.: Химия, 1990. – 272 с.
172. Караваев, М.М. Технология синтетического метанола / М.М. Караваев, В.Е. Леонов и др. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
173. Бабичек, А.П. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичек, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1231 с.

174. Кириченко, Н.Б. Автомобильные эксплуатационные материалы: учеб. пособие для сред. проф. образования / Н.Б. Кириченко. –М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 208 с.
175. ГОСТ 511-82 Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа. –М.: Издательство стандартов, 1982.– 14 с.
176. ГОСТ 8226-82 Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа. –М.: Издательство стандартов, 1982. – 12 с
177. Забрянский, Е.И. Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив / Е.И. Забрянский, А.П. Зарубин. – М.: Химия, 1974. – 216 с.
178. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. –М.: Стандартиформ, 2006. – 50 с.
179. Технический регламент таможенного союза о требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту ТР ТС 013/2011. –2011. – 22 с.
180. Розовский, А.Я. Диметиловый эфир и бензин из природного газа / А.Я. Розовский // Рос. Хим. Ж. – 2003. – Т. 47. – № 6. – С. 53-61.
181. ГОСТ 2222-95 Метанол технический. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 2000. – 19 с.
182. Метанол: технология производства и сферы применения [Электронный ресурс] / Аналитический портал химической промышленности. – Режим доступа: <http://newchemistry.ru/letter>
183. Lishchiner, I.I. Synthesizing methanol from nitrogen-ballasted syngas / I.I. Lishchiner, O.V. Malova, V.M. Maslennikov, Y.A. Vyskubenko, L.S. Tolchinskii, Y.L. Dolinskii, A.L. Tarasov // Catalysis in Industry. – 2010. – Vol. 2. – № 4. – P. 368-373.
184. ГОСТ 32513-2013 Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2014. – 16 с.
185. Анисимов, И.Г. Топлива, смазочные материалы, технически жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / И.Г. Анисимов и др. – М.: Издательский центр «Техинформ», 1999. – 596 с.

186. Мещеряков, Г.В. Реакторы синтеза метанола с повышенным выходом продукта / Г.В. Мещеряков, Ю.А. Комиссаров // Вестник Казанского Технологического университета. – 2011. – № 9. – С. 132-139.

187. Способ получения метанола и углеводов бензинового ряда из синтез-газа: пат. 2610277 (С1) РФ: МПК С07С 29/151, С10G 3/00, С07С 1/20, С07С 31/04 / Кротов М.Ф. (РФ) и др.; патентообладатель ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»; заявл. 09.12.2015; опубл. 08.02.2017; № 13 (РФ). – 7 с.: 1 ил.

188. Официальный сайт компании Aspen HYSYS [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://home.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-hysys>

189. Бахвалов, Н.С. Численные методы / Н.С. Бахвалов, Н.П. Жидков, Г.М. Кобельков. – М.: Наука, 1973. – 636 с.

190. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1982. – 592с

191. Reid, R.C. The Properties of Gases and Liquids / R.C. Reid, J.M. Prausnits, V.E. Polling. – McGraw-Hill, 1987. – 742p

192. Водяницкий, Ю.Н. Нормативы содержания тяжелых металлов и металлоидов в почвах / Ю.Н. Водяницкий // Почвоведение. – 2012. – № 3. – С. 368–375.

193. Гемпел, К.А. Справочник по редким металлам / К.А. Гемпел. – М.: Рипол Классик, 2013. – 940 с.

194. Приказ Министерства природных ресурсов РФ от 15 июня 2001 г. № 511 "Об утверждении Критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды". – 2011.

195. Кислотные осадки [Электронный ресурс] / Универсальная научно-популярная онлайн-энциклопедия. – Режим доступа: <http://www.krugosvet.ru/node/35207>

196. Прожорина, Т.И. Практикум по курсу «Химический анализ почв» (часть 2) / Т.И. Прожорина, Е.Д. Затулей. – М.: Издательский центр Воронежского государственного университета, 2009. – 31 с

197. Пинаев, А.В. Миграция ионов тяжелых металлов в почву при захоронении осадков сточных вод гальванического производства: дисс. . канд. биологич. Наук / Пинаев Александр Викторович. – М., 2006.

198. Bajus, M. Sulfur Compounds in Hydrocarbon Pyrolysis / M. Bajus // Sulfur reports. – 1989. – Vol. 9. – P. 25-66.