

*На правах рукописи*



**ЛАРИНА Ольга Михайловна**

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ  
ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ  
ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ В СИНТЕЗ-ГАЗ**

05.14.01 – энергетические системы и комплексы

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Объединённом институте высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН).

Научный руководитель: доктор технических наук, старший научный сотрудник

**Зайченко Виктор Михайлович**

Официальные оппоненты: доктор технических наук, старший научный сотрудник

**Рябов Георгий Александрович,**

ОАО «Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени Теплотехнический научно-исследовательский институт», заведующий лабораторией специальных котлов

кандидат технических наук

**Исьёмин Рафаил Львович,**

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», ведущий научный сотрудник управления фундаментальных и прикладных исследований

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Защита состоится “18” декабря 2017 г. в 11 ч 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.110.03 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединённого института высоких температур Российской академии наук по адресу: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, экспо-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ОИВТ РАН [www.jiht.ru](http://www.jiht.ru)

Автореферат разослан “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета Д 002.110.03  
д.т.н.



Л.Б. Директор

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Объединённый институт высоких температур Российской академии наук, 2017



**Актуальность темы.** 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. Среди таких отходов выделяются осадки сточных вод (ОСВ) и куриный помет, характеризующиеся высокой зольностью и влажностью, а также содержанием различного вида загрязнителей (например, тяжелые металлы, патогенная микрофлора).

Образующиеся ОСВ складываются на территории водоочистных сооружений на иловых картах. 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. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) помет является фактором передачи более 100 возбудителей инфекционных и инвазионных болезней, содержит повышенное количество пестицидов, медикаментозных препаратов и других загрязнений. 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.

В связи со сложившейся ситуацией очевидно, что проблеме утилизации и использования органических отходов в качестве вторичных энергоресурсов должно уделяться первостепенное внимание.

**Цель работы.** Целью диссертационной работы является разработка научных основ процесса пиролитической переработки отходов жизнедеятельности, позволяющего не только снизить накопленный объем отходов и максимально использовать их энергетический потенциал, но и получить синтез-газ для применения в различных приложениях.

### **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 пиролитической 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 пиролитической переработки ОСВ и выбора материала наполнителя реактора крекинга в синтез-газе не содержатся примеси тяжелых металлов и существенно снижается концентрация серы, а твердый остаток от пиролиза представляет значительно меньшую экологическую опасность, чем исходное сырье.



### **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.

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».

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Метод пиролизической переработки ОСВ и куриного помета с последующим крекингом летучих продуктов, позволяющий добиться высокой степени конверсии исходного сырья в синтез-газ с содержанием монооксида углерода и водорода более 95 об.%.

2. Результаты экспериментальных исследований процесса производства компонентов жидких моторных топлив из синтез-газа, полученного путем пиролизической переработки ОСВ.

3. Результаты экспериментальных исследований поведения тяжелых металлов и серы при пиролизе ОСВ и определения класса опасности конечных продуктов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на: Первом международном форуме «Возобновляемая энергетика: пути повышения энергетической и экономической эффективности» (Москва, 2013), Двдцатой международной научно-технической конференции студентов и аспирантов (Москва, 2013), VI и VIII Школах молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» (Махачкала, 2013, 2015), XXIX и XXXI International Conferences on Equations of State for Matter (Эльбрус, 2014, 2016), V International Symposium on Energy from Biomass and Waste «VENICE-2014» (Venice, Italy, 2014), Международной конференции «Обработка и утилизация осадка сточных вод в коммунальном хозяйстве и промышленности» (Москва, 2015), Международном Конгрессе «Возобновляемая энергетика XXI век: энергетическая и экономическая эффективность» (Москва, 2015), 2<sup>nd</sup> International Conference on Biomass «IConBM2016» (Sicily, Italy, 2016), Междисциплинарном молодежном научном форуме с международным участием «Новые подходы в энергетике» (Казань, 2016), Международном Конгрессе «Возобновляемая энергетика XXI век: энергетическая и экономическая эффективность» REENCON-XXI (Москва, 2016), 25th European Biomass Conference and Exhibition «EUBCE 2017» (Stockholm, Sweden, 2017), Научно-практической



конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017» (Севастополь, Республика Крым, 2017).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 1 статья в журнале из перечня ВАК при Минобрнауки России и 4 статьи в журналах, входящих в реферативную базу данных Scopus.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** сформулированы актуальность работы, цели и направление исследований.

**Первая глава** посвящена аналитическому обзору существующих способов переработки отходов жизнедеятельности (осадок сточных вод (ОСВ) и куриный помет).

В главе представлено описание свойств ОСВ и куриного помета (или пометной массы (ПМ)), определяющих выбор технологии их утилизации: высокая влажность, высокая зольность, наличие загрязняющих примесей (патогенная микрофлора и тяжелые металлы), энергетический потенциал.

Основными способами утилизации ОСВ и ПМ в настоящее время являются их захоронение, применение в качестве удобрения и анаэробное сбраживание. Использование указанных способов не приводят к кардинальному решению проблемы снижения накопленных объемов ОСВ и ПМ, сохраняя потребность в огромных площадях для их складирования, что ухудшает экологическую обстановку. Применение термических методов (сжигание, пиролиз и газификация) позволяет не только решить проблему, но и использовать энергетический потенциал органической составляющей ОСВ и ПМ. Среди термических методов предпочтение отдается газификации и пиролизу, так как основными целевыми продуктами в этом случае являются газообразное и жидкое топливо. Газификация позволяет достичь высокой степени конверсии исходного сырья в газ, но теплота сгорания получаемых газовых смесей, как правило, не превышает 6 МДж/нм<sup>3</sup>. Пиролиз характеризуется низким значением конверсии сырья в газ, а переработка получаемой пиролизной жидкости в кондиционный продукт представляет собой весьма сложный процесс.

На основе анализа литературных данных в диссертации предпочтение было отдано методу, заключающемуся в пиролизе исходного сырья и последующем гетерогенном крекинге летучих продуктов пиролиза при их фильтрации через пористую углеродную или инертную среду [1]. В [2] указанный способ был использован для конверсии биомассы растительного происхождения в газообразное топливо. В настоящей работе исследована возможность применения метода для переработки ОСВ и ПМ с учетом специфических характеристик этого вида отходов.

Во второй главе представлено описание лабораторного стенда для исследования процесса пиролиза ОСВ и ПМ (рис. 1) и процесса термического крекинга летучих продуктов пиролиза, методик проведения экспериментальных исследований и методов определения характеристик исходного сырья и конечных продуктов переработки.

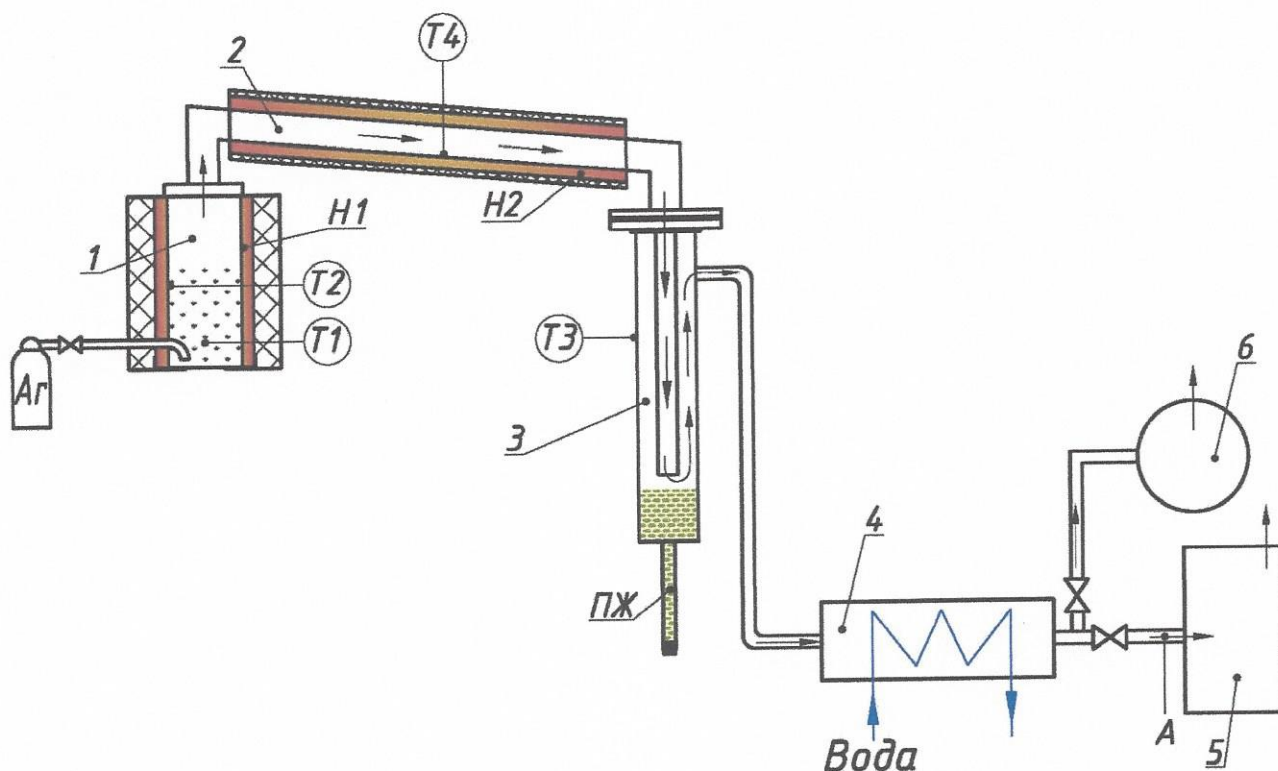


Рис. 1. Схема лабораторного стенда для исследования процесса пиролиза ОСВ и ПМ

В состав лабораторного стенда для исследования процесса пиролиза входили реактор пиролиза (1), газоход (2), конденсатор (3), холодильник (4), газгольдер (6) и контрольно-измерительное оборудование. Перед проведением экспериментов исследуемое сырье помещалось в реактор пиролиза. Газовый тракт продувался аргоном. Сырье нагревалось с темпом нагрева  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$  до температуры  $T_1=800^{\circ}\text{C}$ . Образующиеся при этом пиролизные газы и пары поступали в конденсатор, поддерживаемый при температуре  $T_3=13^{\circ}\text{C}$ , в котором конденсировалась пиролизная жидкость (ПЖ). В холодильник попадали только неконденсируемые пиролизные газы. При исследовании термического крекинга летучих продуктов пиролиза конденсатор заменялся на реактор крекинга (рис. 2). В качестве наполнителя реактора крекинга использовались два вида материала: древесный уголь и керамика ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Масса

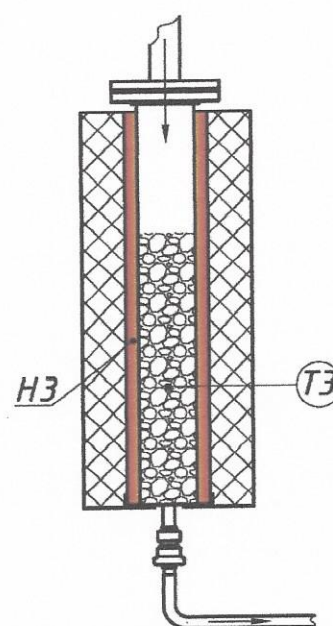


Рис. 2. Реактор крекинга



древесного угля была в 2,5 раза больше, чем масса исходного сырья. Керамика заполняла весь объём реактора крекинга. На протяжении эксперимента температура в зоне крекинга  $T_3$  была равна  $1000^\circ\text{C}$ , а температура газохода  $T_4$  составляла  $300^\circ\text{C}$ , что позволяло избежать конденсации пиролизных паров. Для нагрева установки использовались электрические нагреватели Н1–Н3.

Перед проведением экспериментальных исследований определялись характеристики образцов исходного сырья, а именно: влажность, зольность, элементный состав и теплота сгорания.

Влажность измерялась анализатором влажности Ohaus MB45. Зольность определялась с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) с использованием термоанализатора SDT Q600. Элементный состав (содержание C, H, N, S) определялся на элементном анализаторе «Elementar Vario Macro Cube». Содержание кислорода рассчитывалось исходя из материального баланса. Значение высшей теплоты сгорания измерялось с помощью калориметра сжигания БКС-2Х. Низшая теплота сгорания рассчитывалась по формуле Менделеева на основе данных по элементному составу.

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

Измерения объемного выхода неконденсирующихся пиролизных газов в процессе экспериментов проводились с помощью счетчика газа (5). При  $T_1 = 200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  в сечении А осуществлялся отбор проб для хроматографического исследования текущего состава газовой смеси ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$ ,  $\text{N}_2$ ). Дополнительно измерялся интегральный состав образовавшейся газовой смеси, для чего весь газ собирался в газгольдер. После окончания эксперимента газгольдер подсоединялся к проточному газоанализатору Vario Plus Industrial «SYNGAS» и к портативному газоанализатору OPTIMA 7, с помощью которых измерялся состав полученной газовой смеси ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). На основе полученных экспериментальных данных рассчитывался удельный (на 1 кг перерабатываемого сырья) объемный выход неконденсируемых пиролизных газов и их теплота сгорания.

После экспериментов измерялись характеристики твердого остатка: элементный состав, зольность, теплота сгорания и удельная поверхность. Элементный состав, низшая и высшая теплоты сгорания твердого остатка определялись теми же способами, что и для исходного сырья. Зольность твердого остатка на сухое состояние ( $A_{\text{ТО}}$ , масс.%) рассчитывалась по формуле:

$$A_{\text{ТО}} = A_{\text{исх}} \cdot \frac{m_{\text{исх}}}{m_{\text{ТО}}},$$

где  $A_{\text{исх}}$  – зольность исходного сырья на рабочее состояние, масс.%;  $m_{\text{исх}}$  – масса исходного сырья, г;  $m_{\text{ТО}}$  – масса твердого остатка, г. Удельная поверхность определялась методом БЭТ с использованием прибора «Sorbi®-М».



Масса пиролизной жидкости измерялась путем взвешивания конденсатора до и после эксперимента.

В качестве исходного сырья использовались ОСВ с Подольских очистных сооружений и ПМ с Ижевской птицефабрики.

В третьей главе приведены характеристики сырья (ОСВ и ПМ), использовавшегося в экспериментах, а также результаты экспериментальных исследований процессов пиролиза и термического крекинга летучих продуктов с использованием двух видов наполнителя реактора крекинга (древесный уголь и керамика).

Характеристики исходного сырья представлены в таблице 1. ОСВ и ПМ имеют более высокую зольность, чем растительная биомасса. Несмотря на большую зольность ОСВ по сравнению с ПМ, теплота сгорания ОСВ выше за счет большего содержания углерода и существенно меньшего содержания кислорода.

Таблица 1

Характеристики исходного сырья

Сы- рье	Влаж- ность, масс. %	Золь- ность, масс. %	Элементный состав, масс. %					Низшая теплота сгора- ния, МДж/кг	Высшая теплота сгора- ния, МДж/кг
			на сухое состояние						
	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	$Q_L^{el}$	$Q_H$
ОСВ	3,32	23,45	44,13	5,85	5,24	0,84	20,49	18,85	19,17
ПМ	1,01	20,63	32,69	3,81	2,83	0,62	39,42	10,79	12,33

Состав продуктов пиролиза ОСВ представлен на рис. 3. Жидкая фракция составляла основную долю в составе продуктов пиролиза ОСВ. Исходя из оценок на основе энергетического баланса, ее теплота сгорания – не менее 21,9 МДж/кг, а теплосодержание превосходило теплосодержание других продуктов пиролиза. Пиролизная жидкость расслаивалась на фракции и характеризовалась высоким содержанием воды, что вызывает сложности с точки зрения дальнейшей переработки. Твердый остаток от пиролиза составлял 36,7% массы всех продуктов, имел зольность 58,22% и величину удельной поверхности 4,32 м<sup>2</sup>/г. При таких параметрах твердый остаток не целесообразно использовать в энергетике, он подлежит захоронению. Характеристики неконденсируемых пиролизных газов, массовая доля которых составляла всего 10,4%, приведены в таблице 2.



Рис. 3. Состав продуктов пиролиза ОСВ

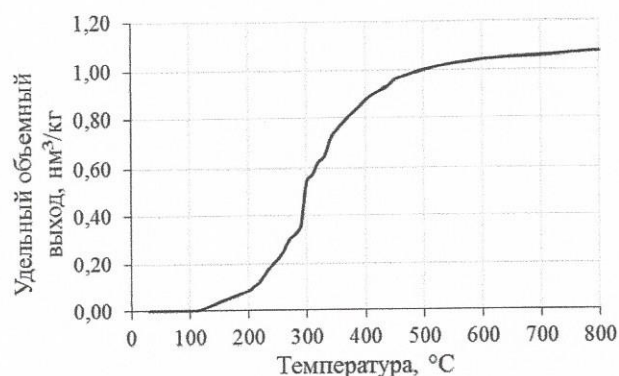


**Характеристики неконденсируемых пиролизных газов, полученных при пиролизе ОСВ**

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

Как видно из таблицы 2, основная доля в газовой смеси приходится на диоксид углерода. Суммарное объемное содержание горючих газов низкое – 45,41%, но за счет присутствия значительной доли метана низшая теплота сгорания находится на уровне 11,03 МДж/нм<sup>3</sup>. Из-за низкого удельного выхода неконденсируемых пиролизных газов степень энергетической конверсии сырья в газ, определяемая как отношение теплосодержания полученного газа к теплосодержанию исходного ОСВ, составляет всего 0,085.

Увеличения степени энергетической конверсии исходного сырья в газ можно добиться за счет процесса гетерогенного термического крекинга летучих продуктов пиролиза. При использовании древесного угля в качестве наполнителя зоны крекинга наряду с процессами деструкции углеводородных соединений на углеродной поверхности протекают реакции паровой конверсии углерода и восстановления диоксида углерода. Древесный уголь, используемый как наполнитель зоны термического крекинга, до эксперимента имел удельную площадь поверхности, равную 23 м<sup>2</sup>/г. Исходя из массы древесного угля, используемого в эксперименте, полная площадь его поверхности составляла 2530 м<sup>2</sup>. 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 составила 60% массы исходного сырья. Измеренная удельная (на кг исходного сырья) величина расхода древесного угля в процессе крекинга летучих продуктов составила 0,035 кг/кг. Соответствующее изменение объемного выхода неконденсируемых пиролизных газов в процессе нагрева исходного сырья представлено на рис. 4.



**Рис. 4.** Изменение выхода неконденсируемых пиролизных газов в процессе нагрева исходного сырья

Наиболее интенсивное газовыделение наблюдалось в диапазоне температур 200-500°C, в котором образовалось 0,945 нм<sup>3</sup> газа из 1 кг ОСВ. Нагрев перерабатываемого сырья от 500 до 800°C привел к увеличению удельного объ-

емного выхода газа всего на  $0,07 \text{ м}^3/\text{кг}$ , что, в принципе, позволяет снизить температуру нагрева до  $500^\circ\text{C}$  без заметных потерь в объеме получаемого газа. Характеристики полученной газовой смеси представлены в таблице 3.

Таблица 3

Характеристики неконденсируемых пиролизных газов, полученных при пиролизе ОСВ с крекингом летучих продуктов

	Интегральный состав, об.%						Низшая теплота сгорания, МДж/м <sup>3</sup>	Удельный выход, м <sup>3</sup> /кг
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	Прочие		
ДУ	59,66	36,29	0,42	0,61	2,76	0,26	11,40	1,07
К	48,11	24,90	5,68	14,90	3,19	3,19	13,04	0,70

В таблице ДУ – древесный уголь, К – керамика

В результате применения крекинга на древесном угле был получен синтез-газ, на 95,9 об.% состоящий из H<sub>2</sub> и CO. Теплота сгорания синтез-газа находилась на том же уровне, что и при пиролизе, но при этом удельный объемный выход газа увеличился в 7,5 раз. В результате степень энергетической конверсии сырья в газ составила 0,63. Материальный баланс процесса и теплосодержание продуктов пиролиза ОСВ с крекингом на древесном угле, рассчитанные на основе экспериментальных данных, представлены на рис. 5.

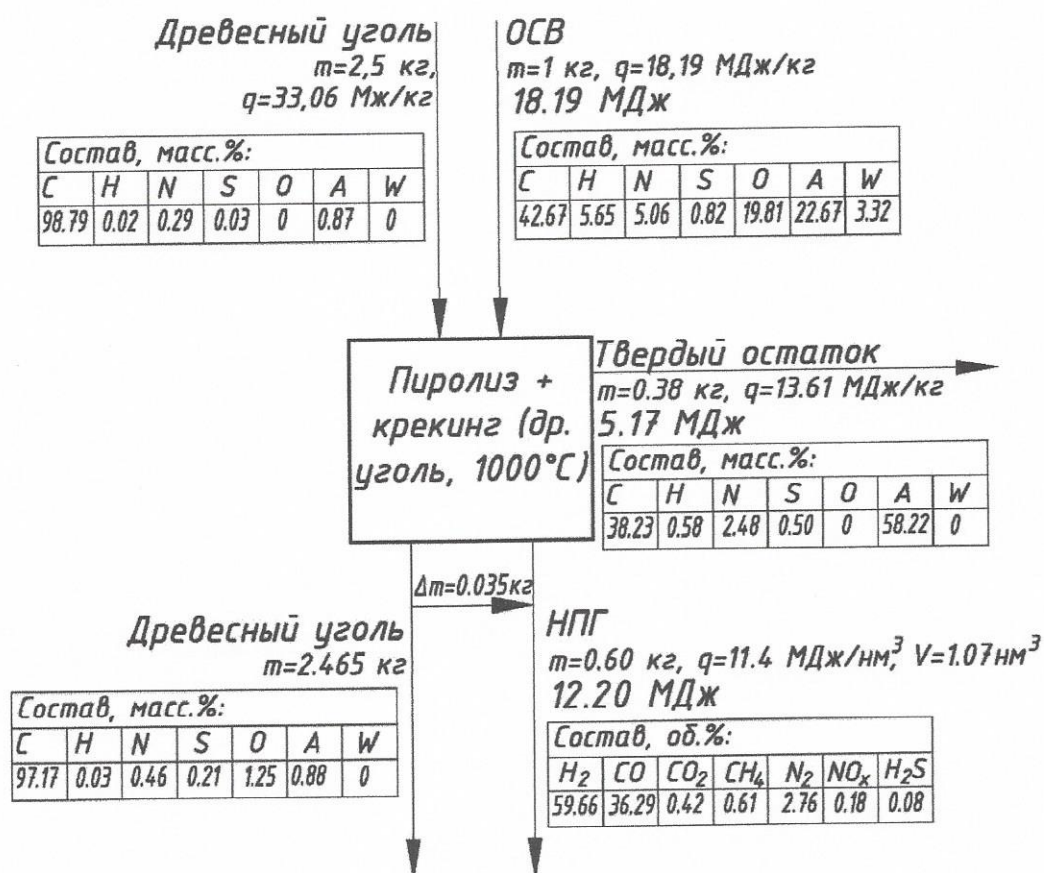


Рис. 5. Материальный баланс процесса и теплосодержание продуктов пиролиза ОСВ с крекингом на древесном угле (НПГ – неконденсируемые пиролизные газы)

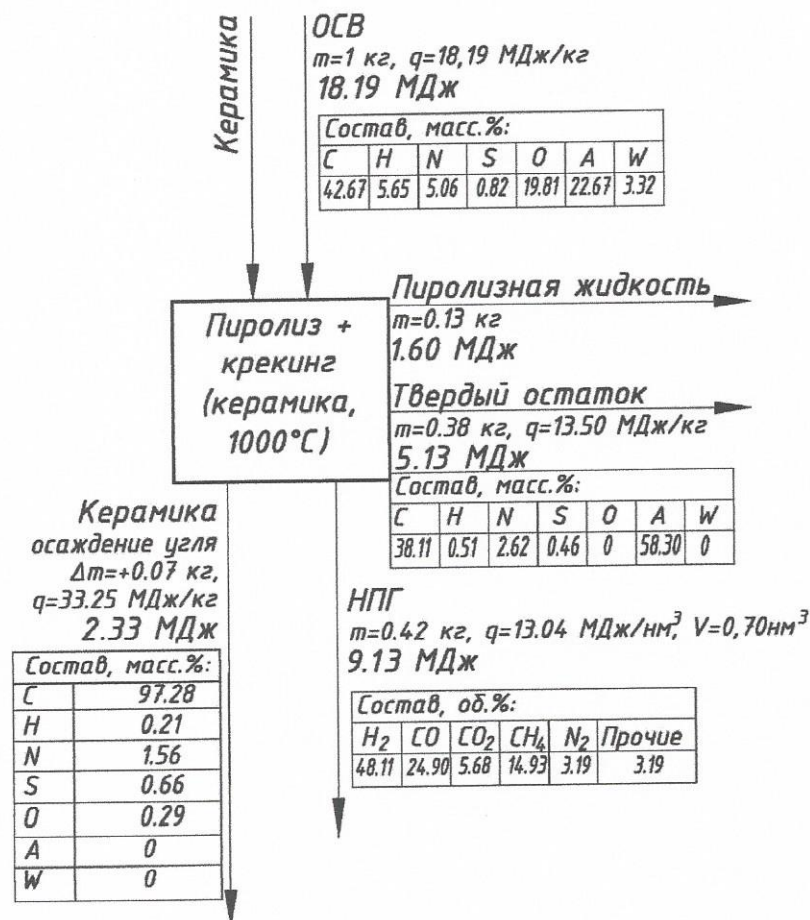


Аналогичные эксперименты по пиролизу ОСВ с крекингом летучих продуктов были проведены при использовании керамики в качестве наполнителя зоны крекинга. Удельная площадь поверхности керамики до эксперимента составляла 0,759 м<sup>2</sup>/г. Исходя из массы керамики, используемой в экспериментах, площадь поверхности наполнителя в реакторе крекинга была равна 364,32 м<sup>2</sup>, что практически в 7 раз меньше, чем площадь поверхности при использовании древесного угля.

В экспериментах с керамическим наполнителем реактора крекинга в конечных продуктах переработки ОСВ присутствовала жидкая фракция. 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.

Характеристики полученной газовой смеси представлены в таблице 3. Из-за неполного разложения пиролизной жидкости удельный объемный выход газа значительно меньше, чем на древесном угле. Суммарная доля Н<sub>2</sub> и СО в газовой смеси составила только 73,01 об.%, а степень энергетической конверсии сырья в газ – 0,50. Достаточно высокое содержание СН<sub>4</sub> в смеси привело к увеличению ее теплоты сгорания. Полученная газовая смесь имела заметно большее количество примесей, чем смесь, полученная на древесном угле.

На рис. 6 представлены материальный баланс процесса и теплосодержание продуктов пиролиза ОСВ с крекингом на керамике. При переработке 1 кг ОСВ образовалось 0,13 кг пиролизной



**Рис. 6.** Материальный баланс процесса и теплосодержание продуктов пиролиза ОСВ с крекингом на керамике (НПГ – неконденсируемые пиролизные газы)

жидкости. Ее теплота сгорания, рассчитанная на основе энергетического баланса, составила 12,31 МДж/кг, что в 1,8 раз меньше, чем теплота сгорания жидкости, полученной при пиролизе ОСВ. Наблюдаемое различие является следстви-



ем частичного разложения органической составляющей летучих продуктов пиролиза, в то время как количество воды в их составе не уменьшалось.

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. При практически равной величине зольности с ОСВ выход твердого остатка от пиролиза ПМ оказался выше (46 масс.% против 38 масс.%), что объясняется большим содержанием связанного углерода в составе ПМ. Твёрдый остаток также имел высокую зольность. Характеристики полученной газовой смеси представлены в таблице 4.

Таблица 4

**Характеристики газовой смеси, полученной при пиролизе ПМ с крекингом летучих продуктов на древесном угле**

Интегральный состав, об.%						Низшая теплота сгорания, МДж/нм <sup>3</sup>	Удельный выход, нм <sup>3</sup> /кг
H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	Прочие		
49,07	46,22	0,36	0,67	1,23	2,45	11,34	0,90

Полученный синтез-газ содержал более 95 об.% водорода и монооксида углерода. Величина удельного объемного выхода газа оказалась ниже, чем при пиролизе с крекингом ОСВ, что объясняется меньшим содержанием летучих продуктов в составе исходной ПМ.

Таким образом, использование процессов пиролиза и последующего крекинга летучих продуктов на древесном угле применительно к переработке ОСВ и ПМ позволяет добиваться высокой степени конверсии исходного сырья в газ с высоким объемным содержанием H<sub>2</sub> и CO. Основное отличие состоит в том, что при переработке ОСВ получается синтез-газ с отношением H<sub>2</sub>/CO, равным 1,64, а при переработке ПМ это отношение равно 1,06, что обусловлено различием в элементном составе исходного сырья. Использование керамики в качестве наполнителя реактора крекинга позволяет увеличить отношение H<sub>2</sub>/CO в синтез-газе, получаемом из ОСВ, до значения 1,93 за счет уменьшения степени восстановления диоксида углерода (таблица 3). Следует отметить, что синтез-газ с отношением H<sub>2</sub>/CO в интервале 1,5-2 является оптимальным для синтеза метанола [3].

В четвертой главе представлены результаты экспериментального исследования процесса синтеза метанола с последующим получением бензиновой фракции, характеристики полученных продуктов синтеза, результаты расчета удельного выхода метанола при использовании каскадной схемы из трех последовательных реакторов синтеза метанола.



Для экспериментальных исследований использовалась модельная смесь газов, идентичная по составу синтез-газу, полученному в результате пиролиза ОСВ и последующего термического крекинга летучих продуктов на древесном угле и очищенному от примесей  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NO}_x$  (рис. 5). Экспериментальные исследования проводились в два этапа на установке и по методике, описание которых приведено в [4]. На первом этапе исследовался процесс синтеза метанола-сырца (смесь метанола и воды) за один проход синтез-газа через слой катализатора ( $\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ) при температурах  $T_k$  в слое равных 205, 215, 225°C. Давление в реакторе составляло  $P=5$  МПа, объемная скорость подачи сырья  $w=600\text{ч}^{-1}$ . Целью второго этапа был синтез из полученного метанола-сырца бензиновой фракции за один проход через цеолитсодержащий катализатор типа ZSM-5 при  $P=0,4$  МПа,  $T_k=350^\circ\text{C}$ ,  $w=1,02\text{ч}^{-1}$ .

Результаты экспериментальных исследований процесса синтеза метанола представлены в таблице 5.

Таблица 5

Состав и массовый выход продуктов процесса синтеза метанола

Состав и массовый выход продуктов процесса синтеза метанола							
Компоненты	Молярная масса, г/моль	$T_{\text{к}}=205^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{к}}=215^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{к}}=225^{\circ}\text{C}$	
		об. %	г/ч	об. %	г/ч	об. %	г/ч
Газовая фракция							
CO	28	29,4	16,98	28,9	16,31	27,5	14,51
H <sub>2</sub>	2	50,1	2,07	49,0	1,97	45,5	1,72
CO <sub>2</sub>	44	1,0	0,88	0,9	0,84	1,0	0,84
N <sub>2</sub>	28	3,5	2,03	3,6	2,03	3,8	2,03
CH <sub>4</sub>	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 <sub>3</sub> OH	32	14,3	9,44	15,8	10,17	20,2	12,17
H <sub>2</sub> O	18	0,5	0,19	0,3	0,11	0,4	0,13
Итого:	--	100	32,23	100	32,15	100	32,21

Из представленных данных видно, что с ростом температуры внутри слоя катализатора снижается количество непрореагировавших CO и  $\text{H}_2$  и увеличивается содержание диметилового эфира (ДМЭ), что приводит к росту степени общей конверсии CO. При этом возрастает выход метанола-сырца. Максимальный выход метанола-сырца (38,2% массы продуктов синтеза) и максимальное значение степени общей конверсии оксида углерода за один проход (43,6 %) удалось достичь при температуре  $T_k=225^\circ\text{C}$ . При этом метанол-сырец на 98,9 масс.% состоял из метанола. После дополнительной очистки полученный продукт может быть отнесен к техническим метанолам марки Б.



Для увеличения удельного выхода метанола-сырца можно использовать схему из трех последовательных реакторов синтеза метанола с отбором метанола-сырца после каждого реактора. Результаты расчета показали, что такое техническое решение позволит увеличить выход метанола в 2,3 раза по сравнению с однопроходной схемой.

В результате исследования процесса синтеза бензиновой фракции было показано, что бензин составляет 39,68 % массы всех продуктов синтеза. В составе продуктов синтеза не было обнаружено следов метанола, что свидетельствует о полной конверсии метанола в бензиновую фракцию. Характеристики полученной бензиновой фракции представлены в таблице 6.

Таблица 6

**Сравнительные характеристики полученной бензиновой фракции и бензина марки АИ-92**

Наименование показателя	Ед. изм.	Требования к АИ-92 (ГОСТ 32513-2013)	Характеристики полученной бензиновой фракции
Октановое число:			
- по моторному методу (ОЧМ)	ед. ОЧ	не менее 83	83,50
- по исследовательскому методу (ОЧИ)	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°C	кг/м <sup>3</sup>	725.0-780.0	744
Давление насыщенных паров бензина при 37,8°C	кПа	35-80 (35-100)*	61,10
Фракционный состав:			
- объем испарившегося бензина при температуре:			
70°C	%	15-50	19
100°C	%	40-70	46
150°C	%	не менее 75	75
- температура конца кипения (выкипание 98 об.%)	°C	215	220

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

Октановые числа, определенные по моторному и исследовательскому методам, практически удовлетворяют требованиям для бензина марки АИ-92. Таких значений по детонационной устойчивости удалось достичь благодаря высокому содержанию высокооктановых изопарафиновых углеводородов в составе бензиновой фракции. Температура конца кипения полученной бензиновой



фракции составляет 220°C, что на 5°C превышает требования, предъявляемые к бензину марки АИ-92. По остальным показателям (фракционный состав, объемная доля олефиновых углеводородов, ОЧМ и ОЧИ) бензиновая фракция удовлетворяет требованиям к бензинам экологического класса ЕВРО-5. Следует отметить, что в таблице 6 приведены характеристики бензиновой фракции, полученной в процессе превращения метанола, без ее предварительной стабилизации и фракционирования.

В пятой главе представлены результаты экспериментального исследования поведения тяжелых металлов и серы, входящих в состав ОСВ, в условиях пиролиза до 800°C и данные по осаждению серы на древесном угле и керамике при крекинге летучих продуктов пиролиза ОСВ.

Результаты измерения содержания тяжелых металлов (ТМ) в исходном ОСВ представлены в таблице 7.

Таблица 7

**Содержание тяжелых металлов в исходном ОСВ и твердом остатке после пиролиза при двух температурах 250 и 800°C**

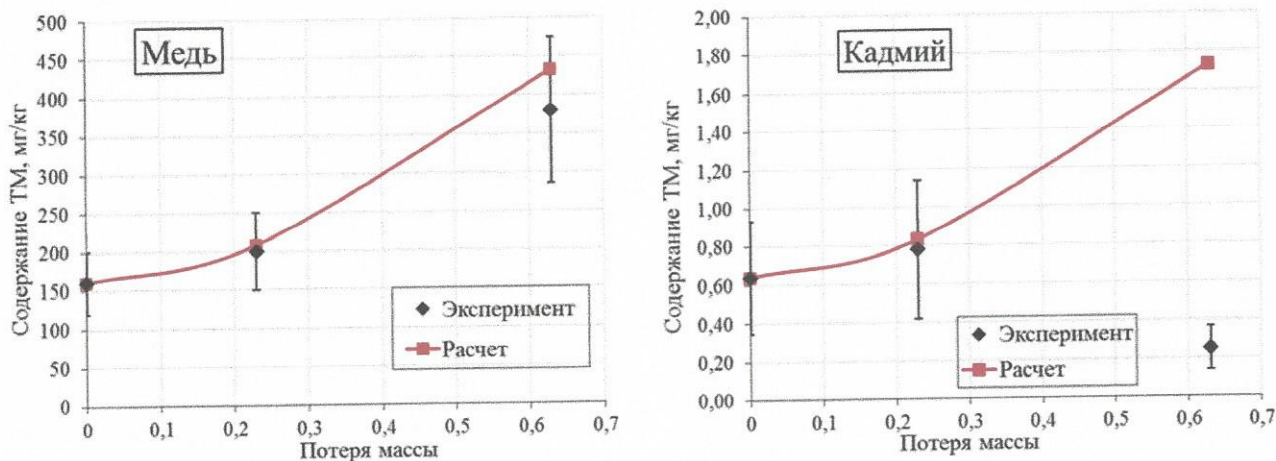
Me	Результат, мг/кг			ПДК, ОДК, фоновые значения согласно нормативным документам, мг/кг		
	Исх. ОСВ	250°C	800°C	ПДК	ОДК	Фоновое значение
Cu (II)	160,00	200,00	380,00	--	33-132	--
Mn (III)	120,00	140,00	310,00	1500,00	--	--
Cd (I)	0,64	0,78	<0,5	--	0,5-2	--
Co (II)	1,70	2,60	5,55	--	--	3-15
Ni (II)	28,10	36,00	94,50	--	20-80	--
Pb (I)	16,20	22,20	46,00	32,00	--	--
Zn (I)	890,00	1200,00	1950,00	--	35-220	--

В таблице ПДК – предельно допустимые концентрации, ОДК – ориентировочно допустимые концентрации; I, II, III – классы опасности ТМ для почвы при захоронении согласно ГОСТ 17.4.1.02-83.

Из данных, представленных в таблице, видно, что концентрации меди и цинка превышают ОДК. Содержание остальных металлов находится в пределах нормы.

Для исследования поведения ТМ в процессе пиролиза отбирались две пробы твердого остатка. Первая проба соответствовала температуре пиролиза 250°C и потере массы исходного ОСВ, равной 0,23, вторая проба – температуре пиролиза 800°C и потере массы – 0,63. Результаты измерений содержания ТМ в твердом остатке сравнивались с результатами расчета, выполненного в предположении, что тяжелые металлы не уходят из состава исходного ОСВ при его нагреве (рис. 7).





**Рис. 7.** Изменение содержания тяжелых металлов в ОСВ в зависимости от потери массы при пиролизе (на примере меди и кадмия)

Из сопоставления результатов расчета и экспериментальных данных следует, что при потере массы, соответствующей температуре пиролиза  $250^{\circ}\text{C}$ , расчетные и фактические значения содержания всех исследуемых ТМ в твердом остатке совпадают в пределах погрешности эксперимента, из чего можно сделать вывод, что при температуре пиролиза  $250^{\circ}\text{C}$  металлы остаются в твердом остатке.

При температуре пиролиза  $800^{\circ}\text{C}$  расчетные значения содержания меди, марганца, кобальта, никеля и свинца в твердом остатке в пределах погрешности совпадают с экспериментальными значениями. Расчетное содержание цинка находится на границе погрешности экспериментального значения, что говорит о его возможном выходе из состава твердого остатка при температуре пиролиза, равной  $800^{\circ}\text{C}$ . Из сопоставления экспериментальных и расчетных данных для кадмия (рис. 7) видно, что его фактическое содержание в твердом остатке от пиролиза при температуре  $800^{\circ}\text{C}$  значительно меньше расчетного и, следовательно, кадмий попадает в конечные продукты переработки ОСВ. Кадмий является самым легкоплавким металлом из рассмотренных. Для снижения его эмиссии, а также для предотвращения эмиссии цинка температуру процесса пиролиза можно снизить до  $500^{\circ}\text{C}$ , что, как показано в главе 3, не приведет к заметному снижению удельного объемного выхода синтез-газа.

Как уже отмечалось выше, полученный в результате пиролитической переработки твердый остаток подлежит захоронению. При захоронении отходы чаще всего складываются на открытом воздухе, поэтому велика вероятность вымывания вредных примесей, входящих в их состав. В результате часть тяжелых металлов может попасть в грунтовые воды. В рамках данной работы были проведены исследования растворимости тяжелых металлов, входящих в состав исходного ОСВ и твердого остатка от пиролиза при температуре  $800^{\circ}\text{C}$ , в нейтральной и кислотной средах (таблица 8). Необходимость проведения экс-



периментов в кислотной среде определялась тем фактом, что атмосферные осадки имеют уровень  $pH < 5,65$ .

Таблица 8

**Растворимость ТМ в водной и кислотной средах**

Вид ОСВ	Металл	Концентрация, мг/л	
		в кислотной вытяжке	в водной вытяжке
Исходный ОСВ	Cu	0,52	0,255
	Mn	0,0018	0,145
	Cd	--	0,0001
	Co	--	0,0275
	Ni	--	0,445
	Pb	--	0,013
	Zn	0,94	0,27
Твердый остаток от пиролиза до 800°C	Cu	0,03	0,008
	Mn	0,0048	0,00165
	Cd	--	0
	Co	--	0,0008
	Ni	--	0,0042
	Pb	--	0,0023
	Zn	0,011	0,00735

Из данных, приведенных в таблице 8, видно, что в нейтральной среде (водная вытяжка) растворимость ТМ, содержащихся в исходном ОСВ, по всем исследуемым металлам выше, чем растворимость ТМ, содержащихся в твердом остатке от пиролиза. После пиролитической переработки растворимость самых опасных из исследуемых металлов (Zn и Pb) снижается, соответственно, в 37 и 7 раз. Для исследования растворимости ТМ в кислотной среде были выбраны представители тяжелых металлов разных классов опасности, имеющие максимальную концентрацию. Из экспериментальных результатов следует, что в кислотной среде растворимость Zn и Cu, содержащихся в твердом остатке от пиролиза, меньше, чем в исходных ОСВ в 85 и 17 раз, соответственно. Еще раз отметим, что, учитывая кислотность атмосферных осадков, кислотная среда является более вероятной в реальных условиях захоронения. Таким образом, несмотря на то, что содержание ТМ в твердом остатке от пиролиза больше чем в исходном ОСВ, за счет уменьшения растворимости ТМ после пиролитической переработки твердый остаток характеризуется меньшей степенью опасности для окружающей среды, чем исходный ОСВ.

При сопоставлении элементного состава исходного ОСВ и твердого остатка от пиролиза было обнаружено, что в процессе пиролиза из ОСВ в составе летучих продуктов выходит 78,6 масс.% серы, содержащейся в исходных ОСВ. Для выяснения вопроса, является ли наполнитель зоны крекинга филь-



тром, улавливающим серу, был проведен элементный анализ древесного угля и углеродного слоя, образовавшегося на поверхности керамики после проведения термического крекинга летучих продуктов пиролиза ОСВ. Данные по содержанию серы в продуктах пиролитической переработки ОСВ и наполнителях зоны термического крекинга представлены в таблице 9.

Таблица 9

**Распределение серы между продуктами пиролитической переработки и наполнителем зоны термического крекинга**

Твердый остаток, масс. %	Газ, масс. %	Древесный уголь, масс. %	Керамика, масс. %
21,4	27,8	50,8	--
21,6	73,5	--	4,9

На древесном угле осело 50,8 масс.% всей серы, содержащейся в исходных ОСВ, на керамике – 4,9 масс.%. В результате, синтез-газ, полученный при использовании древесного угля в качестве наполнителя реактора крекинга, содержит существенно меньше сернистых соединений. По содержанию серы исходный ОСВ и твердый остаток от пиролиза относятся к пятому классу опасности для окружающей среды.

В **заключении** сформулированы основные результаты работы и выводы.

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 экспериментальные 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.

#### **Основные публикации по теме диссертации.**

1. *Kosov V.F., Umnova\* O.M., Zaichenko V.M.* The pyrolysis process of sewage sludge // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2015. – Vol. 653. – 012032. – doi:10.1088/1742-6596/653/1/012032.

2. *Kosov V.F., Lavrenov V.A., Larina O.M., Zaichenko V.M.* Use of Two-stage Pyrolysis for Bio-waste Recycling // *Chemical Engineering Transactions*. – 2016. – Vol. 50. – P. 151-156.

3. *Лавренов В.А., Ларина О.М., Синельщиков В.А., Сычев Г.А.* Двухстадийная пиролитическая конверсия различных видов биомассы в синтез-газ // *ТБТ*. – 2016. – Т. 54. – № 6. – С. 950–956.

4. *Larina O.M., Sinelshchikov V.A., Sytchev G.A.* Comparison of Thermal Conversion Methods of Different Biomass Types into Gaseous Fuel // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2016. – Volume 774. – 012137. – doi:10.1088/1742-6596/774/1/012137.

5. *Larina O.M., Zaichenko V.M.* Energy Production from Chicken Manure by Pyrolysis and Torrefaction // *Proceedings of the 25th European Biomass Conference and Exhibition EUBCE-2017*. – Stockholm, Sweden. – 2017. – P. 1205–1209.

6. *Kosov V.F., Kuftov A.F., Sytchev G.A., Umnova\* O.M., Zaichenko V.M.* The Advanced Technologies of Energy Bio-Waste Recycling // *Proceedings of Fifth International Symposium on Energy from Biomass and Waste «Venice-2014»*. – Venice, Italy. – 2014. – Paper 98 (CD).

7. *Зайченко В.М., Кузьмина Ю.С., Ларина О.М.* Использование термического крекинга для утилизации побочных продуктов торрефикации // *Материалы Международного Конгресса «Возобновляемая энергетика XXI век: энергетическая и экономическая эффективность» REENCON-XXI*. – Москва. – 2016. – С. 171-176.

\*Девичья фамилия Лариной О.М.

#### **Цитируемая литература**

1. *Chembukulam S.K., Dandge A.S., Kovllur N.L., Seshagiri R.K., Valdyeswaran R.* Smokeless Fuel from Carbonized Sawdust // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* – 1981. – Vol. 20. – P. 714-719.

2. *Батенин В.М., Зайченко В.М., Косов В.Ф., Синельщиков В.А.* Пиролитическая конверсия биомассы в газообразное топливо // *ДАН*. – 2012. – Т. 446. – № 2. – С. 179–182.

3. Елисеев О.Л. Технологии «газ в жидкость» // Ж. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 2008. – Т. 52. – № 6. – С. 53-62.

4. Kachalov V.V., Lavrenov V.A., Lishchiner I.I., Malova O.V., Tarasov A.L., Zaichenko V.M. Scientific bases of biomass processing into basic component of aviation fuel // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Volume 774. – 012136. – doi: 10.1088/1742-6596/774/1/012136.

**Ларина Ольга Михайловна**  
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ**  
**ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ**  
**ОТХОДОВ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ В СИНТЕЗ-ГАЗ**  
Автореферат

---

Подписано в печать 16.10.2017		Формат 60x84/16
Печать офсетная	Уч.-изд.л.	Усл.-печ.л.
Тираж 100 экз.	Заказ N	Бесплатно

---

ОИВТ РАН. 125412, Москва, Ижорская ул., 13, стр. 2