

УДК 620.9:662.63(476)

П. Л. Фалюшин, д-р техн. наук, гл. науч. сотр. (Ин-т природопользования НАН Беларуси);  
В. М. Дударчик, канд. техн. наук, науч. сотр. (Ин-т природопользования НАН Беларуси);  
В. Н. Кожурин, мл. науч. сотр. (Ин-т энергетики НАН Беларуси);  
Е. В. Ануфриева, ст. науч. сотр. (Ин-т природопользования НАН Беларуси);  
Ю. Г. Соколовская, аспирант (ОИЭЯИ – Сосны НАН Беларуси)

### ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА В ПОДВИЖНОМ СЛОЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Работа посвящена получению горючих газов в качестве энергоносителя путем термохимической переработки местных видов топлива, включая отходы растениеводства, древесины. Приводятся сравнительные данные по термоустойчивости органического вещества ржаной соломы, льнокостры, отходов древесины. Представлены результаты пиролиза указанных горючих отходов в условиях стационарного и подвижного слоев, изучен компонентный состав пиролизных газов, оценена их теплота сгорания. Исследовано влияние температуры пиролиза на содержание синтез-газа в составе газовой фазы, которое при пиролизе ржаной соломы при 800°C достигает 90%. После удаления из такого газа CO<sub>2</sub> (водой под давлением) он соответствует требованиям процесса Фишера – Тропша для каталитического синтеза жидких углеводородных топлив. Выход синтез-газа составляет 700–800 нм<sup>3</sup>/т сырья.

Предложен механизм газообразования при пиролизе льнокостры и ржаной соломы в неподвижном слое.

The work is devoted to the obtaining of a combustible gases as an energy source through thermochemical processing of local fuels, including crop waste, wood waste. The comparative data on the thermal stability of organic matter of rye straw, flax straw, waste wood are given. The results of the pyrolysis of combustible wastes in solid and moving beds are presented; components of the pyrolysis gases were studied, heat of combustion is evaluated. The influence of pyrolysis temperature on the content of synthesis gas in the gas phase, which in the pyrolysis of rye straw at 800°C reaches 90%, is researched. After removal CO<sub>2</sub> out of such gas (by water pressure) it complies to the requirements of the Fischer – Tropsch process for catalytic synthesis of liquid hydrocarbon fuels. Yield of synthesis gas is 700–800 Nm<sup>3</sup>/t of raw materials.

The mechanism of gas formation during pyrolysis of flax straw and rye straw in a fixed bed is proposed.

**Введение.** Повышение доли местных видов топлива в энергетике республики в ближайшие годы будет происходить за счет древесины, торфа, отходов растениеводства, полимерных и других горючих отходов. Кроме прямого сжигания этих топлив имеется возможность на их основе получать газообразные и высококалорийные жидкие и твердые энергоносители. Это генераторный газ, водород, метанол, жидкое углеводородное топливо, полукоксы, брикеты и др.

Наиболее перспективным видом горючих отходов для использования в энергетике является древесная биомасса, солома сельскохозяйственных растений, энергетический потенциал которых достигает 3–4 млн. т у. т. в год. Излишек соломы составляет около 25% (1–1,2 млн. т у. т.) от общего количества, что соответствует 4% потребления котельно-печного топлива в республике [1].

Имеется положительный опыт использования отходов растениеводства на топливо во многих странах. В ряде европейских стран (Дания, Германия, Польша и др.) в течение уже многих лет используют солому в качестве котельного топлива в сушильных установках для получения теплоносителя. В последние годы в республике начали использовать соло-

му вместо углеводородного топлива в зерносушилках с применением газогенераторных установок. При этом себестоимость сушки зерна снижается в 2 раза.

В 60-х гг. прошлого века в СССР были созданы технология и оборудование для получения силового генераторного газа из отходов растениеводства, что позволяло значительно экономить жидкое топливо при работе двигателей внутреннего сгорания [2]. Проводились НИР по скоростному пиролизу древесной биомассы [3, 4].

Степень полезного использования различных видов растительной биомассы и стоимость получаемой из нее энергии в значительной мере определяется технологией ее переработки. Теплота сгорания сухой соломы ржи и льнокостры составляет около 3500 ккал/кг, 3 т соломы заменяют 1 т жидкого топлива. В то же время различные свойства и состав растительных отходов сказывается на характере процесса горения и газификации: малый насыпной вес, низкая температура плавления золы, высокое содержание калия и хлора, коррозия материала оборудования – все это не позволяет отнести растительные отходы к группе легкогазифицируемых топлив.

По содержанию основных компонентов и элементному составу органической массы соломы ржи и льнокостры близки между собой. Так, компонентный состав, например, льнокостры включает, %: целлюлозу – 47,5; гемицеллюлозу – 13,5; экстрагируемые вещества – 16 и золу – 2–3. Органическая масса состоит на 48% из углерода, 6% водорода, около 43% кислорода и 1–2% азота и серы [5]. Поэтому горючие отходы растениеводства следует рассматривать в качестве источника углерода, водорода и кислорода при получении синтез-газа с последующей его каталитической конверсией в жидкое топливо по технологии Фишера – Тропша.

Обычно синтез-газ получают из твердых горючих ископаемых, каменноугольного кокса или древесного угля методом газификации с применением воздушного дутья в периодическом режиме или парокислородного дутья в непрерывном режиме. Выход синтез-газа составляет 0,8–1,3 нм<sup>3</sup>/кг органической массы сырья, а углеводородного топлива при каталитической конверсии синтез-газа 150–170 г/нм<sup>3</sup> (теоретически 208,5 г/нм<sup>3</sup>). Для получения жидкого углеводородного топлива применяется синтез-газ, в котором объемное соотношение между СО и Н<sub>2</sub> составляет около 1 : 2 (например, 25–33% СО : 50–67% Н<sub>2</sub>), а их сумма не менее 75% [6].

Из растительной биомассы, характеризующейся высоким выходом летучих соединений (до 85%), целесообразно получать синтез-газ методом скоростного пиролиза, однако, рациональная технология и оборудование для реализации этого метода с использованием в качестве сырья горючих отходов растениеводства не создана.

**Основная часть.** Целью данной работы является экспериментальное обоснование технологии и оборудования для получения синтез-газа методом пиролиза горючих отходов растительной биомассы.

Изучение закономерностей термохимических превращений ржаной соломы и льнокостры при пиролизе и горении проводилось методом термического анализа (ТА) в различных режимах на дериватографе марки ОД-103 и экспериментальных установках в стационарном и подвижном слое сырья при разных скоростях

нагрева. Для сравнения приведем данные по пиролизу древесных отходов.

Наиболее интенсивно процесс термического разложения органического вещества ржаной соломы и льнокостры протекает с экзотермическим эффектом в области температур 200–400°C. При этом потери массы составили около 50%, также фиксируются два максимума скорости термораспада при 300 и 340°C, ответственные за разложение гемицеллюлоз и целлюлозы. При достижении температуры 370°C процесс термораспада замедляется и протекает с меньшей скоростью до 840°C.

Потеря массы при термическом разложении ржаной соломы и льнокостры происходит также интенсивно и в интервале температур 500–900°C и составляет 21–23% за счет термохимических превращений, протекающих в твердом остатке, что свидетельствует о его низкой термоустойчивости, обусловленной химическим составом, главным образом наличием кислородосодержащих соединений (табл. 1). Твердый остаток практически весь превращается в летучие соединения, потери массы достигают при этом для соломы ржи 95%.

Общие закономерности процесса пиролиза льнокостры и ржаной соломы, по данным термического анализа, аналогичны, однако, термоустойчивость органического вещества особенно в области температур 200–500°C льнокостры выше. Потери массы составляют 65,1%, для ржаной соломы – 73,3%. Однако потери масс при пиролизе древесной биомассы в области температур 200–900°C значительно ниже и составляют 76,6%.

Пиролиз ржаной соломы и льнокостры на лабораторных установках проводили в реторте из кварцевого стекла с внешним электрообогревом в неподвижном слое со скоростью нагревания 5–8°C/мин при 800°C и на установке с подвижным слоем сырья – шнековым пиролизере. Определяли выход продуктов термического разложения, состав и рассчитывали теплоту сгорания газа суммарного и по фракциям с интервалом температур – 100°C. Выход продуктов при медленном нагреве отходов растениеводства составил: кокса – 15%, жидких продуктов (вода + смола) – около 55%, газа – 30% (табл. 2).

Таблица 1

Результаты термогравиметрического анализа горючих отходов растениеводства

Вид биомассы	Влажность, %	Зольность, %	Потери массы, °С, % в интервале температур на сухое вещество			
			До 200	200–500	500–900	200–900
Костра льна	4,8	3,2	9,0	65,1	23,4	88,5
Солома ржи	3,9	5,0	8,5	73,3	21,6	94,9
Древесина	10,0	1,2	12,0	63,5	13,1	76,6

Таблица 2

## Состав и теплота сгорания газа

Наименование	Состав газа, % объемные					Низшая теплота сгорания, ккал/нм <sup>3</sup>
	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
T = 800°C, скорость нагрева 5–8°C/мин, неподвижный слой						
Ржаная солома	24,6	1,5	23,7	31,5	18,8	3335
Льнокостра	21,5	1,7	22,2	32,9	21,7	3610
T = 800°C, скорость нагрева 100°C/мин, подвижный слой						
Ржаная солома	5,0	0	43,6	48,0	3,6	2865
T = 800°C, скорость нагрева 400°C/мин, падающий слой						
Древесные опилки (ива)	8,7	1,4	45,3	35,4	9,1	3270

Как следует из табл. 2, основными горючими компонентами газа пиролиза соломы и льнокостры является водород, монооксид углерода, метан и непредельные углеводороды. Вид исходного сырья не оказал существенного влияния на состав газа, хотя и отмечено повышенное содержание метана в пиролизном газе льнокостры, что обусловлено ее химическим составом, т. е. более высоким содержанием в органическом веществе метоксильных групп, и, соответственно, теплота сгорания газа ржаной соломы оказалась на 8% ниже теплоты сгорания газа, полученного из льнокостры.

Результаты исследования механизма газообразования при пиролизе льнокостры и ржаной соломы в неподвижном слое в зависимости от температуры (рис. 1) показали, что максимальная концентрация монооксида углерода в газе достигается при 300–400°C и обусловлена термораспадом органических кислот – промежуточных продуктов термохимических превращений кислородсодержащих соединений соломы ( $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ).

Далее с повышением температуры содержание CO падает, а после 600°C снова начинает расти за счет процессов, протекающих в твердом остатке – коксе (рис. 2).

Концентрация водорода в газе резко возрастает только после 450°C, что обусловлено термохимическими превращениями органического вещества кокса. Увеличение концентрации CO в газе связано, скорее всего, с термической диссоциацией карбонатов ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ) и дальнейшим восстановлением CO<sub>2</sub> до CO ( $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ ). Карбонаты образуются при разложении органоминеральных соединений в том числе солей карбоновых кислот [7].

Содержание метана в пиролизном газе растет до 650°C и обусловлено оно термическим разложением метоксильных групп и, соответственно, теплота сгорания достигает максимальных значений около 3700 ккал/нм<sup>3</sup>, затем снижается, когда в составе газа начинают преобладать CO и H<sub>2</sub> и падает концентрация CH<sub>4</sub>.

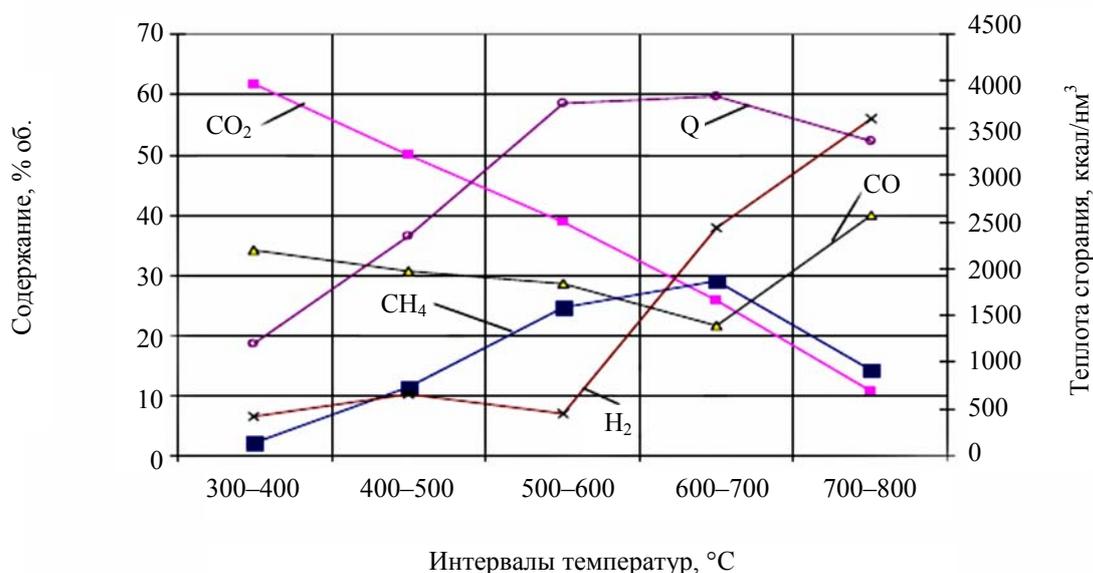


Рис. 1. Влияние температуры на изменение состава газа и теплоты сгорания при пиролизе льнокостры

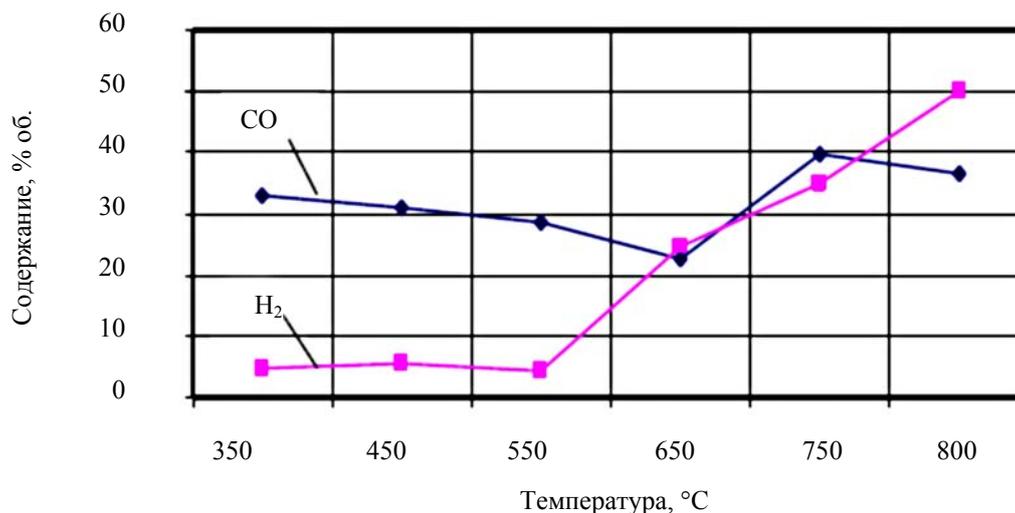


Рис. 2. Изменение содержания CO и H<sub>2</sub> в зависимости от температуры при пиролизе ржаной соломы

Таким образом, содержание компонентов синтез-газа в составе пиролизного газа горючих отходов с ростом температуры увеличивается нелинейно.

Пиролиз отходов растениеводства в подвижном слое проводили на лабораторной установке, состоящей из пиролизера со шнековой подачей сырья и внешним электрообогревом. Летучие продукты в виде парогазовой смеси отводили в систему охлаждения и очистки, затем в газометр, а твердый остаток (кокс) собирали в приемной колбе. Опыты проводили при 800°C. Отличительной особенностью процесса пиролиза ржаной соломы в шнековом пиролизере является низкий выход жидких продуктов и соответственно высокий выход газа (более 50%) по сравнению с процессом в стационарном слое сырья, что обусловлено более длительным временем нахождения парогазов в активной зоне пиролизера и их контактом с коксом, приводящим к образованию дополнительного количества водорода и монооксида углерода ( $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$ ).

Как следует из данных табл. 2, в составе пиролизного газа ржаной соломы при 800°C отмечено высокое содержание CO и H<sub>2</sub>, теплота сгорания составляет 2865 ккал/нм<sup>3</sup>. После удаления из пиролизного газа CO<sub>2</sub> (водой под давлением) сумма CO и H<sub>2</sub> достигает 90%, что соответствует требованиям процесса Фишера – Тропша при каталитическом синтезе метанола или жидкого углеводородного топлива. Выход синтез-газа составляет 700–800 нм<sup>3</sup>/т сырья.

Технологическую схему получения синтез-газа и высококалорийного жидкого топлива из соломы можно представить следующим образом. На переработку поступает солома, спрессованная

в рулоны, которая измельчается, при необходимости, сушится и подвергается скоростному пиролизу с образованием синтез-газа, кокса и жидких продуктов, состоящих из смолы, воды и растворенных в ней различных соединений.

Полученный при этом синтез-газ подвергается каталитической конверсии с образованием жидкого моторного топлива или метанола. Кокс и жидкие продукты смешиваются, диспергируются, образуя суспензию, которая используется в качестве котельного топлива. Теплота сгорания синтез-газа в 2,5 раза выше теплоты сгорания генераторного газа, поэтому этот газ можно с высокой эффективностью применить в качестве моторного топлива, его себестоимость составляет около 70 у. е. / 1000 нм<sup>3</sup>.

**Заключение.** Известно, что расход синтез-газа, состоящего, например, из 67% H<sub>2</sub> и 33% CO при получении одной тонны жидких углеводородов составляет 6000 м<sup>3</sup> (4000 H<sub>2</sub> + 2000 CO) при потреблении твердого топлива 3,85 т у. т. Расход ржаной соломы или льнокостры влажностью 10% составит около 8 т, для синтеза метанола 4–5 т. При цене 1 т соломы ≈ 30 у. е. (транспортировка, подготовка) стоимость сырья составит примерно 240 у. е., а себестоимость тонны жидкого топлива не менее 600 у. е., что сопоставимо с ценой углеводородного нефтяного топлива.

Таким образом, горючие отходы растениеводства, также как и древесные отходы, наряду с прямым сжиганием могут быть использованы в качестве сырья для получения газообразных и жидких энергоносителей.

### Литература

1. Крутов, А. В. Использование региональных возобновляемых и вторичных ресурсов /

А. В. Крутов // Аграрная энергетика в XXI веке. – 2001. – № 1 – С. 321–326.

2. Колеров, Л. К. Газомоторные установки / Л. К. Колеров. – М.: Природа, 1951. – 43 с.

3. Резников, В. М. Эффективный метод пиролиза лигнина / В. М. Резников, Е. Ф. Морозов // Химическая переработка древесины. – 1966. – № 22. – 168 с.

4. Жидкие и газообразные энергоносители на основе растительной биомассы / П. Л. Фалюшин [и др.] // Аграрная энергетика в XXI веке. – 2001. – № 1. – С. 197–199.

5. Карпунин, И. И. О химическом составе льняной соломы и использовании отходов переработки льна / И. И. Карпунин, П. П. Казакевич, В. Н. Перевозников. – Минск: Навука, 2003. – 210 с.

6. Печуро, Н. С. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа / Н. С. Печуро, В. Д. Капкин, О. Ю. Песин. – М.: Химия, 1986. – 263 с.

7. Термический анализ древесных отходов / П. Л. Фалюшин [и др.] // Природопользование. – 2003. – № 9. – С. 121–124.

*Поступила 26.03.2010*