

УДК 628.336.515

ЭФФЕКТИВНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОРГАНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ КАК АНАЛОГОВ ТВЕРДОГО ПРИРОДНОГО ТОПЛИВА

канд. техн. наук, доцент Р.А. АНДРЕЕВА

Рассмотрена комплексная переработка органосодержащих отходов в топливный газ: анаэробное сбраживание – пиролиз сброженных отходов – сжигание непиролизованного остатка.

Показано, что анаэробные процессы обеспечивают не только получение биогаза (CO_2 и CH_4) из отходов, но и меняют структуру их органического вещества. Наблюдается уплотнение органического вещества по углероду, упрощается структура молекул, что позволяет максимально эффективно конвертировать органическое вещество сброженных отходов на стадиях термодеструкции.

Сопряженные экологические и энергетические проблемы требуют вовлечения в топливный баланс неиспользуемых ресурсов в виде органосодержащих (углеродсодержащих) отходов. Их объемы во всех сферах неуклонно растут, поэтому они могут рассматриваться как источник возобновляемой энергии. И в США, и в Республике Беларусь они могут обеспечить до 20 % объемов потребляемой энергии [1, 2].

Известно, что калорийность топлива определяется уровнем содержания в нем углерода и водорода, в то время как содержание кислорода в горючей массе топлива уменьшает теплоту сгорания. Высоким содержанием кислорода (более 40 %) отличается низкокалорийное растительное топливо (солома, древесина) и «молодые» виды ископаемого топлива – торф и бурые угли (14 – 40 %) в отличие от «старых» высококалорийных ископаемых топлив – каменного угля, антрацита (1 – 17 %) [1]. Согласно гипотезе происхождения ископаемого твердого топлива связано как с биохимической трансформацией органического вещества животного либо растительного происхождения, так и с физико-химическими внутрипластовыми процессами – избыточным давлением, температурой. Биохимическая трансформация осуществлялась древнейшими микроорганизмами в анаэробных условиях в глубинах земли. При этом по мере «старения» топлива из него удаляется кислород и увеличивается доля углерода (древесина – 50 %, антрацит – 90 – 96 %), т. е. имеет место естественное обуглероживание («старение») топлива с повышением его теплотворной способности [3, 4].

При практическом использовании низкосортных топлив возможно искусственное его облагораживание, что повышает качество (калорийность) топлива и обеспечивает стабильность состава. Достигается это физическими и термическими методами. К последним относятся: пиролиз, сухая перегонка, бертенирование, полукоксование, коксование – варианты, применяемые в зависимости от вида топлива. В целом все процессы сопряжены с нагревом топлива без доступа воздуха (кислорода) с определенной скоростью до тех температур, при которых распадаются неустойчивые органические соединения и испаряется влага. При этом чем менее углефицировано топливо, тем при более низких температурах начинается процесс и образуются летучие вещества (торф – 100 – 110 °С, бурый уголь – 130 – 170 °С, антрацит – 380 – 400 °С).

Применительно к торфам и бурым углям используется бертенирование и полукоксование. Бертенирование проводится при 280 – 300 °С (конечная температура нагрева) и сопровождается отгоном балластных продуктов разложения (CO_2 и H_2O). В свою очередь дальнейшая термическая обработка твердого остатка (бертината) в среде без кислорода позволяет получить газообразный продукт (пирогаз), обогащенный углеводородами, соответственно с повышенной теплотворностью. Бертенированием бурого угля можно увеличить содержание в нем углерода с 23 до 69 %, а водорода с 2 до 4 % и более [4].

Анализ состава природных топлив (табл. 1, 2), имеющих различные соотношения топливных элементов – С, Н, О, а также состава газообразного продукта их термической обработки в бескислородной среде (табл. 3) показывает, что топлива, прошедшие историческое «созревание» в недрах земли в результате биохимических и термохимических процессов с отчуждением кислородсодержащих соединений, имеют в составе пирогаза в два раза больше углеводородов и меньше $\text{CO} + \text{CO}_2$ и соответственно обладают большей калорийностью.

Таблица 1

Состав различных видов топлив (содержание влаги гигроскопической от 1 до 12 %) [3]

№	Вид топлив	Зола	Элементарный состав (на сухое органическое вещество), % мас.				
			С	Н	N	S	О
1	Дерево	0,5	50	6	0,1	0	43
2	Торф	0,5 – 260	53 – 62	5 – 6,5	1 – 4	0,1 – 0,5	29 – 40
3	Бурый уголь	6 – 40	63 – 75	4,5 – 6,5	0,5 – 1,5	0,3 – 12	14 – 32
4	Каменный уголь	1,5 – 30	76 – 95	3,5 – 6,3	1,2 – 2,5	0,3 – 12	1,5 – 17
5	Антрацит	1 – 15	90 – 96	1,3 – 3	90,3	0,3 – 12	1 – 2
6	Сапропели	30 – 80	49 – 60	6 – 8	2 – 5,7	0,3 – 3	25 – 40
7	Сапропелиты	40 – 50	63 – 82	7 – 11	0,5 – 2,6	0,3 – 3	5 – 22
8	Сланцы	40 – 70	56 – 78	6 – 10	0,2 – 1	0,5 – 7	12 – 36
9	Липтобиолиты	2 – 38	66 – 82	6 – 10	1	1,4 – 7	9 – 25

Соотношение элементов (по данным вышеприведенной таблицы)

Объект	С	Н	О
Дерево	1	0,12	0,86
Торф	1	0,10	0,65
Бурый уголь	1	0,08	0,32
Органосодержащие отходы (избыток биомассы активного ила и сырой осадок 1:1)	1	0,11	0,39
Каменный уголь	1	0,05	0,11

Таблица 3

Выход и состав газов (%) сухой перегонки топлив (цитируется по Бертельсману)
(1 – 3 об. – 400 – 500 °С, 4 – 475 – 500 °С)

Объект перегонки	Выход, л/кг	Углеводороды + Н ₂	СО + СО ₂
Древесина	29,2	42,9	57,0
Торф	42,0	32,2	67,7
Бурый уголь	21,2 или 29,5	27,8	72,1
Каменный уголь	11,75	92	7,2

В проекте по комплексной переработке органических отходов (КПОО) (рис. 1) в calorийный топливный газ (пирогаз) предусматривается самая оперативная стадия – термодеструкция анаэробно сброженных отходов (пиролиз и последующее сжигание непиролизованного остатка в составе кокса) [5].

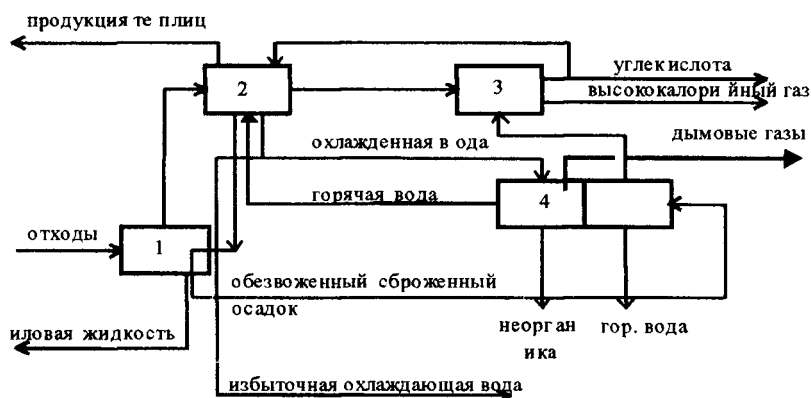


Рис. 1. Технологическая схема КПОО:

1 – подготовка отходов; 2 – анаэробное сбраживание – фотобиосинтез;

3 – газоразделение; 4 – термохимическая деструкция

Известно, что пиролиз углеродсодержащих субстратов экологически и энергетически более выгоден, поскольку проходит в восстановительной среде с образованием меньшего количества окисленных газообразных соединений, чем при сжигании. Для повышения энергоэффективности этих процессов целесообразна подготовка углеродных субстратов. Подготовка ведется в основном двумя путями: термической обработкой (обезвоживание, сушка) и биохимической трансформацией в бескислородной среде.

Сушка отходов осуществляется при достаточно высоких температурах (300 – 400 °С) дымовыми газами. Отгоняется только свободная влага отходов, однако в окружающий атмосферный воздух поступают значительные загрязняющие тепловые потоки, поэтому процесс энергозатратен и экологически не безупречен.

Биохимическая подготовка отходов может производиться на период их сбора и хранения в закрытых контролируемых (управляемых) условиях при невысоких температурах (33 – 55 °С), невысоких давлениях. Отгоняемым продуктом анаэробного процесса является биогаз – H₂O, CO₂, CH₄ (N₂, H₂S, H₂), продукт неглубокой трансформации органического вещества отходов (конверсия, х, 20 – 30 %) в течение 2 – 3 недель.

Метаногенез в этих условиях реализуется с максимальной скоростью. Устойчивость поддержания круглогодично положительных температур сбраживания гарантируется в КПОО, с одной стороны, конструкцией метантенка – теплицы закрытого грунта, а с другой – постоянной циркуляцией в системе КПОО горячей воды, образующейся на стадии пиролиза сброженных отходов при охлаждении пирогаза и дымовых газов [5].

В работе изучались закономерности и анализировались результаты исследования влияния предварительной биохимической (анаэробной) обработки отходов на их дальнейшую (термическую) переработку в калорийный топливный газ (пирогаз) в системе КПОО.

Исследования проводили в лабораторных условиях (пилотная установка) по схеме КПОО. Использовались органосодержащие отходы промышленных очистных сооружений г. Новополоцка (РБ) – ПО «Нафтан», ПО «Полимир», завод БВК, представляющих смесь биомассы избыточного активного ила и сырого осадка в равных массовых частях.

Состав сухого беззольного вещества осадков и биомассы активного ила очистных сооружений различного происхождения колеблется в следующих пределах соответственно (% от массы сухого вещества): С – 35,4 – 87,8; Н – 4,5 – 8,7; О – 7,6 – 31,4; N – 1,8 – 8,0; S – 0,2 – 2,7 и С – 44,0 – 75,8; Н – 5,6 – 8,2; О – 12,5 – 43,2; N – 3,3 – 9,8; S – 0,9 – 2,7 [6]. При равных массовых долях среднее соотношение элементов в смеси составит С:Н:О = 1:0,11:0,39 (см. табл. 2).

Имеются колебания и в биохимическом составе ила и осадков. Органическая часть ила в основном состоит из веществ белкового происхождения (до 50 – 60 %) при содержании жиров и углеводов соответственно до 20 – 21 и 8 %. В сыром осадке белков примерно в два раза меньше, а углеводов в 2,5 – 3 раза больше, чем в биомассе активного ила.

Известно, что выход биогаза на единицу массы распавшегося беззольного вещества и состав газа зависят от соотношения вышеуказанных соединений (белок, жир, углеводы). Для чистых данных соединений выход биогаза составляет 0,76 – 1,41 г/г, а состав (при стабилизации процесса), % об. CH_4 – 50 – 71; CO_2 – 29 – 50 [7].

В табл. 4 приведены условия и результаты серии экспериментов на одном образце смеси отходов, которые сбраживались на пилотной установке в различных условиях. Масса отходов составляла 0,9 – 1,0 кг. Состав смеси: беззольное вещество – 61,5 % от абсолютно сухого вещества. Влажность – 87,3 % мас. Продолжительность метаногенеза – 21 сутки.

Таблица 4

Условия и результаты анаэробного сбраживания

№	Условия				Результаты					
	Т, °С	рН	Кол-во продувок отходов	Перемешивание отходов	Конверсия органического вещества, %	Выход газа, н.л.	CH_4 , % об.	Соотношение в составе биогаза		
								С	Н	О
1	53	8,0→8,6	3	Насосом	22,3	14,46	65,9	1	0,22	0,91
2	53	7,2→8,0	2	Газом	20,8	12,98	64,0	1	0,21	0,96
3	53	8,0→8,7	1	Мешалкой	18,2	10,65	67,8	1	0,23	0,86
4	47	7,2→8,4	5	Газом	16,3	15,16	63,0	1	0,20	1,00
5	55	6,5→8,5	4	Газом	15,6	10,77	57,6	1	0,19	1,10
6	49	6,5→8,4	4	Газом	14,4	12,11	62,2	1	0,21	1,00
7	50→56	7,3→9,2	1	Мешалкой	11,3	9,87	67,0	1	0,22	0,88
8	56→51	7,3→9,2	1	Насосом	8,4	5,90	73,0	1	0,24	0,74

На основании материальных балансов по плотной и газовой фазе был рассчитан ряд показателей: выход биогаза (н.л.) – 0,5 – 0,9 м³/кг разложенного сухого беззольного вещества. Средний состав «сухого биогаза», % об.: CH_4 – 65, CO_2 – 35. Соотношение выносимых элементов (С, Н, О) с биогазом, в среднем – 1:0,22:0,89 (по массе).

Выход и состав биогаза на рассматриваемых отходах входит в пределы колебания данных показателей, полученных на самых разнообразных отходах очистных сооружений [7]. Это позволяет предположить, что соотношение основных элементов (С, Н, О) также приближается к вышеуказанному среднему в данных отходах значению соответственно 1:0,11:0,39.

Сопоставление соотношения данных элементов в составе отходов и «сухом биогазе» показывает, что анаэробное сбраживание сопровождается выносом в биогаз на одну часть углерода в два раза большего количества водорода и кислорода, чем это имеет место в сухом беззольном веществе отходов.

Таким образом, при анаэробном сбраживании органических отходов идет не только перестройка сложных органических молекул в более простые, но и перегруппировка элементов, приводящая к «уплотнению» молекул органического вещества сброженных отходов по углероду.

Отгон в большей части кислородсодержащих соединений и дегидрирование в анаэробных условиях сбраживания приводят к радикальному изменению характеристик процесса термической деструкции органосодержащих отходов, т. е. имеют место те же особенности процессов термодеструкции, что отмечались выше для природных ископаемых топлив. Увеличивается конверсия беззольного вещества при тех же условиях (рис. 2, табл. 5) в пирогаз.

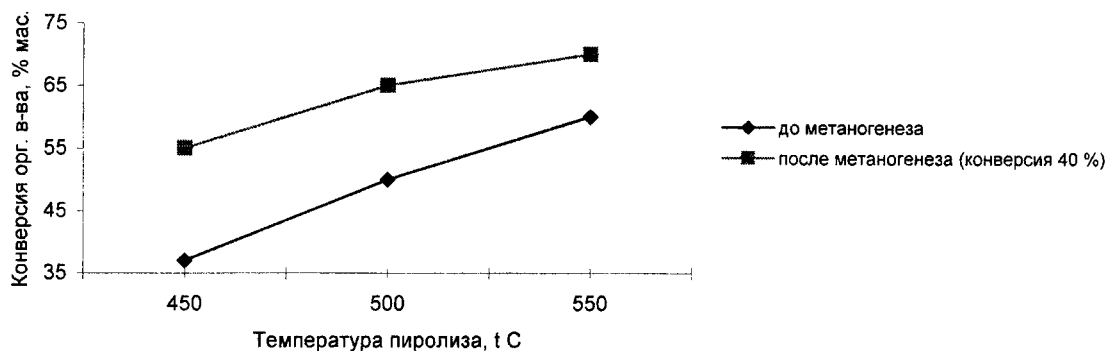


Рис. 2. Зависимость конверсии органического вещества отходов (ПО «Нафтан») от температуры пиролиза и предобработки отходов

Таблица 5

Влияние метаногенной обработки на пиролиз

Образцы отходов	Конверсия органического вещества, х, % мас.		
	Пиролиз без метаногенеза (400 – 450 °С)	Метаногенез (33 – 55 °С)	Пиролиз после метаногенеза (400 – 450 °С)
Биомасса активного ила завода БВК	25,30	14,0	29,60
	25,30	16,0	32,30
	25,30	25,0	38,50
Смесь отходов очистных сооружений ПО «Нафтан»	7,46	7,0	17,05
	39,60	40,0	56,60
Смесь отходов очистных сооружений ПО «Полимир»	54,30	40,0	72,48

Из приведенных в табл. 6 данных видно, что в 4 – 7 раз (в данном случае) снижается в составе пирогаза доля CO и CO_2 . При этом меняется и соотношение углеводородов – увеличивается доля ненасыщенных соединений (C_2-C_3) в составе углеводородной фракции (рис. 3).

Таблица 6

Влияние предварительной метаногенной обработки на состав пирогаза

Отходы очистных сооружений	Метаногенез (есть +; нет –)	Выход газов пиролиза, % об.	
		$CO+CO_2$	$H_2+УГВ$
Завод БВК	–	29,30	70,70
	+ (x = 25 %)	3,90	96,10
ПО «Нафтан»	–	13,10	86,90
	+ (x = 40 %)	2,60	97,40
ПО «Полимир»	–	1,98	98,02
	+ (x = 40 %)	0,50	99,50

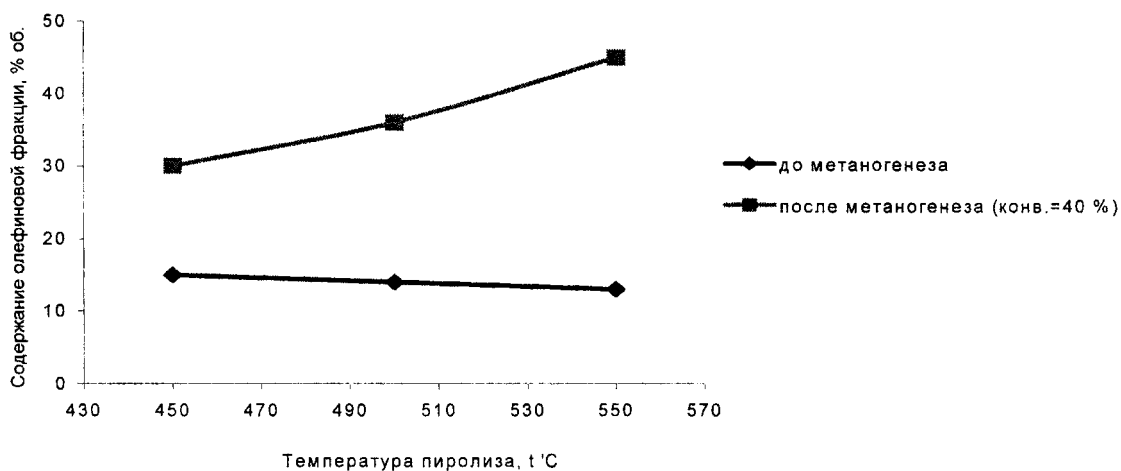


Рис. 3. Зависимость содержания олефиновой фракции в составе пирогаза от температуры процесса и предобработки отходов (ПО «Нафтан»)

Термодеструкция по схеме КПОО осуществляется в два этапа – пиролиз сброженных отходов с последующим сжиганием непиролизованной (в данных условиях) органики в составе плотного остатка процесса пиролиза, «кокса».

Анализ исследований результатов сжигания «кокса» показал, что эффективность процесса увеличивается по мере глубины предварительной обработки отходов (табл. 7). Последовательность обработки: анаэробное сбраживание (отгон летучих, кислородсодержащих соединений) – пиролиз (термодеструкция без кислорода) – сжигание «кокса» – позволяет максимально снизить остаточное содержание органического вещества в составе неорганического остатка отходов (менее 1 % мас.).

Таблица 7

Эффективность сжигания органического вещества
отходов ПО «Нафтан» при различных температурах

Температура сжигания, °С	Отходы ПО «Нафтан»					
	До анаэробного сбраживания			После анаэробного сбраживания		
	Содержание органического вещества, % мас.		C _к /C _о	Содержание органического вещества, % мас.		C _к /C _о
	исходное, C _о	конечное, C _к		исходное, C _о	конечное, C _к	
450	74,75	12,13	0,16	67,87	9,32	0,14
500	74,75	6,32	0,08	67,87	5,03	0,07
550	74,75	1,82	0,02	67,87	1,30	0,02
«кокс» отходов ПО «Нафтан»						
450	65,73	6,99	0,11	48,23	4,76	0,10
500	65,73	3,65	0,06	48,23	2,01	0,04
550	65,73	0,59	0,01	48,23	0,17	0,004

На основании проведенных исследований по комплексной переработке отходов по схеме: анаэробное сбраживание отходов → пиролиз сброженных отходов → сжигание непиролизованной органики в составе «кокса» было установлено следующее.

Процессы анаэробного сбраживания сопровождаются не только конвертацией части беззольного вещества в биогаз (CH₄+CO₂), но и процессами перестройки данного вещества – обуглероживанием оставшегося органического вещества в составе отходов. При анаэробном сбраживании идет как бы процесс ускоренного «старения» углеродного субстрата, аналогично процессам, идущим тысячи лет в естественных условиях с ископаемым топливом. Но поскольку метаногенез проводят в специальных искусственных (управляемых) условиях перед стадией термодеструкции, его можно определить как биохимическое бертенирование органосодержащих отходов. Уплотнение органического вещества по углероду и изменение (упрощение) структуры органических соединений позволяют максимально эффективно использовать сброженные отходы при их термодеструкции: увеличить выход целевого продукта – пирогаза и увеличить его калорийность при более низких температурах процесса. Практически 100 % конвертирование углерода органического вещества по схеме КПОО (в топливный газ: 80 % – биогаз и пирогаз и около 20 % – термоавтономность комплекса) не только обеспечивает энергоэффективность процесса, но и максимально возможную экологическую безопасность для окружающей среды, в отличие от процессов прямого сжигания, где более 99 % углерода уходит в атмосферу с горячими дымовыми газами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Равич М.Б. Эффективность использования топлива. – М.: Наука, 1977. – 420 с.
2. Андреева Р.А., Абаев Г.Н. Комплексная переработка органосодержащих отходов в высококалорийный топливный газ – важное направление решения экологических и энергетических задач Республики Беларусь (обзорная информация). – Мн.: ОДО «Лоранж-2», 2001. – 47 с.
3. Караваев Н.М. Термическая переработка топлива // Краткая хим. энциклопедия. – М.: СЭ, 1967. – Т. 5. – С. 86 – 89.
4. Белосельский Б.С., Барышев В.И. Низкосортные энергетические топлива: особенности подготовки и сжигания. – М.: Энергоиздат, 1989. – С. 9.
5. Абаев Г.Н., Андреева Р.А., Статкевич С.А. и др. Комплексная переработка отходов, содержащих органические вещества // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – № 5. – С. 569 – 577.
6. Яковлев С.В., Карюхина Т.А. Биохимические процессы в очистке сточных вод. – М.: Стройиздат, 1980. – С. 7.
7. Гюнтер Л.И., Гольдфарб Л.Л. Метангенки. – М.: Стройиздат, 1991. – 127 с.