УДК 620.92:662.7

DOI: 10.31563/1684-7628-2018-47-3-7-12

А.В. Артамонов, А.В. Федотов, С.В. Пашкин, В.С. Григорьев,
Я.П. Лобачевский, Г.С. Савельев, Ю.А. Кожевников, Ю.С. Ценч**СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ АПК***Ключевые слова: возобновляемые источники энергии; биомасса; отходы сельскохозяйственного производства; энергия; сверхкритическое состояние воды; пиролиз.*

Введение. Уровень развития современного общества во многом определяется производством и потреблением энергии. Мировой рост потребления энергии и ограниченность запасов минеральных (ископаемых и добываемых) топлив, с одной стороны, высокое распространение и относительно равномерное распределение возобновляемых источников энергии (ВИЭ), с другой, означают, что в перспективе привлекательность ВИЭ будет неуклонно возрастать. Особенно это относится к органическому топливу, составляющему основу современных ВИЭ. По прогнозам, доля ВИЭ к 2050 г. составит 16–46,5 % от совокупного объема выработки электроэнергии [1]. От деятельности предприятий АПК накапливаются органические отходы. Ежегодно они достигают 650 млн т. На отходы животноводства и птицеводства приходится 56 %, растениеводства – до 36 %, перерабатывающей промышленности – до 5 % [2]. Среди различных методов переработки органических отходов гидротермальная деструкция (ГТД) в сверхкритических условиях (температура превышает 374,15 °С и давление – 220,64 бар) считается одной из перспективных технологий [3–7]. Однако усилия исследователей направлены преимущественно на изучение процессов сверхкритической водной газификации различных видов биомассы и способов ее реализации, а вопросы использования получаемого продукта для решения энергетических и экологических задач не рассматриваются.

Цель исследований – провести сравнительный анализ существующих современных методов переработки органических отходов АПК, оценить перспективы применения сверхкритической водной технологии с целью создания автономного комплекса для решения энергетических и экологических задач.

Материалы и методы. Проводили сравнительный анализ существующих и разрабатываемых технологий сжигания, биотехнологии и технологии ГТД [8, 9]. Технологию ГТД рассматривали применительно к автономному энергетическому комплексу, разрабатываемому авторами. В качестве органических отходов

АПК для реализации технологии ГТД использовали шелуху гречихи и риса, молочную сыворотку и спиртовую барду, рапсовое масло, жидкий навоз и навозные стоки животноводческих комплексов. При необходимости отходы измельчали (шелуха, торф) в ножевой мельнице сухим способом. Водную смесь гомогенизировали в мешалке или роторно-пульсационном аппарате. Концентрация твердых отходов (шелуха, торф) в суспензии составляла 10 %. Остальные отходы применяли в исходном состоянии. Состав газов определяли хроматографическим методом. Содержание органических материалов в водной среде оценивали по значению химического потребления кислорода (ХПК), который определяли титриметрическим методом [10].

Результаты и обсуждение. Сравнение технологий переработки биомассы показывает, что потенциальный доход выше у технологии сжигания (таблица 1). Однако при использовании биомассы термохимические процессы малоэффективны, так как необходимы дополнительные затраты на сушку. Процесс сопровождается токсическими выбросами оксидов. К тому же опасные токсические отходы с помощью термохимических методов сжигать нельзя. В затратах на технологию сжигания не учтены затраты на очистку выбросов, поскольку они зависят от вида сжигания и характеристик конкретной установки. В таком случае потенциальный доход от технологии сжигания будет существенно ниже. Биотехнологические способы переработки эффективны при переработке влажной биомассы, однако имеют существенные недостатки: избирательность бактерий, необходимость подвода тепла (это дополнительные затраты), неполную конверсию, значительные габариты установок и длительность процесса (недели, месяцы).

Пиролиз и газификация – высокоэффективные технологии, однако производимый с их помощью горючий газ содержит большое количество примесей – углистых веществ и смол, что требует дополнительных затрат на его очистку перед применением. В противоположность им,

условия ГТД способствуют возрастанию доли водорода и метана и снижению смолообразования. Отсутствие смолообразования и использование биомассы (БМ) высокой влажности дают весомые преимущества процесса ГТД по отношению к другим процессам пиролиза и газификации жидкой или твердой БМ. Таким образом, гидротермальная деструкция – экономически и экологически эффективный метод конверсии

органических отходов. Технология позволяет перерабатывать биомассу любой степени влажности и класса опасности. Полное окисление целесообразно использовать при утилизации вредных и токсичных отходов. В отсутствие окислителя биомассу преобразуют в биотопливо, затем в биоэнергию. Разработанная технология относится к гидротермальному сверхкритическому пиролизу [11–13].

Таблица 1 Сравнение технологий при одинаковой производительности

Название технологии	Капитальные затраты, тыс. руб.	Эксплуатационные затраты, тыс. руб./год	Потенциальный доход, тыс. руб./год
Гидротермальная	10 000	1 550	2 500
Сжигание (сжиженный газ/дизель)	500–2 500	1970–2960	3 200
Газификация	2 000–5 000	1 550	1 640
Пиролиз	2 000–35 000	1 460	1 730
Биотехнология	800–4 000	560	140–570

Рисунок 1
Принципиальная схема макетной установки

Эксперименты по ГТД проводили на макетной проточной установке непрерывного действия, где под давлением около 28 МПа и при температуре примерно 600 °С проводили гидротермальную деструкцию (рисунок 1).

Установка работает следующим образом. Водная смесь отходов под небольшим избыточным давлением через насос высокого давления 1, теплообменник 2 и нагреватель 3 непрерывно поступает в реакционную камеру 4, где при давлении 28–30 МПа и температуре 500–600 °С без доступа воздуха происходит термическая деструкция органической составляющей с образованием горючих газов (преимущественно метана, водорода, оксида углерода) и двуоксида углерода. Охлажденные в теплообменнике 2 продукты ГТД поступают в газоотделитель 5, дросселируются и выводятся наружу.

Для деструкции спиртовой барды в аллотермическом режиме получено: исходная барда имела ХПК 85 г/л, конденсат – 9–12 г/л; образование газа начиналось при температуре в реакторе выше 350 °С, интенсивное газовыделение –

выше 450 °С; при расходе барды 16 л/ч и диапазоне температур 500–600 °С горючий газ образовывался с интенсивностью 700–750 л/ч. В пересчете на расход барды 1 м³/ч это дает около 45 м³ газа на 1 т барды. Заметим, что и типовой анаэробный биореактор дает примерно такой же выход биогаза из барды; при микроскопическом исследовании жидкости обнаружили частицы различной морфологии размерами от долей микрона до сотен микрон, состоящие из единичных и агломерированных углеродных частиц.

Проведенные эксперименты показывают, что гидротермическая деструкция спиртовой барды в сверхкритической среде эффективно разрушает биомассу с образованием простейших углеводородных газов и аммиака. Углеводородные газы (метан, этан, пропан, водород) обладают очень слабой растворимостью в воде, поэтому их легко отделить. В то же время углекислый газ и особенно аммиак хорошо растворяются в воде и выводятся вместе с ней. Удаление углеводородов в виде газа приводит к снижению ХПК практически на порядок. Опреде-

лена необходимость применения комбинированной, по крайней мере, двухступенчатой схемы переработки спиртовой барды. Первая ступень – удаление основной части органики позволяющее получить горючий газ, который направляется на удовлетворение энергетических потребностей. На стадии доочистки стока наиболее перспективны мембранные методы ультрафильтрации и обратного осмоса, которые при разумных затратах позволяют возвращать воду в производственный процесс, а при необходимости получать воду качества питьевой. Следует отметить, что объем образующегося твердого остатка при ГТД существенно меньше объема иловых осадков после аэробной доочистки. Влажность жидкого навоза и навозных стоков составляла 95–98 %. Низкая концентрация органических веществ не стала значительной проблемой, поскольку большая часть энергии, затрачиваемая на нагрев, возвращается в теплообменники (на поддержание процесса идет обычно 10–15 % энергии от получаемого газа).

Глубина переработки органических примесей достигала 100 %. Получаемые продукты – горючий газ (преимущественно метан) и техническая вода (с примесью угольного порошка).

Результаты анализа проб полученных газов показали, что по своему составу газ имеет сходство с синтез-газом (таблица 2). Низшую теплотворную способность Q определяли расчетным методом по ГОСТ 22667-82 [16].

Анализ проб газа и расчет его низшей теплотворной способности свидетельствуют о возможности применения полученного горючего газа в качестве топлива газопоршневой электростанции (ГПЭ) [14]. При наличии баллонов резервного запаса газового топлива, который восполняется после начала работы ГПЭ, мы приходим к концепции создания автономного энергетического комплекса (АЭК) для обеспечения электрической, тепловой энергией объектов малой распределенной энергетики, а также ликвидации накопленного ранее экологического вреда.

Таблица 2 Результаты хроматографического анализа проб газа

Органические отходы	Концентрация компонентов, %								Q _{ниж.} , МДж/м³
	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	
Синтез-газ (для сравнения)	15–18	30–32	38–40	9–11	–	–	–	–	11–12
Рапсовое масло	2,87	25,96	19,6	14,27	9,52	10,86	–	–	20,08
Молочная сыворотка	0,17	22,33	34,92	14,33	2,24	0,87	0,28	0,73	11,11
Гречневая шелуха	1,57	20,11	23,84	19,63	9,48	8,57	1,61	4,29	22,39
Рисовая шелуха	–	36,27	37,76	11,2	1,91	–	–	–	12,31

Рисунок 2
Блок-схема АЭК на основе СКГД

Блок-схема, предлагаемая в качестве объекта разработки экспериментального образца АЭК, представлена на рисунке 2. Модули блок-схемы АЭК имеют следующее функциональное значение: 1 – блок подготовки и гомогенизации БМ (технологический участок приготовления водных смесей жидких и твердых органических топлив и отходов); 2 – насос высокого давления; 3 – стенд гидротермальной деструкции; 4 – се-

паратор твердой фазы; 5 – бункер твердой фазы; 6 – рекуперативный теплообменник; 7 – блок подготовки газа; 8 – блок очистки газа; 9 – компрессор; 10 – газопоршневая электростанция; 11 – накопитель энергии (газобаллонная рампа с топливным газом высокого давления).

Основные потоки энергоресурсов на выходе из АЭК: Q_T – тепловая энергия (теплоноситель); We – электрическая мощность потребителям;

G – горючий газ в сеть. Материальными потоками на выходе будут твердый остаток (кокс и соли) и, что немаловажно, очищенная от загрязнений вода. Естественно, количество и состав газов на выходе из АЭК зависят от вида биомассы и условий процесса. Поэтому в каждом конкретном случае при разработке технико-экономического обоснования и алгоритмов управления АЭК ставится задача анализа источников сырья и выполнения уточняющей экспериментальной программы в масштабе пилотной установки. Для грубой оценки параметров допустимо применение значения удельного энергетического выхода на уровне 350–450 кВт/ч в расчете на подачу готовой рабочей смеси с 10 %–ным содержанием сухого вещества биомассы в объеме $\sim 1 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Можно обозначить рынок применения АЭК в различных областях промышленности и АПК: производство электрической, тепловой энергии на объектах малой распределенной энергетики при отсутствии централизованных энергосетей; снижение ранее накопленной экологической нагрузки и деструкции водных смесей отходов разной степени опасности; мобильное решение перечисленных выше задач.

Подавляющее большинство автономных энергетических установок, представленных на рынке, использует традиционные ископаемые энергоресурсы. Технологии и оборудование для конверсии биомассы и другого органического

сырья в гидротермальных условиях представлены на рынке в небольшом количестве [15]. Имеются единичные зарубежные сообщения о промышленном применении установок ГТД в сверхкритических условиях. При этом стоимость установки может составлять несколько миллионов долларов США даже при производительности 1 т исходного сырья в сутки.

Результаты расчета экономической эффективности организации производства установок производительностью 75 т отходов в сутки (млн долл. США): годовой доход за 5-й год – 63,2; годовая прибыль за 5-й год – 19,0; показатель внутренней доходности (IRR) – 130 %; приведенная прибыль (NPV) – 40,0; требуемые инвестиции – 4,5.

Вывод. Проведенные исследования и анализ литературных данных показывают технико-экономические преимущества гидротермальной деструкции органических отходов по сравнению биологическими технологиями сжигания. Отечественный рынок повсеместно обеспечен органосодержащими отходами (жидкими и твердыми) для реализации их гидротермальной деструкцией с получением горючих газов при аллотермическом процессе. АЭК в качестве объекта малой энергетики на основе ГТД органических отходов обладает значительным рыночным потенциалом и позволит решать энергетические и экологические задачи АПК регионального масштаба.

Библиографический список

1. Основные тенденции развития рынка биотоплива в мире и России за период 2000–2012 годы [Текст]: аналит. отчет. Белгород: Корпорация «Развитие», 2013. 43 с.
2. Глубокая переработка биомассы и отходов сельскохозяйственного производства [Текст]: науч. аналит. обзор. М.: Росинформагротех, 2014. 252 с.
3. Yesodharan S. Supercritical water oxidation: An environmentally safe method for the disposal of organic wastes. *Current Science*. 2002. Vol. 82. P. 1112–1122.
4. Mazalov Y., Pustovgar A., Grigorev V., Vedenin A., Adamtsevich A., Technology for Hydrothermal Destruction of Organic Fuel Materials. *Applied Mechanics and Materials*. 2015. T. 752. C. 873–877.
5. Toor S.S., Rosendahl L., Rudolf A. Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies. *Energy*. 2011. T. 36, № 5. C. 2328–2342.
6. Guo Y. et al. Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from

biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. T. 14, № 1. C. 334–343.

7. Чернова, Н.И. Биомасса как источник энергии [Текст] / Н.И. Чернова, Т.П. Коробкова, С.В. Киселева // Вестник российской академии естественных наук. 2010. № 1. С. 54–60.

8. Псаров, С.А. Тепловые эффекты окисления органических веществ в сверхкритической воде [Текст]: автореф. дис... канд. физ.-мат. наук / С.А. Псаров. Новосибирск, 2006. С. 24.

9. Федяева, О.Н. Превращения низкосортных топлив в сверхкритических водных флюидах [Текст]: дис. ... докт. хим. наук / О.Н. Федяева. Новосибирск, 2014. С. 256.

10. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрических методом [Текст]. ПНД Ф 14.1:2.100-97.

11. Астахова, Л.В. Технологии сверхкритического водного окисления в целях уничтожения стойких органических загрязнителей [Текст] / Л.В. Астахова // Наукоемк. технологии. 2008. Т. 9, № 10. С. 71–75.

12. Roshchin A.V., Grigoriev V.S., Strelets A.V., Nikolaev A.I. Supercritical Hydrothermal Degradation of Hazardous Organic Wastes with a View to Utilizing the Potential Energy of Gaseous Products. Russian Journal of Physical Chemistry B. 2017. Vol. 11. № 4. Pp. 555–560.

13. ГОСТ 22667-82 Газы горючие природные. Расчетный метод определения теплоты сгорания, относительной плотности и числа Воббе.

14. Цыплаков, А.И. Газопоршневые энергоустановки на генераторном газе: особенности конструкции, опыт эксплуатации, результаты экспериментальных исследований [Текст] / А.И. Цыплаков // Препринт ОИВТ РАН N3-512. 2013. 51 с.

15. Knezevic D., van Swaaij W., Kersten S. Hydrothermal conversion of biomass. II. Conversion of wood, pyrolysis oil, and glucose in hot compressed water. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2009. Т. 49, № 1. С. 104–112.

16. Измайлов А.Ю. Адсорбционно-окислительная технология переработки сточных вод предприятий агропромышленного комплекса [Текст] / А.Ю. Измайлов, Я.П. Лобачевский, А.В. Федотов, В.С. Григорьев, Ю.С. Ценч // Вестник Мордовского университета. 2018. Т. 28, № 2. С. 207–221. DOI: <https://doi.org/10.15507/0236-2910.028.201802.207-221>.

Сведения об авторах

1. **Артамонов Алексей Владимирович**, кандидат технических наук, Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, 1-й Институтский проезд, д. 5.

2. **Федотов Анатолий Владимирович**, кандидат технических наук, Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, 1-й Институтский проезд, д. 5, e-mail: fedotov48@list.ru.

3. **Пашкин Сергей Васильевич**, доктор физико-математических наук, Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, 1-й Институтский проезд, д. 5.

4. **Григорьев Виктор Степанович**, доктор технических наук, Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, 1-й Институтский проезд, д. 5.

5. **Лобачевский Яков Петрович**, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, заместитель директора, Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, 1-й Институтский проезд, д. 5.

6. **Савельев Геннадий Степанович**, доктор технических наук, Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, 1-й Институтский проезд, д. 5.

7. **Кожевников Юрий Александрович**, кандидат технических наук, Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, 1-й Институтский проезд, д. 5, e-mail: jviesh@yandex.ru.

8. **Ценч Юлия Сергеевна**, кандидат педагогических наук, доцент, начальник отдела образования, научно-технической информации и редакционно-издательской деятельности, Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, 1-й Институтский проезд, д. 5, e-mail: vimasp@mail.ru.

Энергетическое использование биомассы – отходов АПК актуально в масштабной энергетике и решении экологических проблем. Проанализированы существующие современные методы переработки органических отходов АПК. Дана оценка перспектив применения сверхкритической водной технологии и создания автономного энергетического комплекса для решения энергетических и экологических задач. Проведено сравнение основных методов переработки органосодержащих отходов (гидротермальная технология, сжигание, газификация, пиролиз, биотехнология) для получения энергии и показаны технико-экономические преимущества гидротермальной переработки в сверхкритических условиях. В экспериментах использовали шелуху гречихи и риса, молочную сыворотку и спиртовую барду, рапсовое масло, жидкий навоз и навозные стоки животноводческих комплексов. Степень деструкции оценивали по изменению значения химического потребления

кислорода, состав газа определяли хроматографическим методом и расчетным – нижнюю теплоту сгорания. Эксперименты проводили на макетной проточной установке производительностью 16 кг в час. В сверхкритических условиях происходит деструкция органических веществ с образованием горючих газов и твердого остатка, который может быть удален мембранными технологиями. По значению низшей теплоты сгорания полученный газ отвечает требованиям к топливу для газопоршневой электростанции. Дополнив установку гидротермальной деструкции газопоршневой электростанцией и блоком автономного запуска, можно создать автономный энергетический комплекс (АЭК). Разработан АЭК производительностью 20 т водной смеси в сутки. Применение комплекса указанной и большей производительности в качестве объекта малой энергетики позволит решать энергетические и экологические задачи АПК регионального масштаба.

A. Artamonov, A. Fedotov, S. Pashkin, V. Grigoryev,
Y. Lobachevsky, G. Savelev, Y. Kozhevnikov, Y. Tsench

SUPERCritical WATER TECHNOLOGIES FOR SOLVING ENVIROMENTAL AND ENERGY PROBLEMS OF AGRO-INDUSTRIAL COMPLEX

Key words: *renewable energy sources; biomass; agricultural production waste; energy; supercritical water condition; pyrolysis.*

Authors' personal details

1. **Artamonov Aleksei**, Candidate of technical sciences, Federal scientific agro-engineering centre of the All-Russian Institute of Mechanization, Moscow, 1st Institutskii proyezd st., 5.
2. **Fedotov Anatolii**, Candidate of technical sciences, Federal scientific agro-engineering centre of the All-Russian Institute of Mechanization, Moscow, 1st Institutskii proyezd st., 5, e-mail: fedotov48@list.ru.
3. **Pashkin Sergei**, Doctor of physical-mathematical sciences, Federal scientific agro-engineering centre of the All-Russian Institute of Mechanization, Moscow, 1st Institutskii proyezd st., 5.
4. **Grigoryev Viktor**, Doctor of technical sciences, Federal scientific agro-engineering centre of the All-Russian Institute of Mechanization, Moscow, 1st Institutskii proyezd st., 5.
5. **Lobachevsky Yakov**, Corresponding member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of technical sciences, Federal scientific agro-engineering centre of the All-Russian Institute of Mechanization, Moscow, 1st Institutskii proyezd st., 5.
6. **Savelev Gennadii**, Doctor of technical sciences, Federal scientific agro-engineering centre of the All-Russian Institute of Mechanization, Moscow, 1st Institutskii proyezd st., 5.
7. **Kozhevnikov Yuri**, Candidate of technical sciences, Federal scientific agro-engineering centre of the All-Russian Institute of Mechanization, Moscow, 1st Institutskii proyezd st., 5, e-mail: jviesh@yandex.ru.
8. **Tsench Yuliya**, Candidate of pedagogical sciences, associate professor, head of the Department of education, scientific and technical information and publishing activities, Federal scientific agro-engineering centre of the All-Russian Institute of Mechanization, Moscow, 1st Institutskii proyezd st., 5, e-mail: vimasp@mail.ru.

Energy use of biomass is one of the most dynamically developing directions of energy, and the use of agro-industrial waste as biomass is urgent in large-scale energy and solving environmental problems. The purpose of the research was to analyze existing modern methods of processing organic waste of agro-industrial complex and to assess the prospects for using supercritical water technology, development and creation of an autonomous energy complex for solving energy and environmental problems. The main methods of organic waste processing (hydrothermal technology, combustion, gasification, pyrolysis, biotechnology) have been compared for energy production. Technical and economic advantages of hydrothermal processing in supercritical conditions are shown. In experiments, the husk of buckwheat and rice, milk whey and alcohol bard, canola oil, liquid manure and manure effluents of livestock farms were used. The degree of destruction was estimated from the change in the

value of chemical oxygen consumption, the gas composition was determined by chromatographic method and the lower heat of combustion was calculated. The experiments were carried out on a prototype flow-through installation with a capacity of 16 kg per hour. In supercritical conditions, the destruction of organic substances occurs with the formation of combustible gases and a solid residue, which can be removed by membrane technologies. By the value of the net calorific value, the resulting gas is a fuel for a gas-oil power station. Completing a hydrothermal destruction unit with a gas piston power plant and an autonomous launch unit leads to the creation of an autonomous power complex (APC). The authors developed the APC with a capacity of 20 tons of biomass per day. Using such a complex and a complex of greater productivity as an object of small-scale power engineering will make it possible to solve the energy and environmental tasks of the regional agro-industrial complex.

© Артамонов А.В., Федотов А.В., Пашкин С.В., Григорьев В.С.,
Лобачевский Я.П., Савельев Г.С., Кожевников Ю.А., Ценч Ю.С.