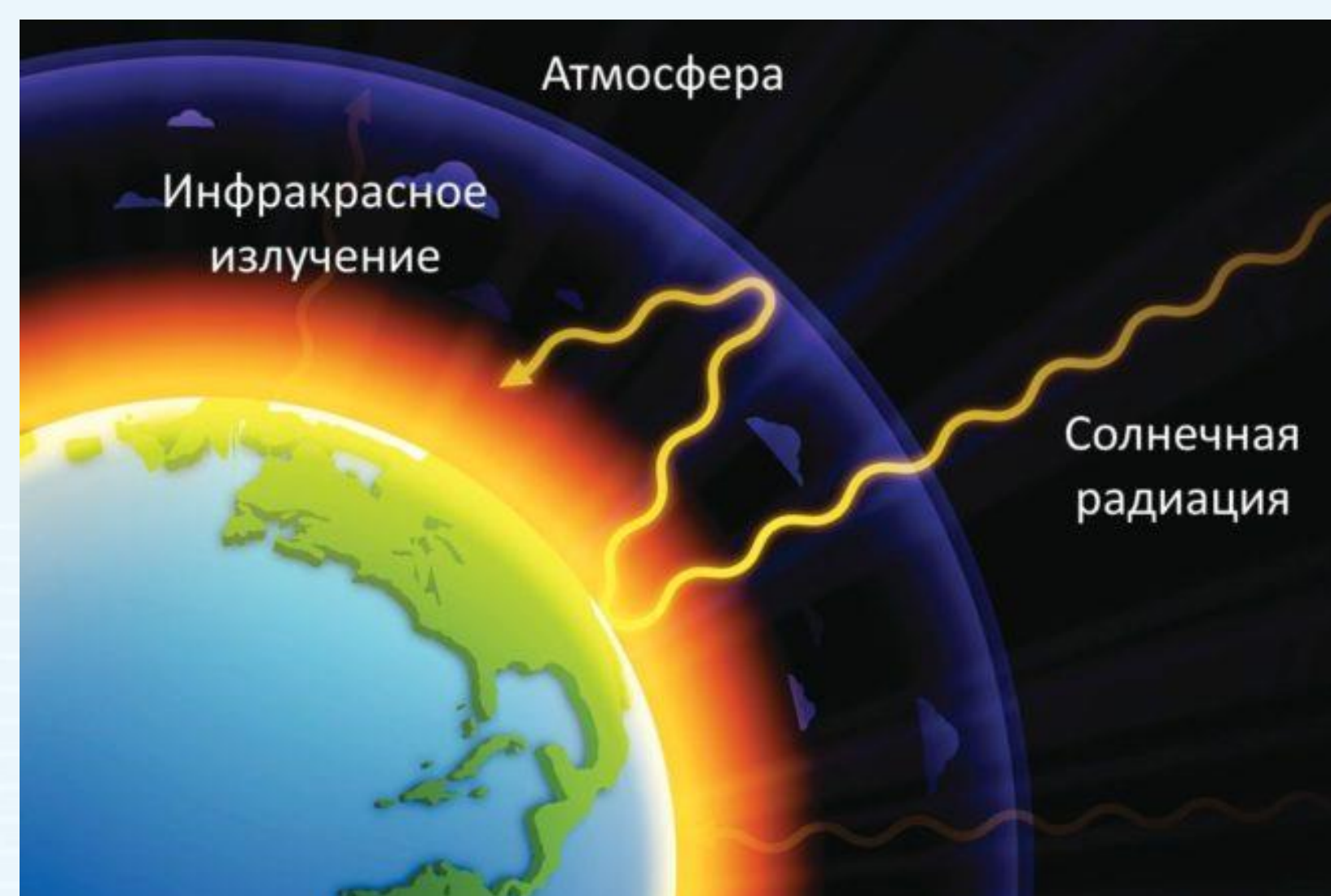
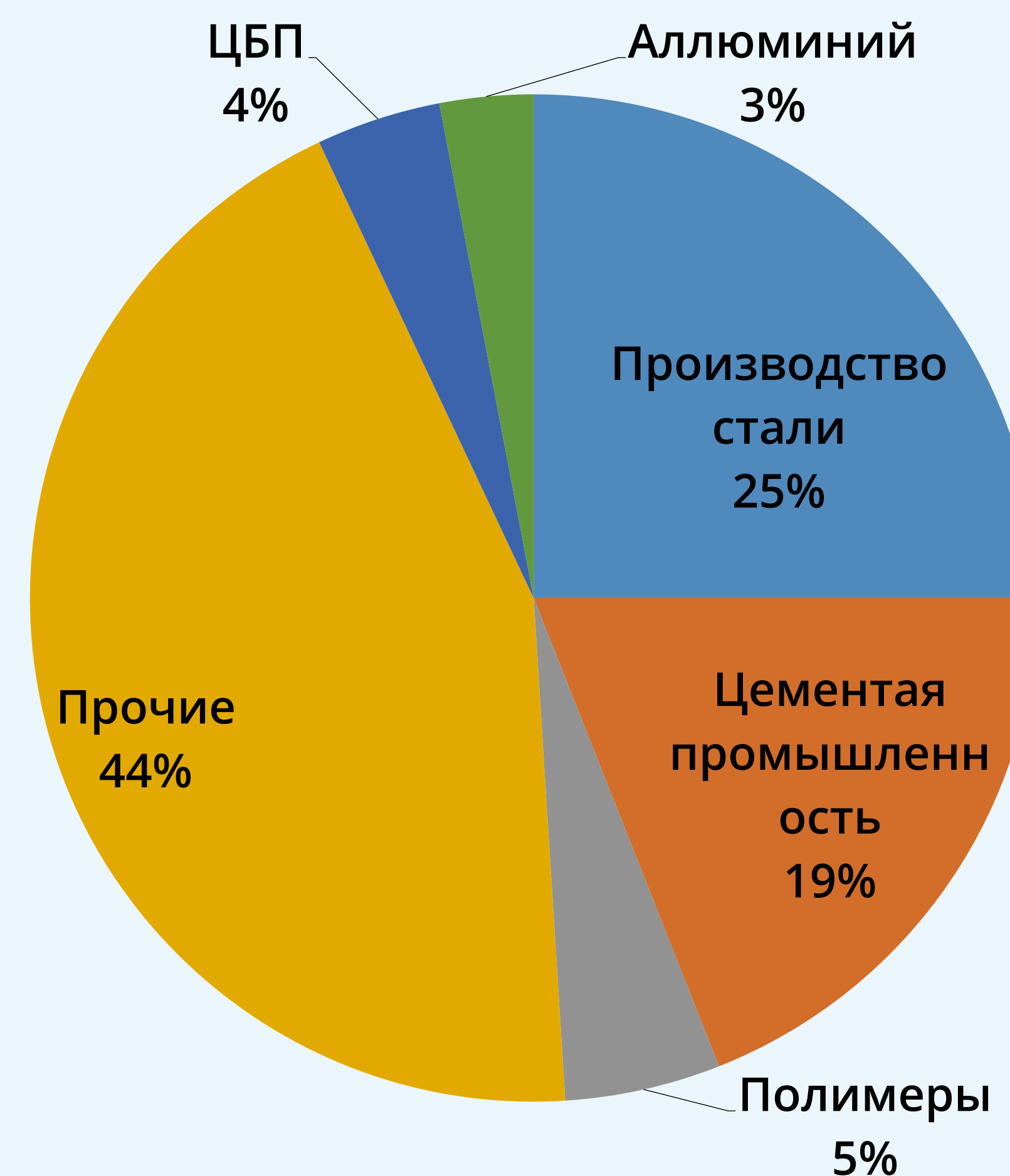
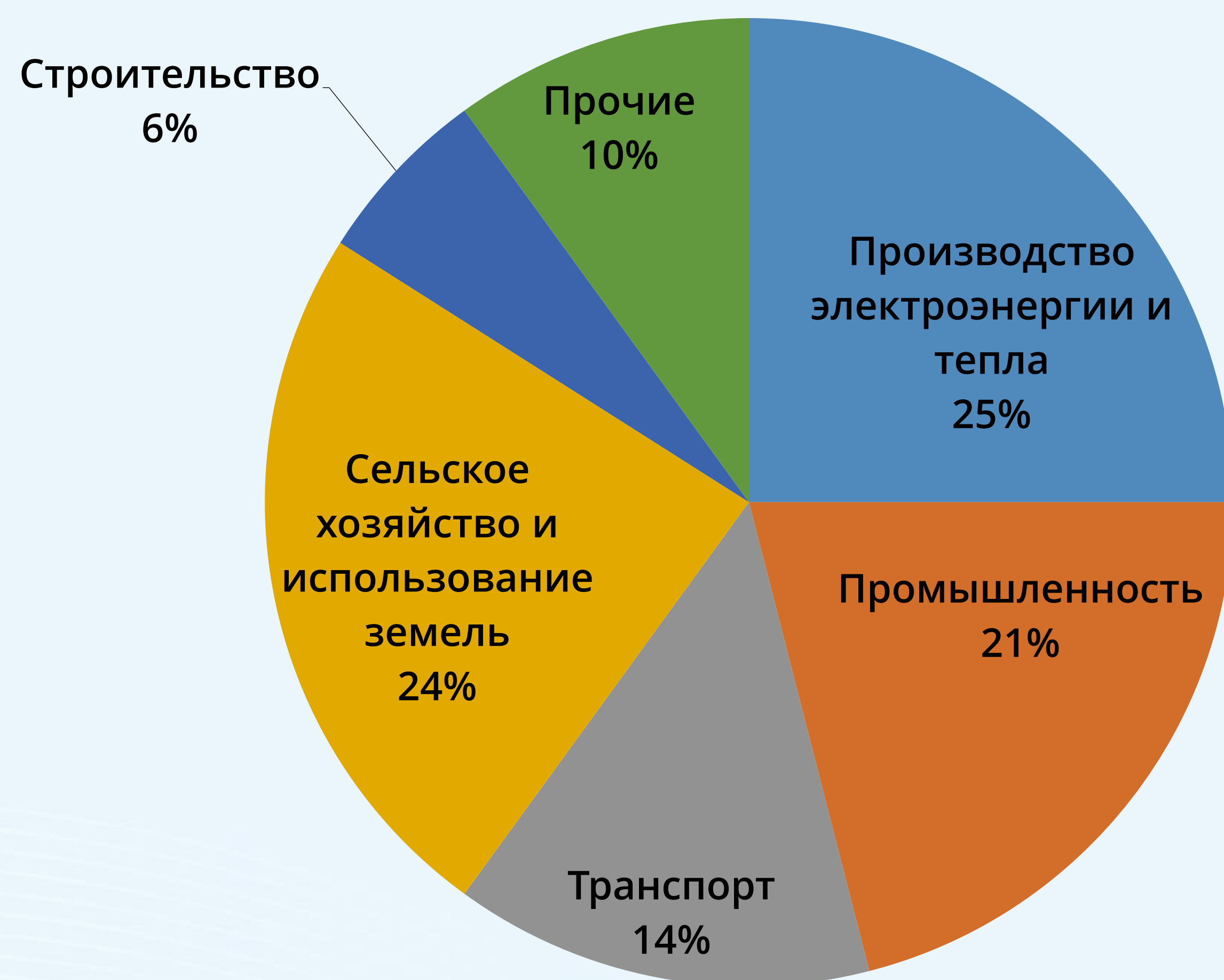


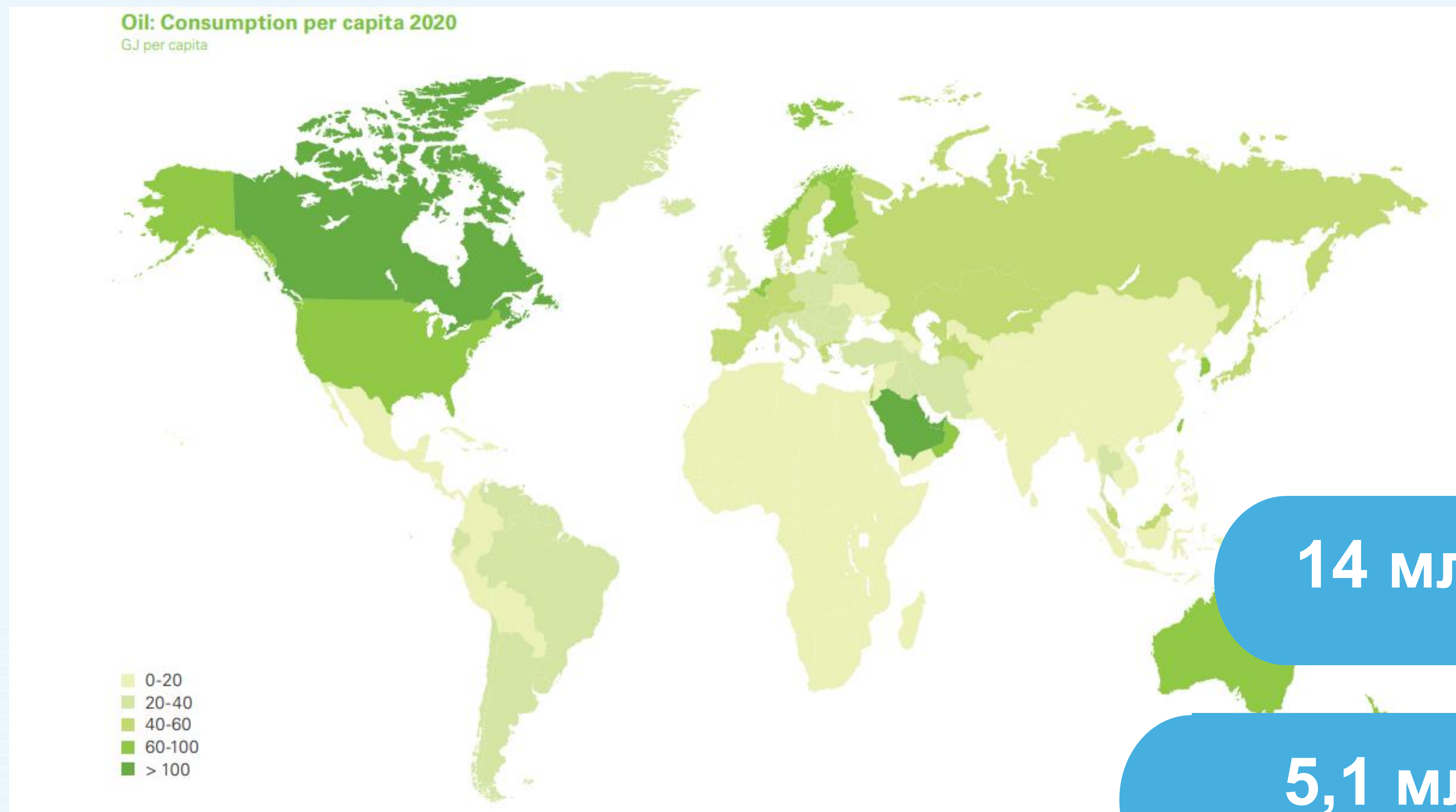
Основные подходы и методы секвестрации парниковых газов от процессов разложения биомассы



Источники парниковых газов



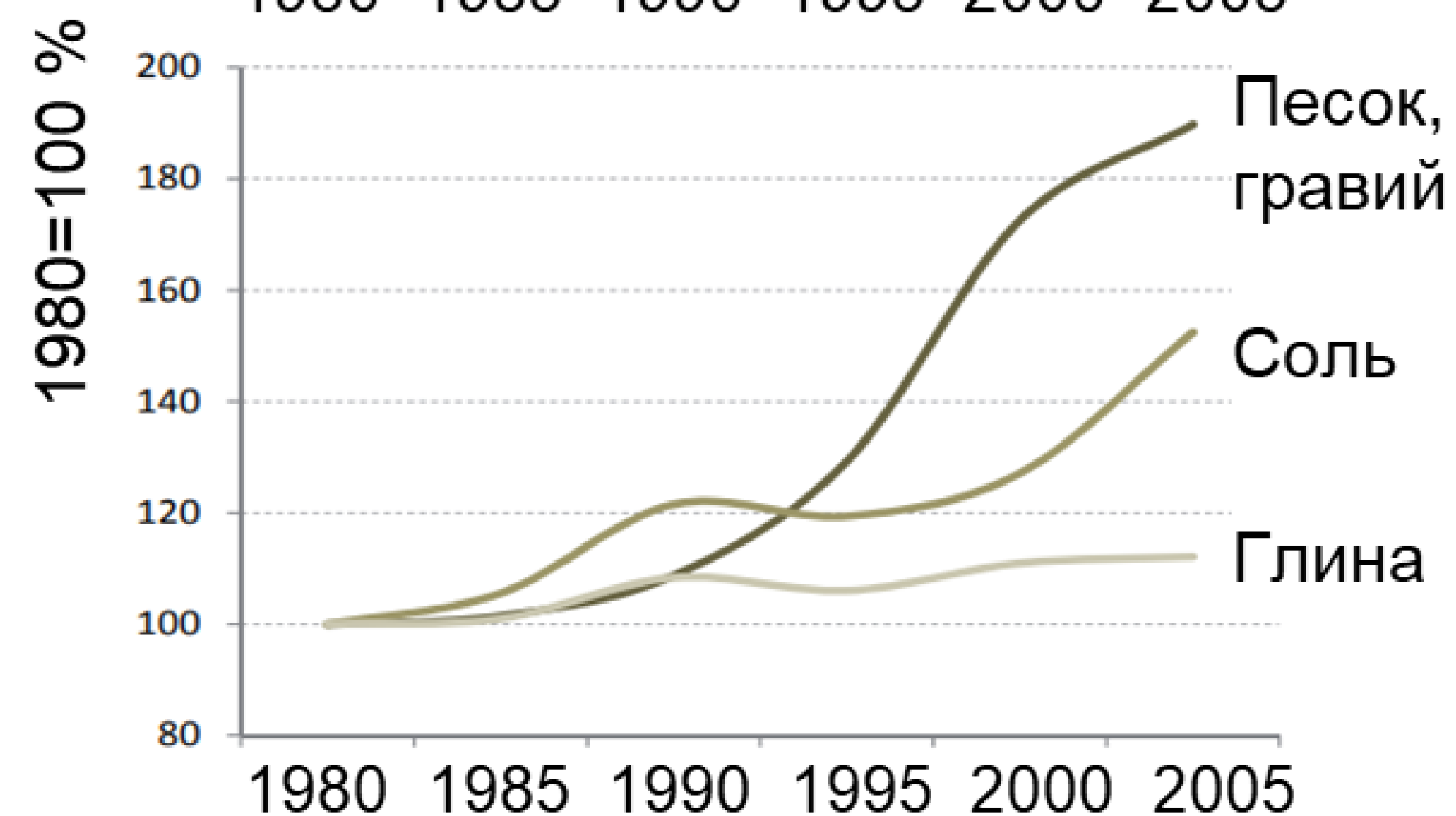
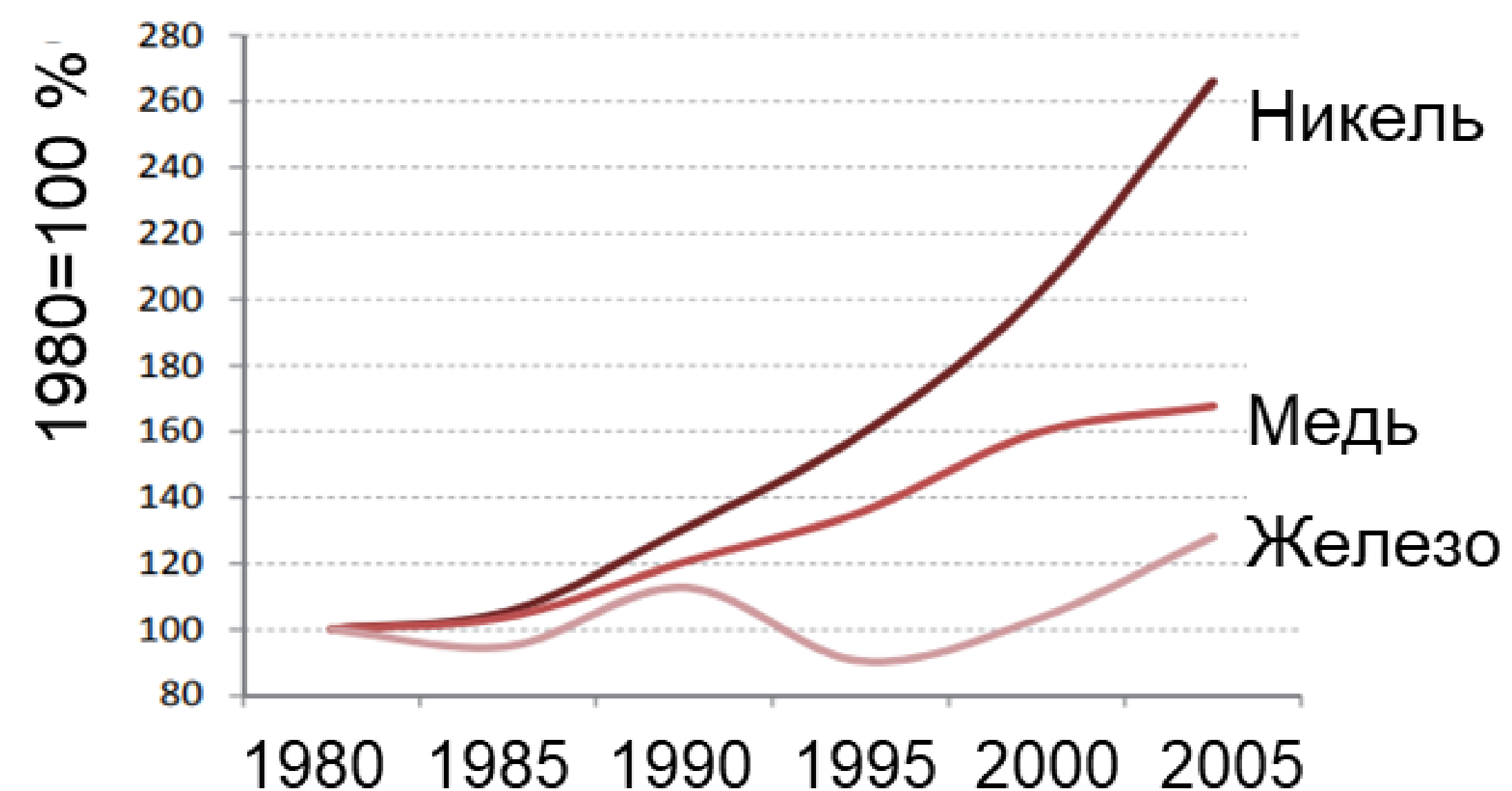
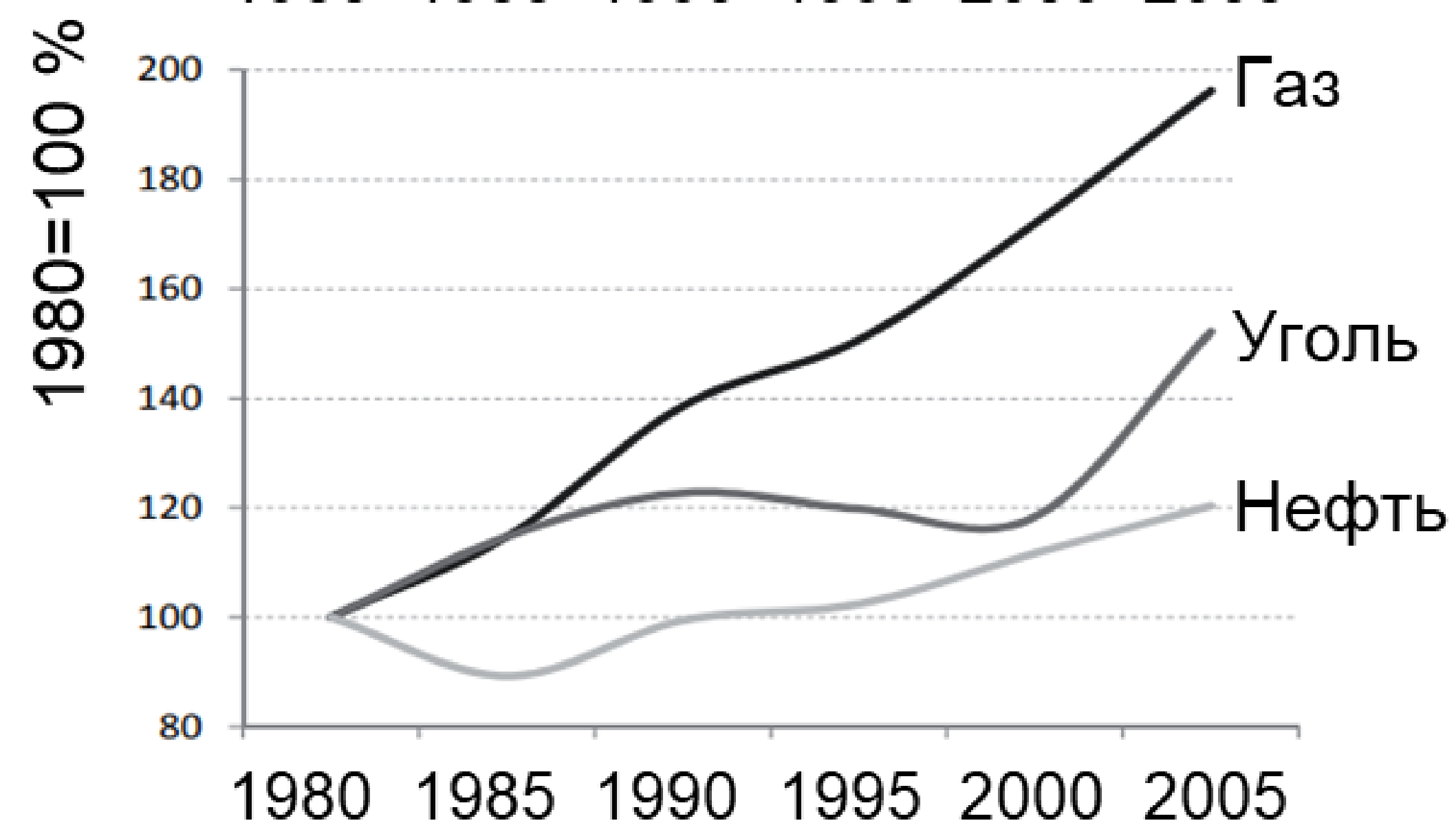
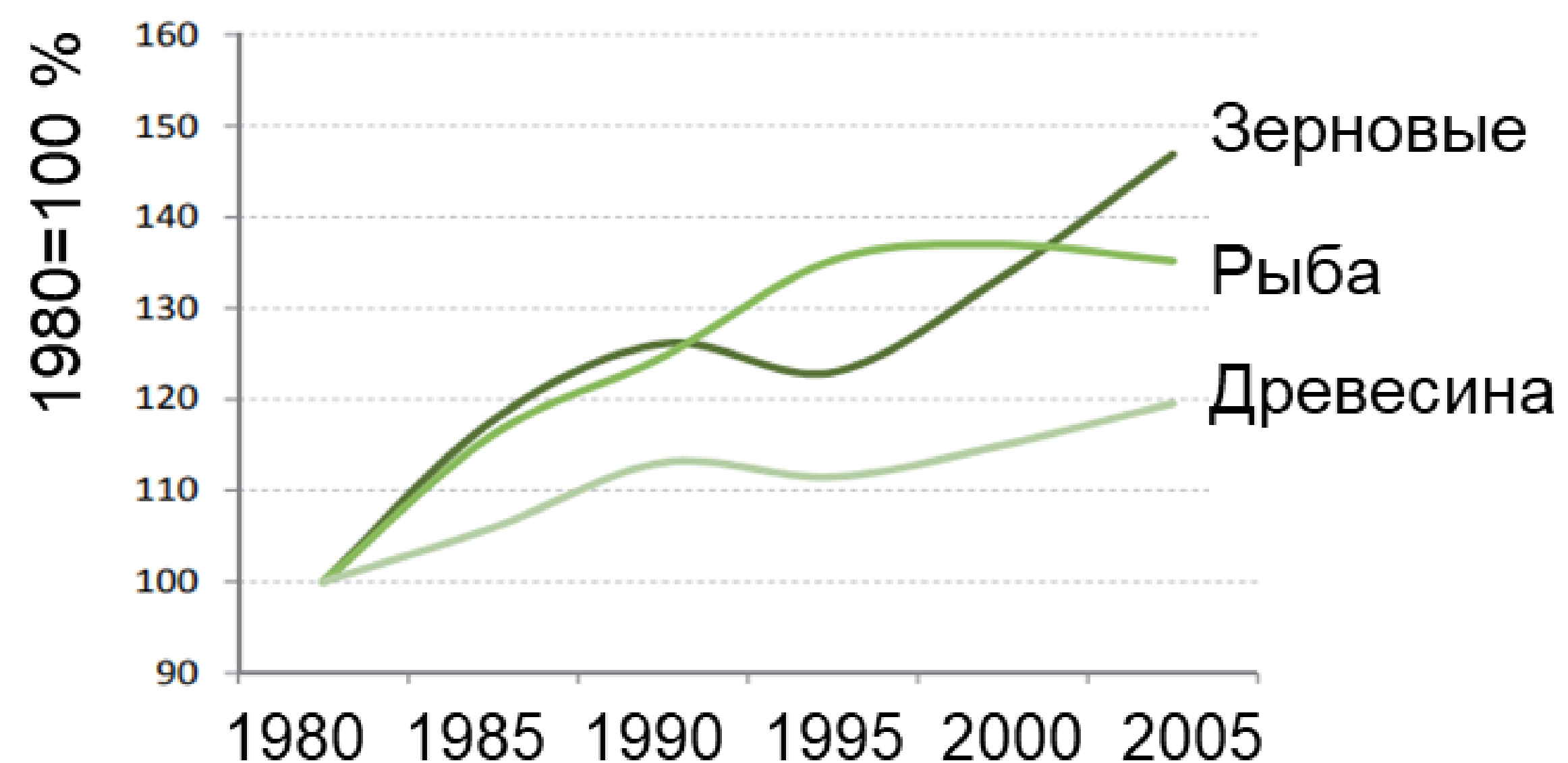
Мировое потребление нефти



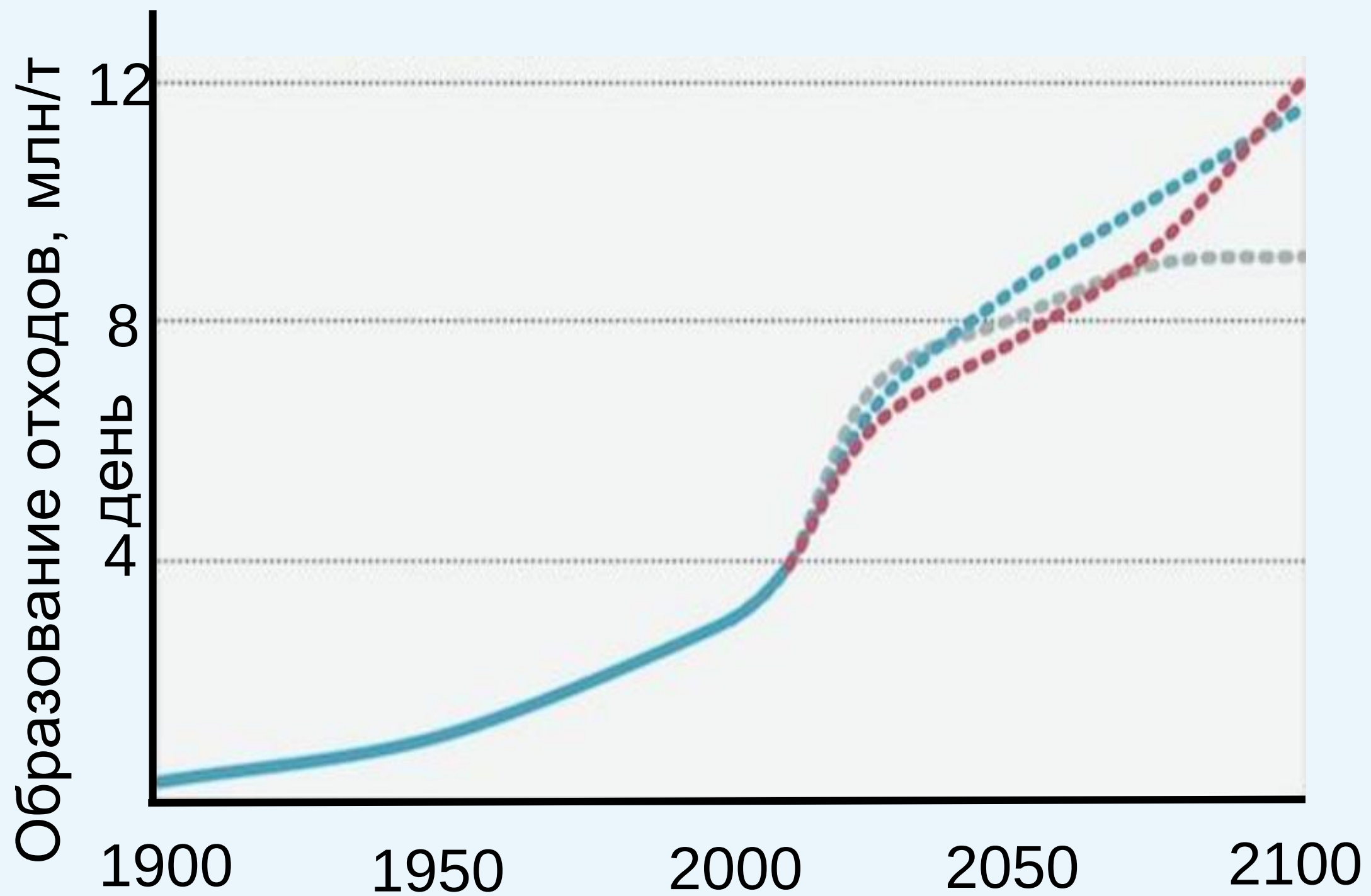
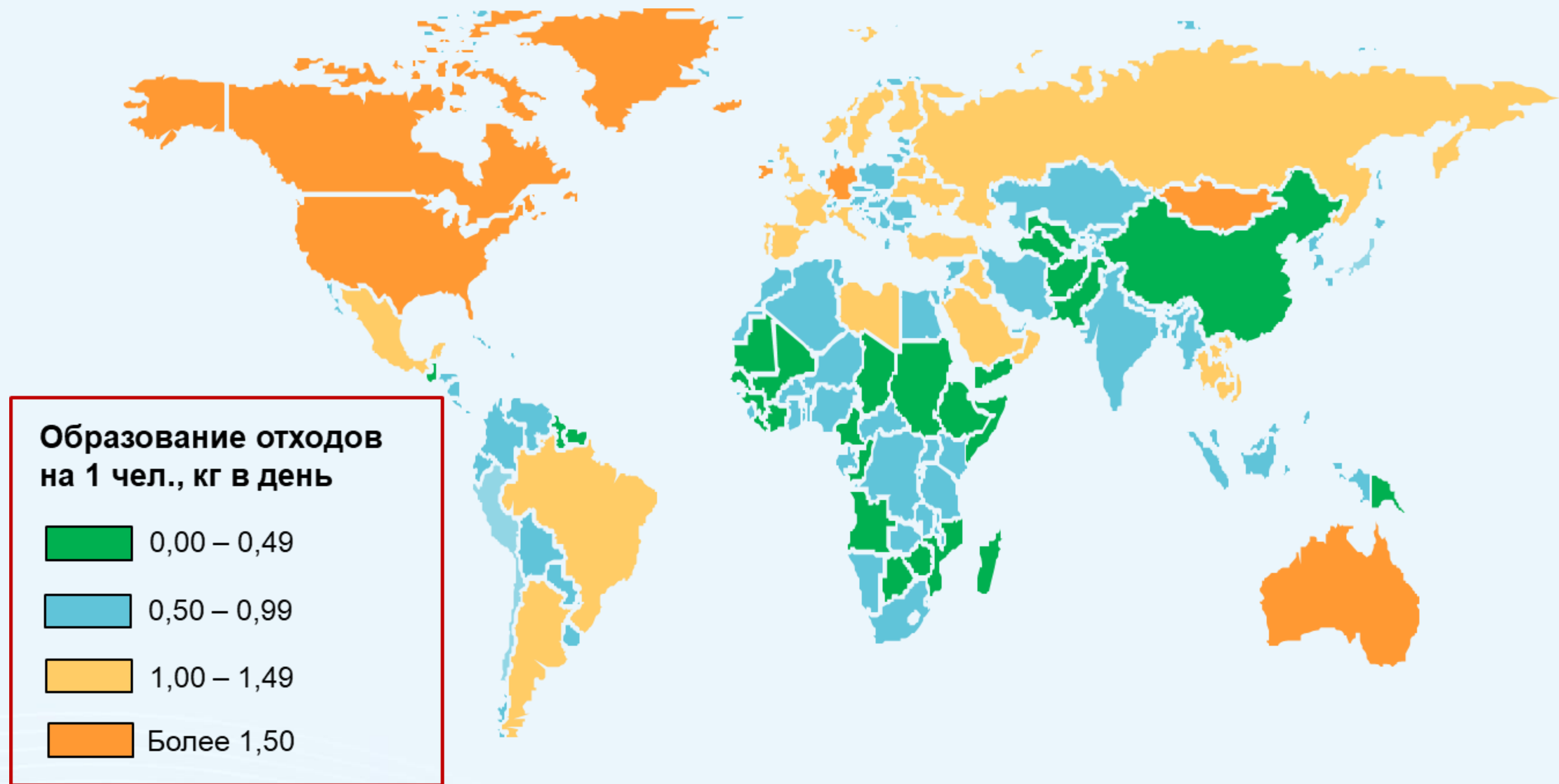
14 млн.м³/день

5,1 млрд.м³/год

Потребление ресурсов



Рост мирового объема образования отходов



[Kaza, 2018]

[Hoornweg, Bhada-Tata and Kennedy, 2013]

Ресурсный потенциал отходов



Ресурсный потенциал ТКО определяется как отношение суммарной массы компонентов ТКО, представляющих ценность как вторичное сырье, к общей массе отходов.

[Ильиных, 2014]

Продукты из биомассы



Источники получения углероднейтрального топлива



Биомасса

Сырье 1-го поколения пищевые культуры (пшеница, сахар, тростник, кукуруза, орехи и растительные масла)

Сырье 2-го поколения технические культуры (мискантус, рапс), отходы (опил, избыточный ил, шелуха, кора и пр.)

Сырье 3-го поколения микро- и макро- водоросли, в том числе выращенные на сточной воде



Химическое топливо на основе гидрирования

CO₂



Углерод нейтральным является топливо, при производстве которого используется углерод извлеченный из углекислого газа, т.е. при его производстве не были использованы углеводородные ископаемые.

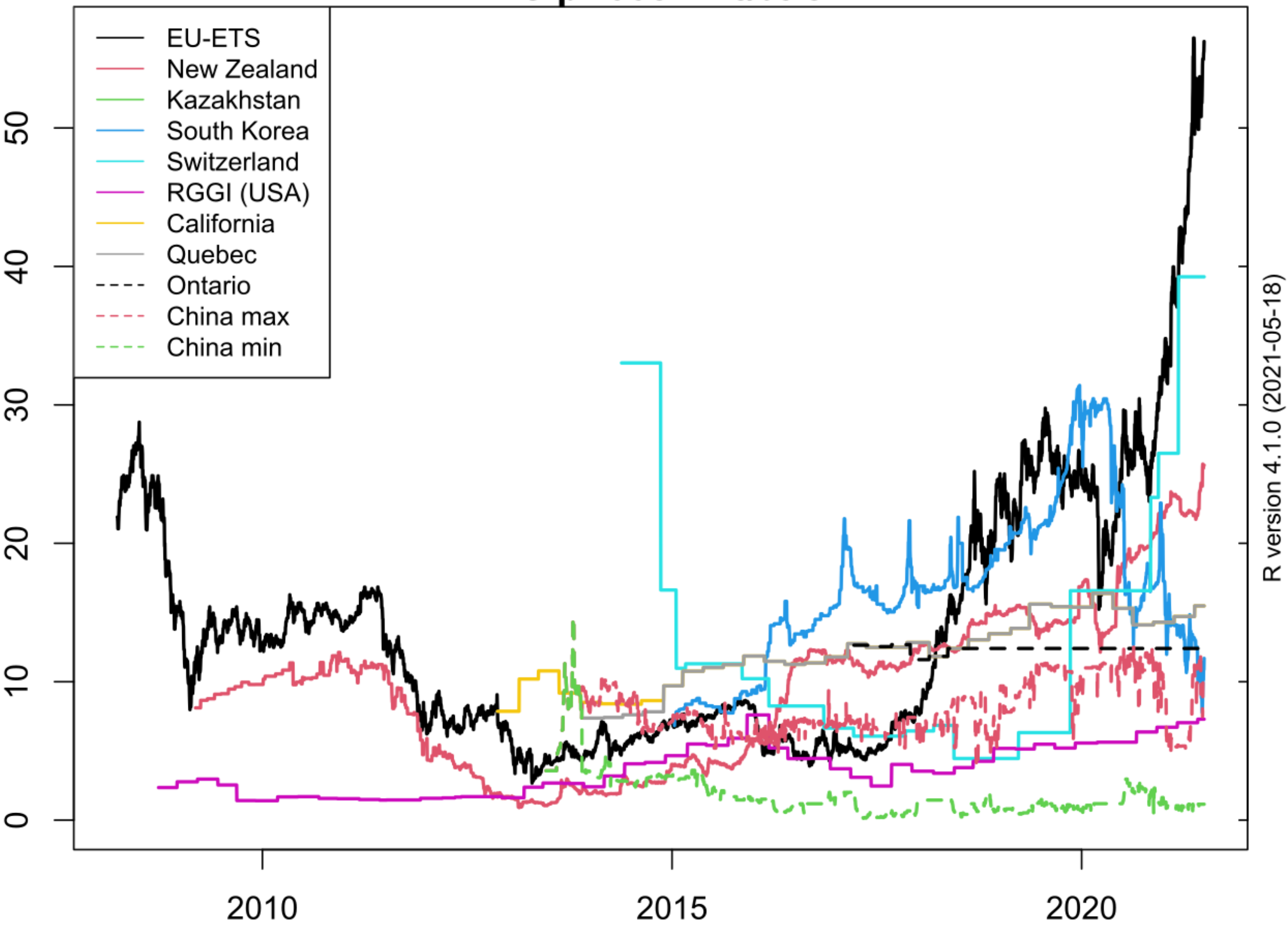
При использовании CO₂ из выбросов будет получено углеродотрицательное топливо

Сравнение различных методов конверсии биомассы

Параметр	Ожижение	Пиролиз	Газификация	Ферментация
Температура, °C	250-550	400-600	800-1200	30-50
Давление, МПа	5-25	Атмосферное	Атмосферное	Атмосферное
Выход биотоплива, %	10-30	10-40	5-20%	Менее 30
Качество топлива	Амиды, углеводороды, органические кислоты	Ароматические углеводороды, азотистые соединения	Высокого качества, любой продукт	Биоэтанол, липиды
Время процесса, мин	10-60	0,2-60	10-20	2-5 дней
Предварительная сушка биомассы	Не требуется	Необходима сушка до влажности порядка 10%	Необходима сушка до влажности 10%	Желателен гидролиз
Прочие продукты	Уголь, липиды	Фурфуролы, уголь	Номенклатура широкая	Сахара, липиды, фурфурол

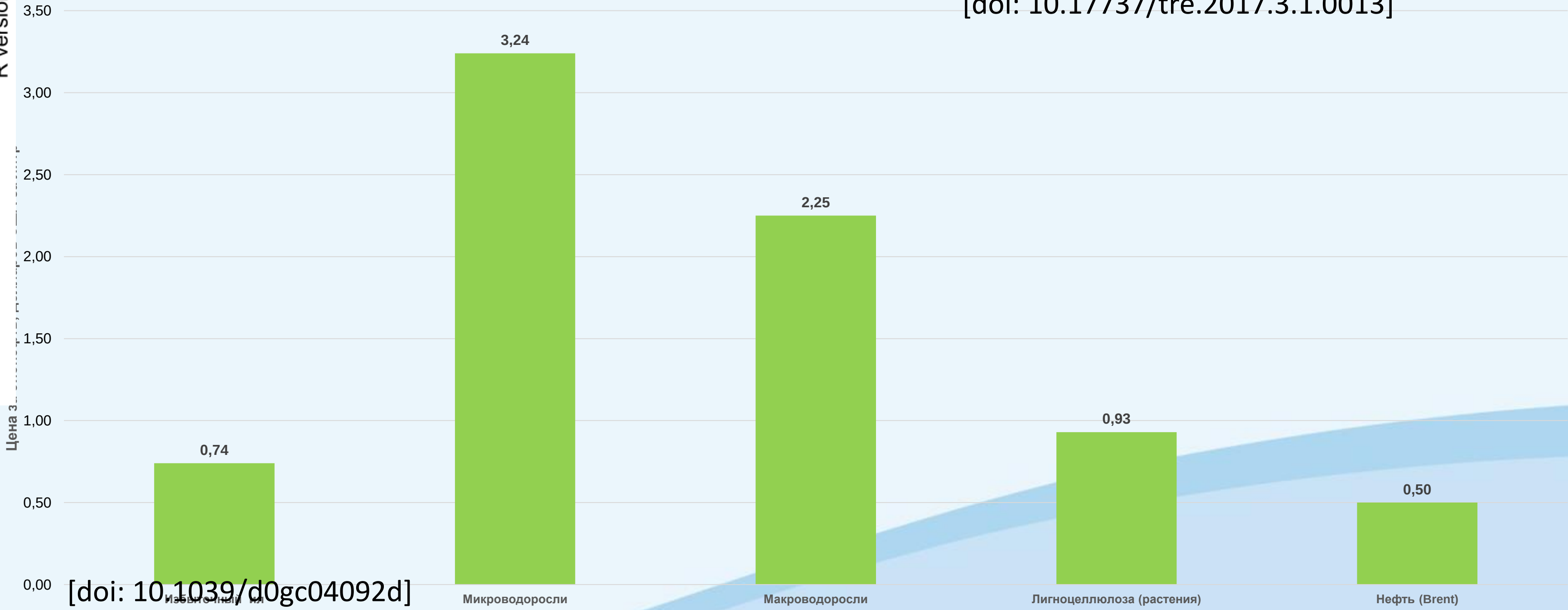
Сравнение с аналогами по энергетическим и экономическим параметрам

Торговля выбросами (ETS) диоксида углерода (CO2), цена в евро/тонну CO2



Параметр	Пиролиз (500° C)	Микроволнов ой пиролиз	HTL процесс (350° C)
Калорийность водорослей/ила (1 тонна влажность 80%), МДж	4000	4000	4000
Энергия на сушку, МДж	4107	4107	-
Энергия на поддержание процесса, МДж	504	1057	2778
Итого затраты:	4611	5164	2778
Энергия продуктов (газ и бионефть) , МДж	3147	2290	3592
Доля использования энергии биомассы	78,7%	57,2%	89,8%

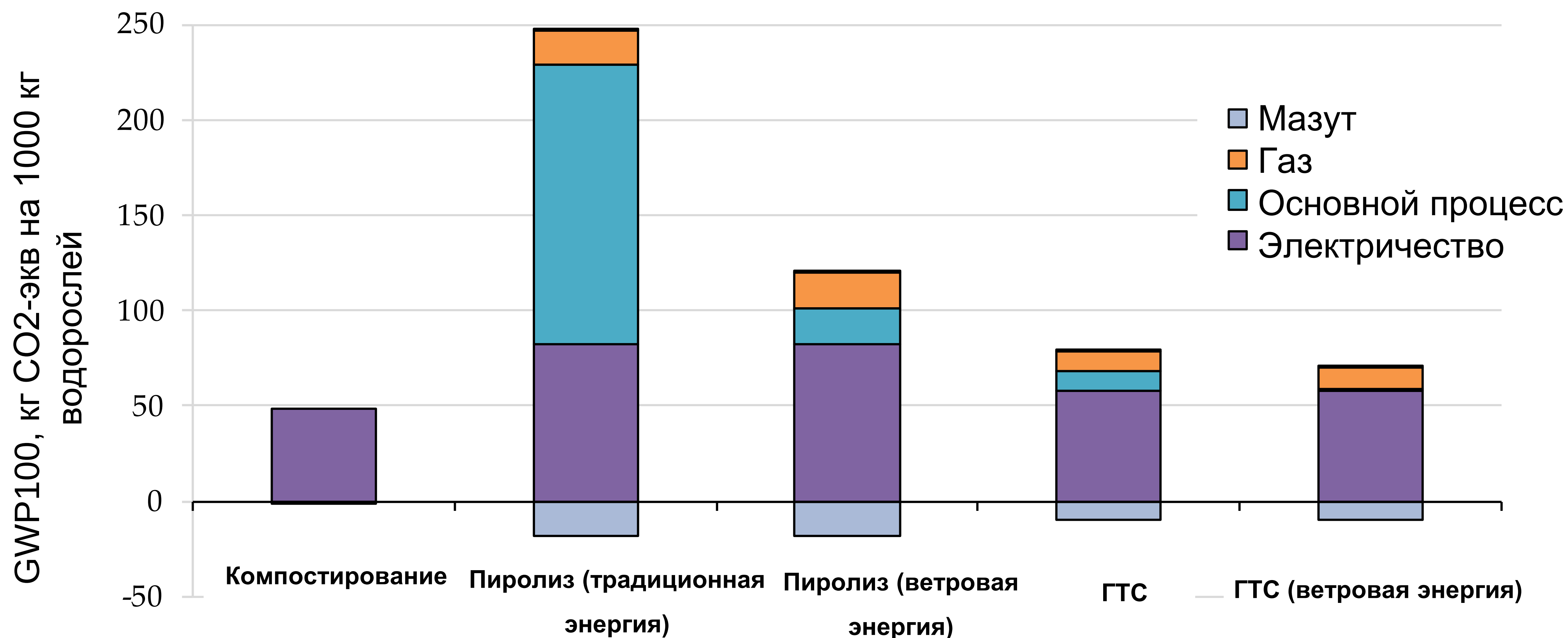
[doi: 10.17737/tre.2017.3.1.0013]



[doi: 10.1039/d0gc04092d]

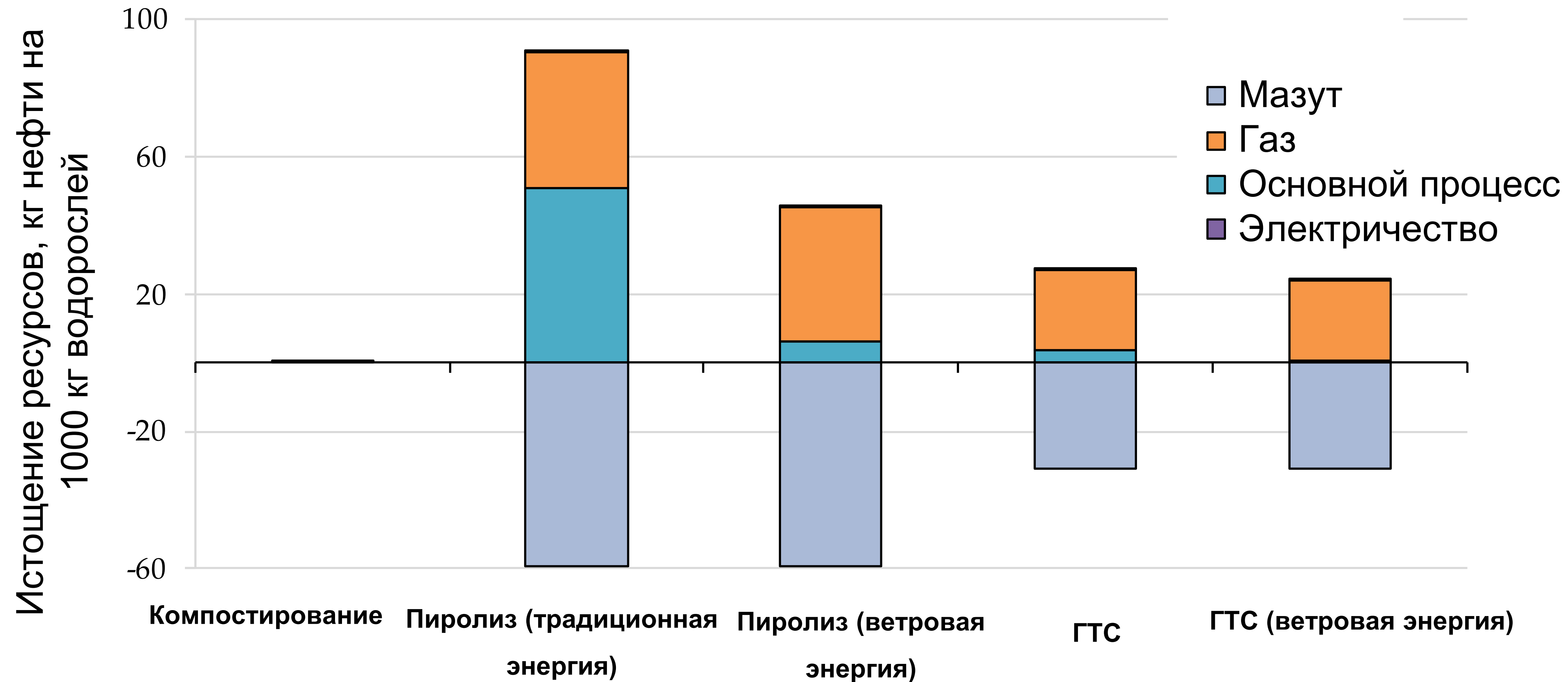
[Carbon emission trade – allowance]

Результаты сравнения различных сценариев обращения с биомассой на примере макроводорослей *Ulva sp.*



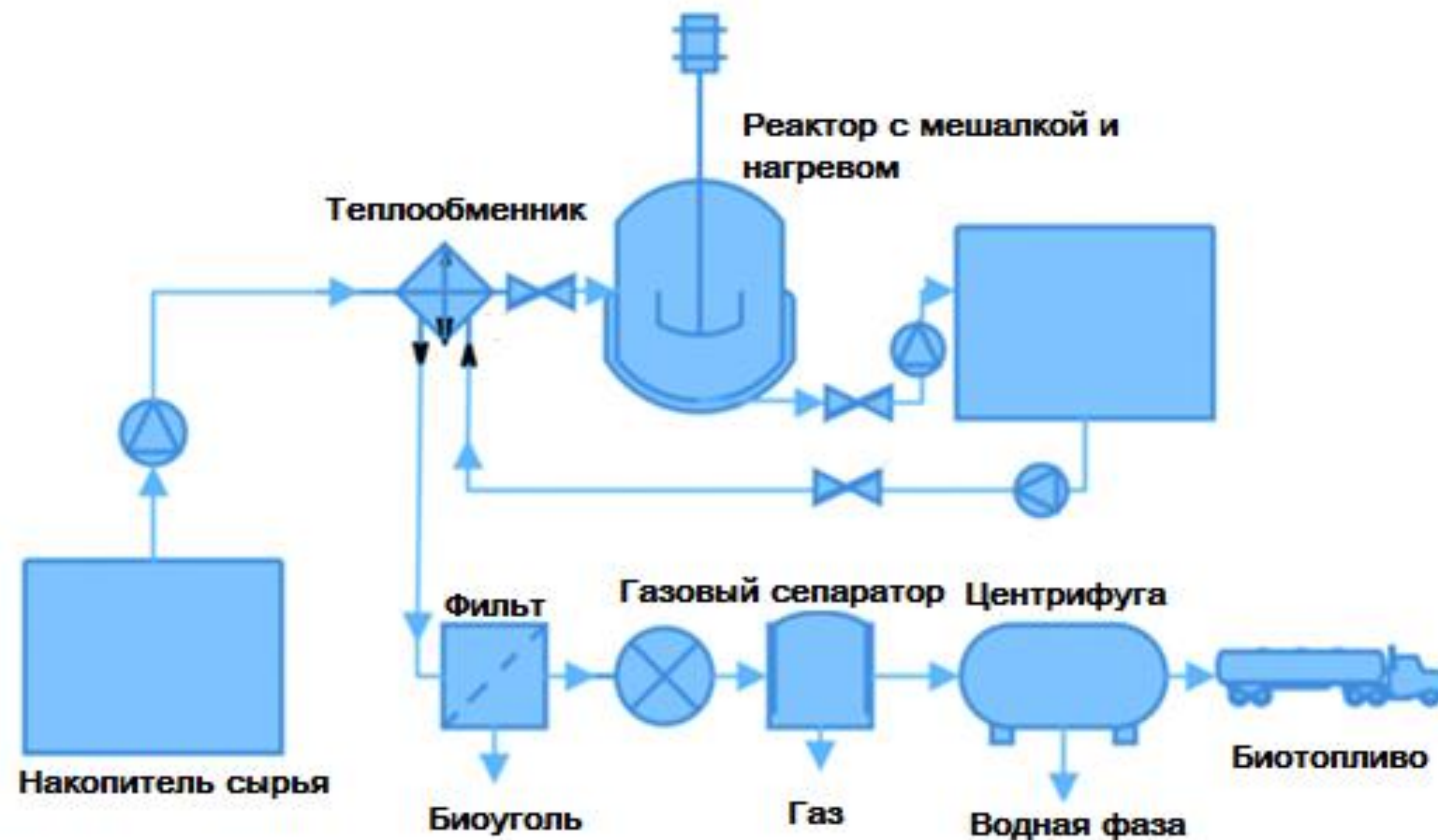
Расчет проводился на основании методологии LCA с использованием программного продукта OpenLCA

Результаты сравнения различных сценариев обращения с биомассой на примере макроводорослей *Ulva* sp.



Расчет проводился на основании методологии LCA с использованием программного продукта OpenLCA

Описание технологии



Гидротермальное ожижение - процесс термической деполимеризации органических веществ в синтетическую нефть.

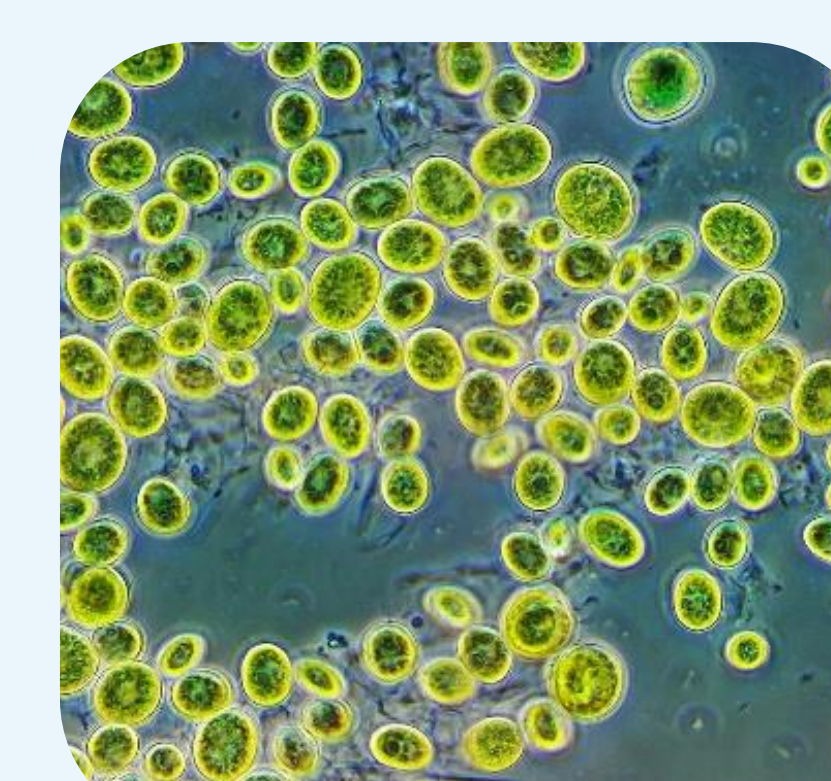
- Температура 280-340
- Давление 2-25 МПа.
- Процесс осуществляется в водной среде.

При данных условиях вода, находящаяся в сверхкритическом или докритическом состоянии, выступает как растворитель, реагент и катализатор, что и обеспечивает конверсию биомассы.

Биомасса без предварительного кондиционирования направляется в реактор автоклав периодического действия (температура 290-310 град.С и давление 5-7 МПа). Через 20 минут пульпа (после добавления ПАВ для разрушения эмульсии) направляется на фильтр, где происходит отделение твердой фазы (угля). Через газовый сепаратор жидкая фаза направляется в центрифугу, где происходит разделение воды и нефтепродукта.

Виды изученных отходов и биомассы

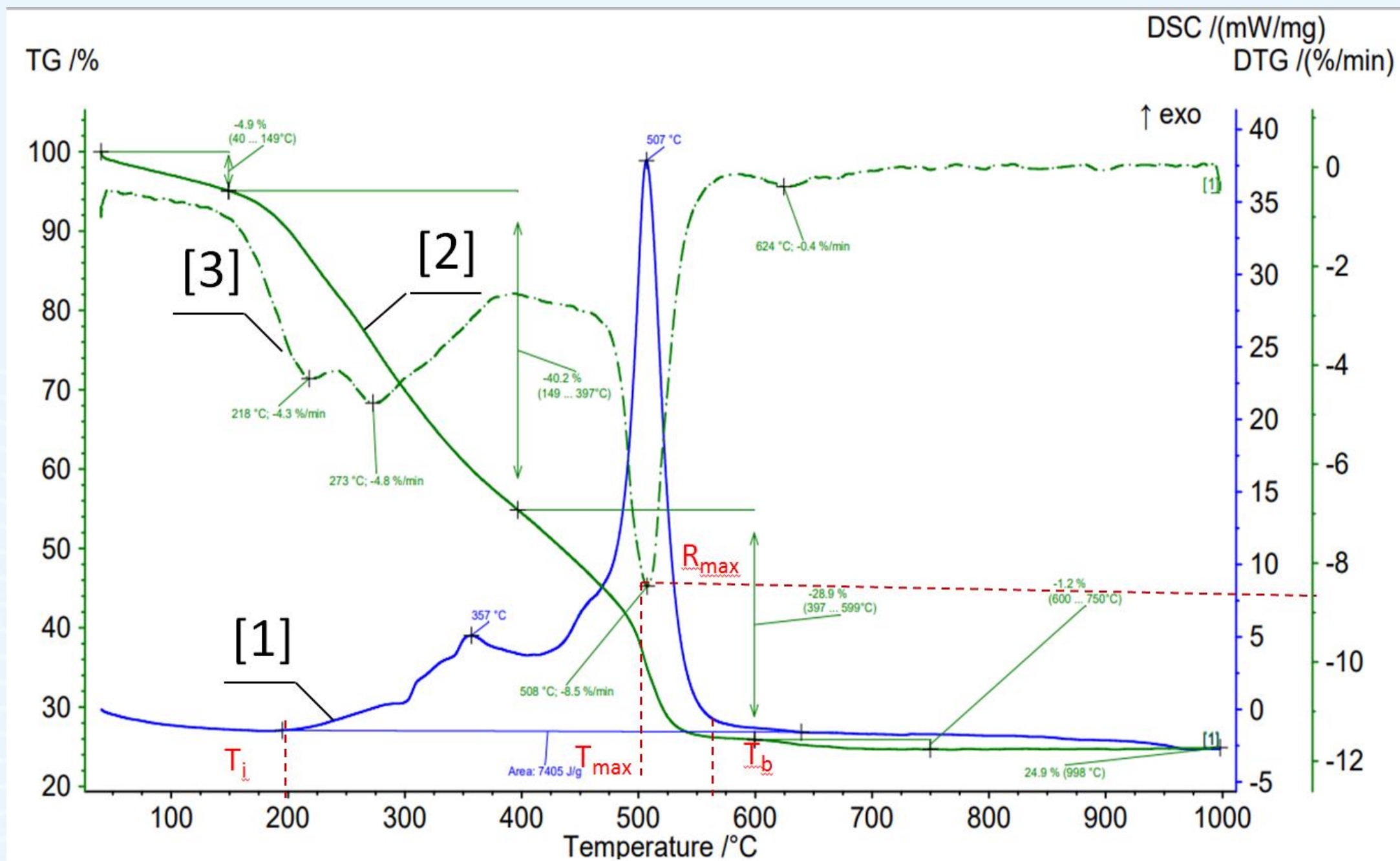
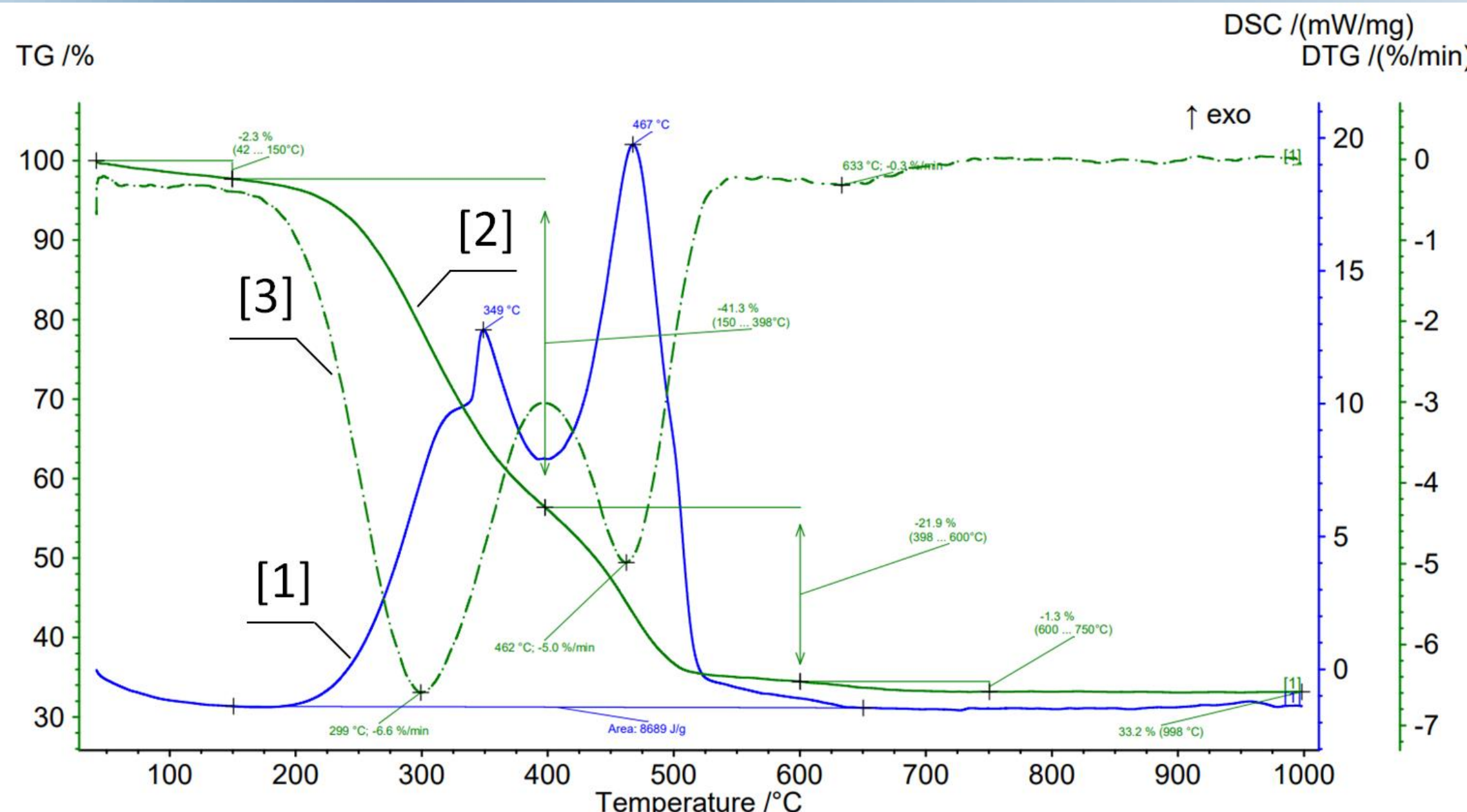
- ✓ Избыточные илы
- ✓ Осадки первичных отстойников
- ✓ Кородревесные отходы
- ✓ Макроводоросли (*Cladophora*, *Ulva*, *Furcellaria*, *Polysiphonia*)
- ✓ Микроводоросли (*Chlorella*)
- ✓ Флотационная пена и шлам предприятия по производству мясных пищевых продуктов
- ✓ Соевый шрот
- ✓ Водные растения (рогоз, камыш, тростник)



Сравнение состава осадков с керогеном 2 типа

Параметр	Кероген II типа	Осадок первичных отстойников	Осадок вторичных отстойнок
С содержание, %	70-73	54,58±2,33	56,66±0,31
H содержание, %	8-9	8,20±0,28	8,93±0,11
O содержание, %	9-11	25,30±0,96	20,74±0,18
N содержание, %	1-2	4,22±0,25	10,22±0,12
S содержание, %	0,78-1,27	-	-
H/C отношение (атом.)	0,5-1,25	1,8	1.89
O/C отношение (атом.)	0,1-0,3	0,35	0.27
Зольность (% d.m.)	-	26,93±0,23	31.3±0.13
Жиры (%)	-	5,2±0,5	10.2±0.7
Белки (%)	-	9,98±0,21	20.32±0.21
Углеводы (% , расч.)	-	57,89±0,26	38.179±0.25

Термические свойства осадков

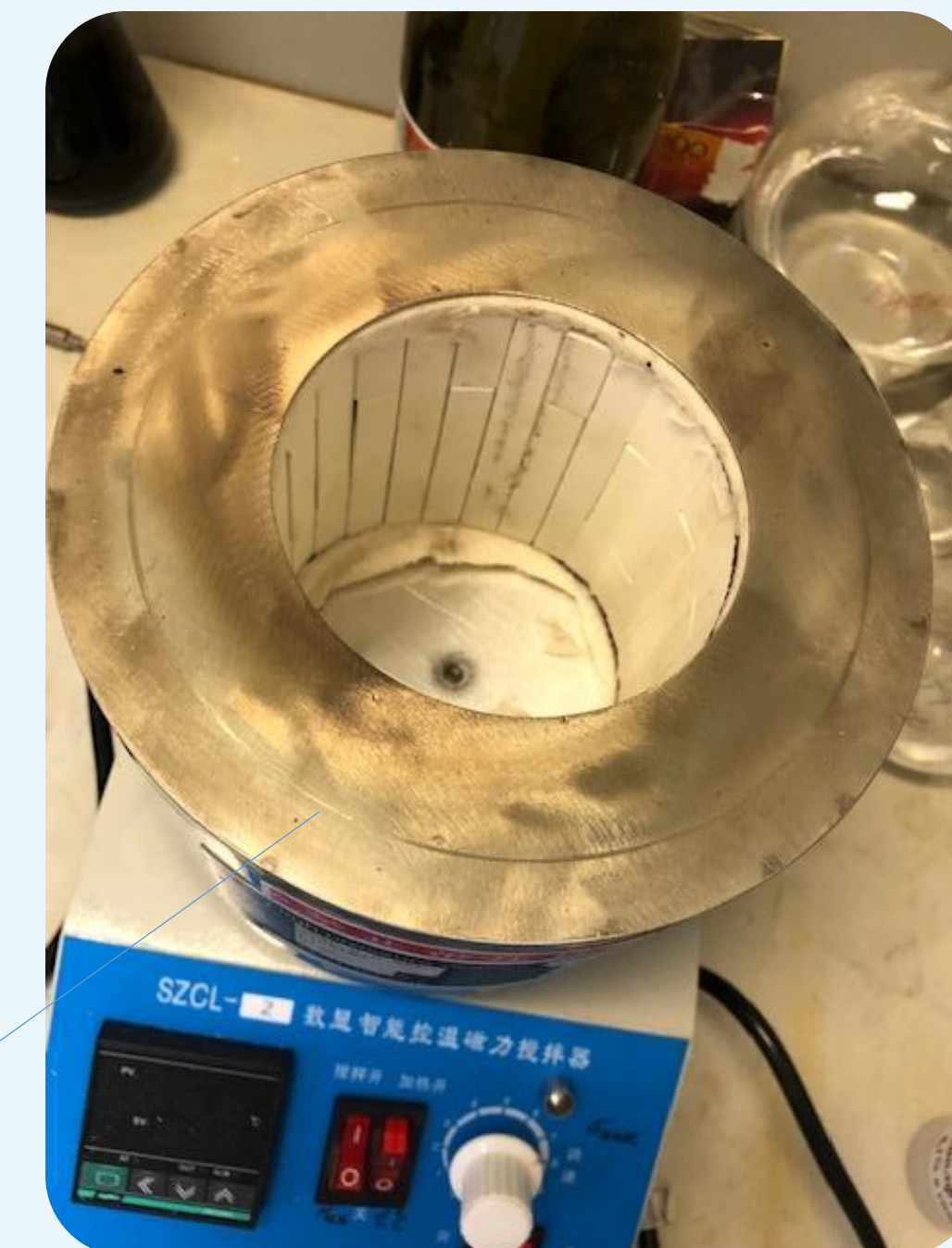


Параметры	Осадок	Ил	Опил
Температура воспламенения (T_i), °C	220	200	308
Температура максимальной скорости деструкции (T_{max}), °C	299	508	443
Температура озоления (T_b), °C	520	550	490
Максимальная скорость потери массы (R_{max}), %/мин	6,6	8,5	39
Средняя скорость потери массы ($R_{average}$), %/мин	4,2	3,8	5,2
Индекс горения (S), $\times 10^{-6}$	1,1	1,5	4,36
Зольность, %	24,9	33,2	11,95
ВТС, МДж/кг (с.в.)	8,69	7,41	15,86
Начальная влажность, %	92-98	92-95	

Схема реактора



- Клапан взрыв защиты
- Штуцеры для отвода газов
- Нагревательный элемент
- Термопара



Магнитная мешалка

Параметр	Значение
Давление	1-10 МПА
Температура	22-380 ⁰ С
Объем	310 мл

Схема проведения эксперимента



3,2 МПа, 260 ° С, 1:15



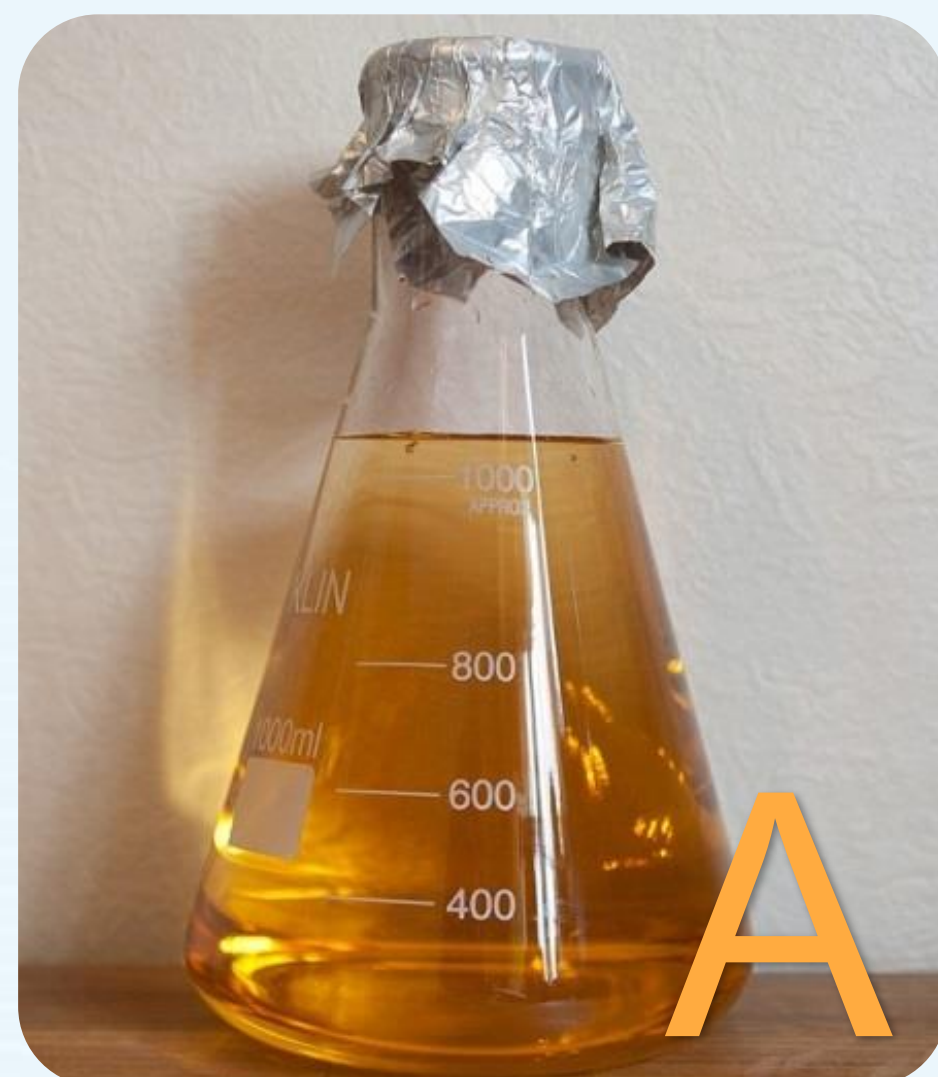
Экстракция CH_2Cl_2



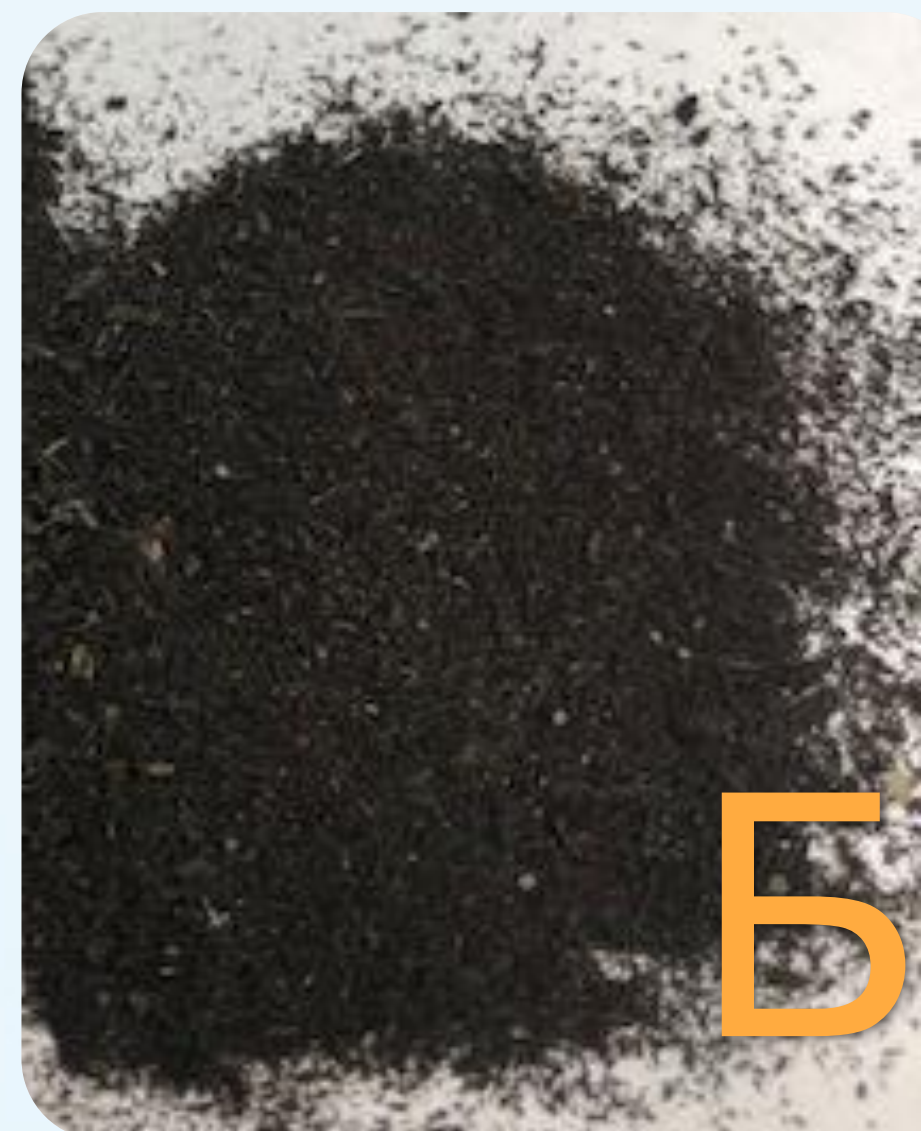
Фильтрация



Отделение воды



А



Б



В



Отгонка CH_2Cl_2

Виды применяемого катализа

ГЕТЕРОГЕННЫЙ

Металлсодержащие: ZnO, Fe_xO_y, CuO, оксиды и соли Ni, Ti, Sn, Mg, Zr, Ca, Mo, Pt на углероде

Минералы: цеолиты, колеманиты, гидрокарбонаты, турмалин, алюмосиликаты

ГОМОГЕННЫЙ

Кислоты: муравьиная, уксусная, серная

Основания: KOH, NaOH, Ca(OH)₂

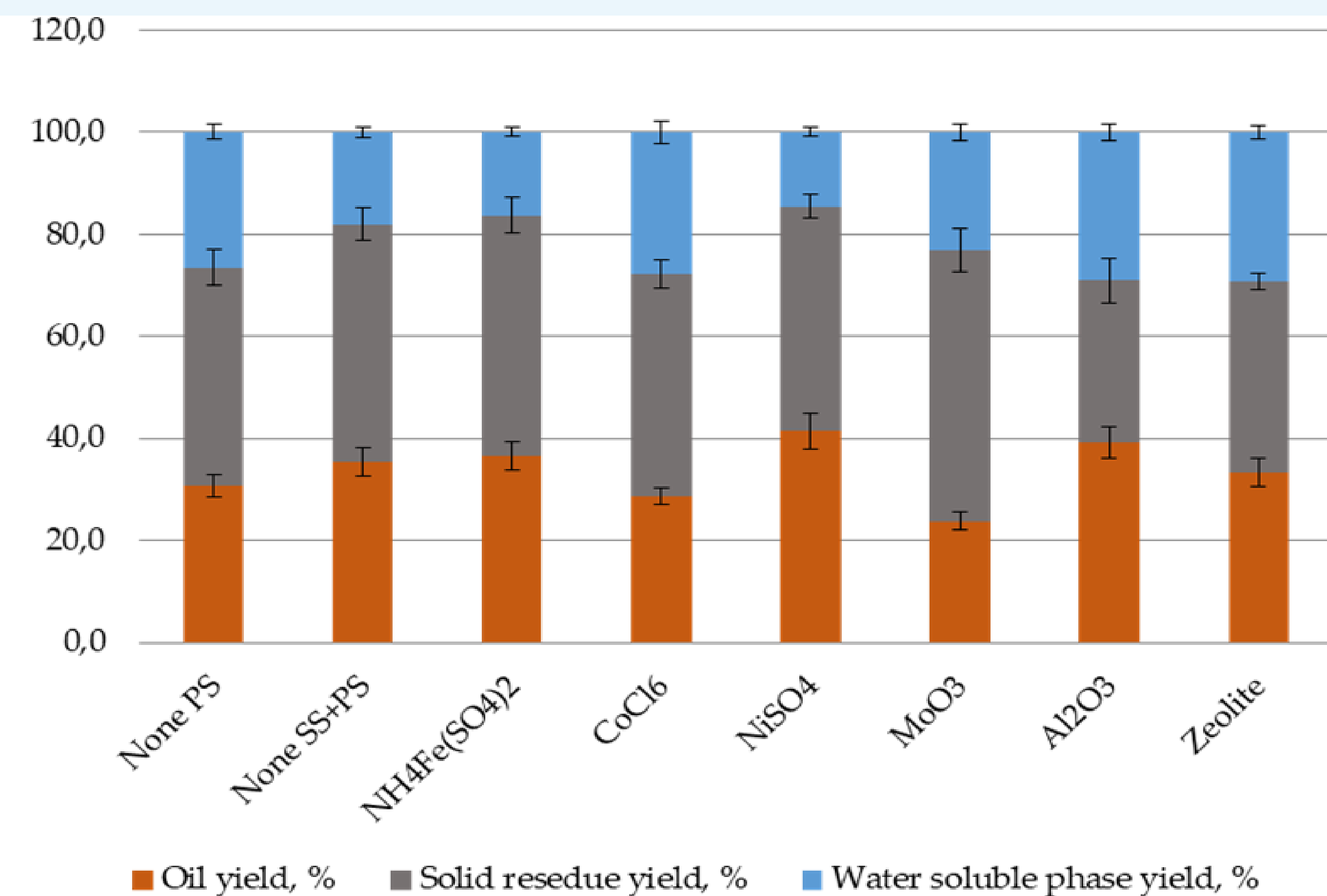
Карбонаты: Na₂CO₃ K₂CO₃



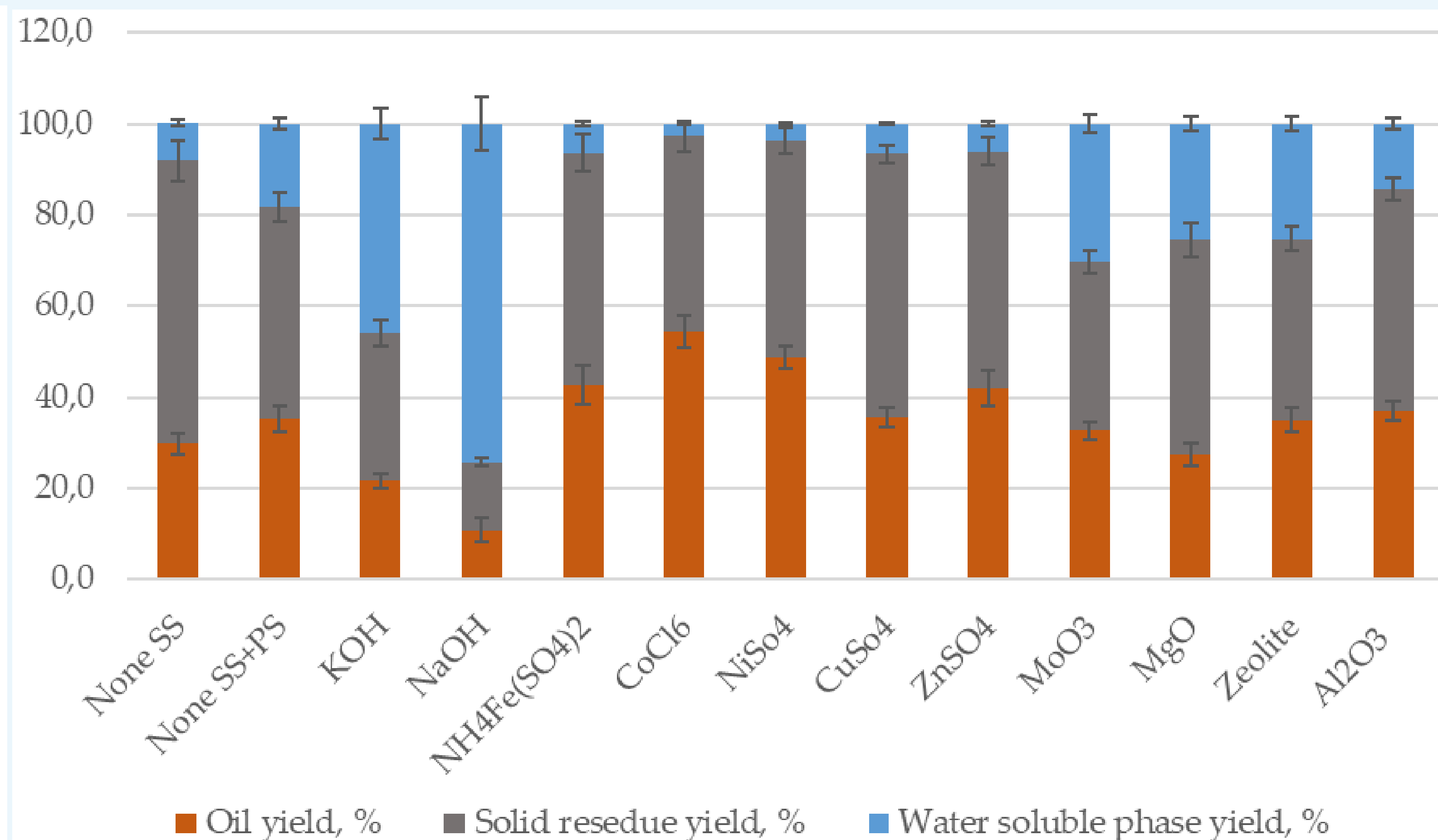
Снижение температуры и давления проведения реакции, выход жидкой фракции, снижение вязкости и повышение калорийности топлива, снижение доли O и N

Выход основных продуктов гидротермального ожижения

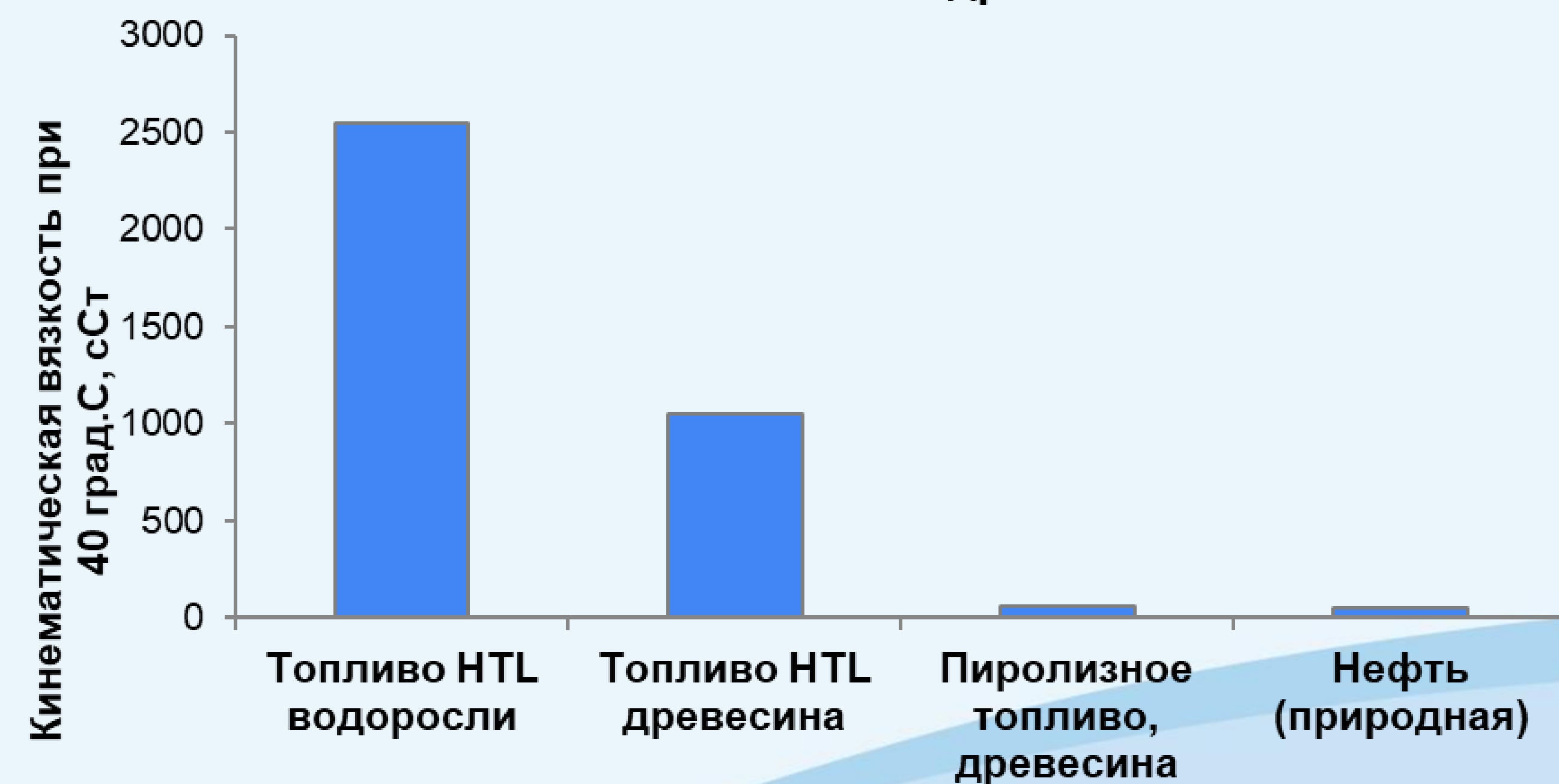
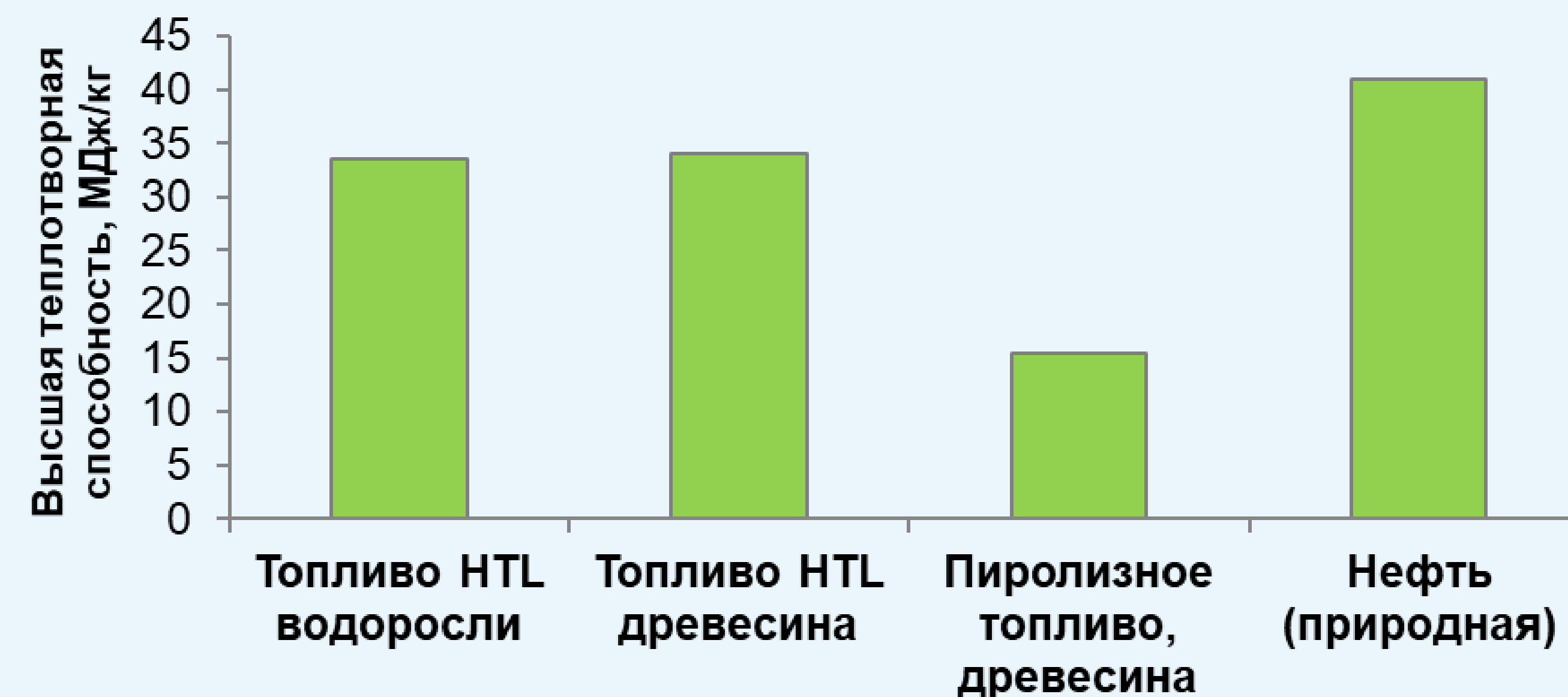
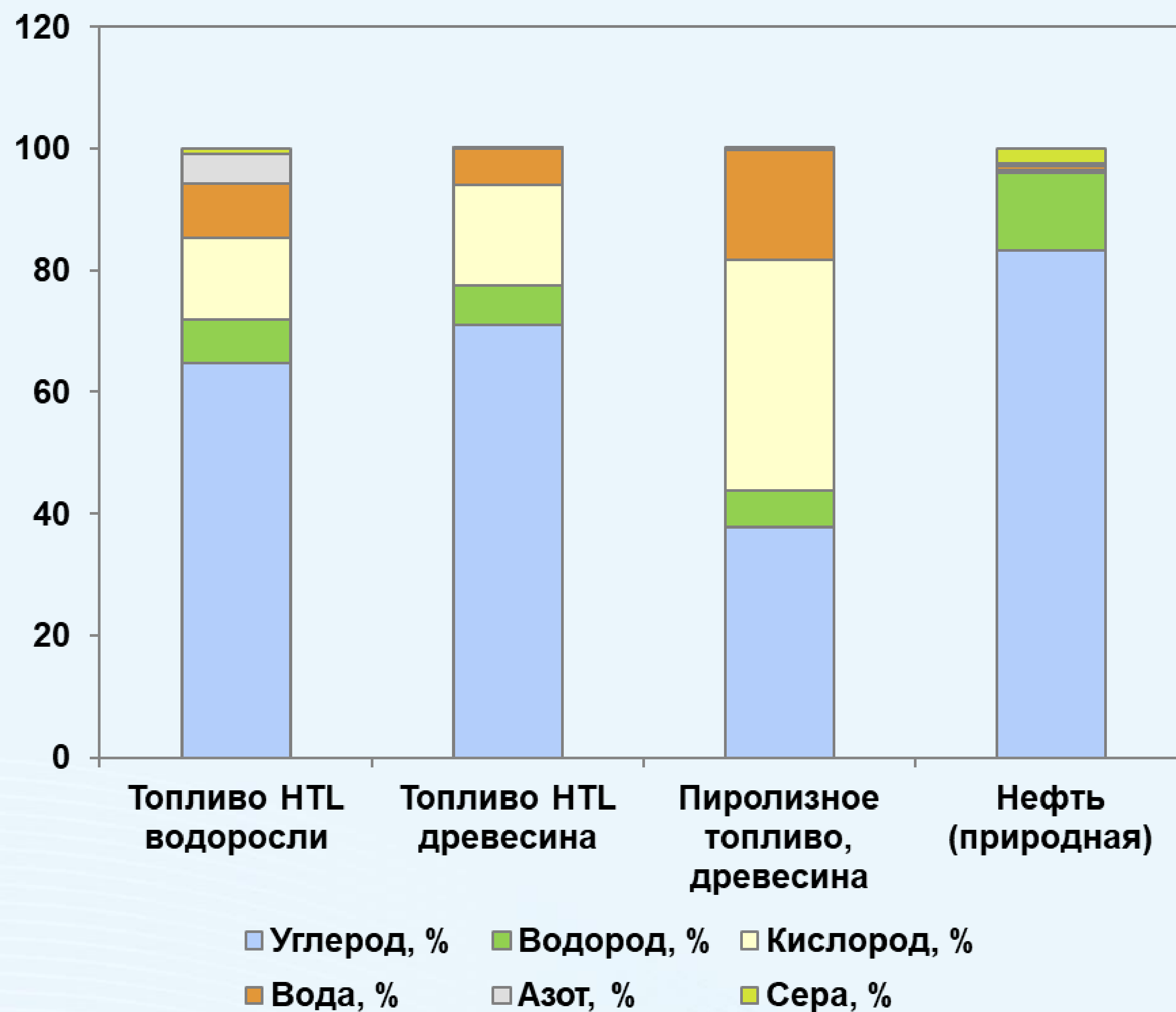
Осадок первичных отстойников



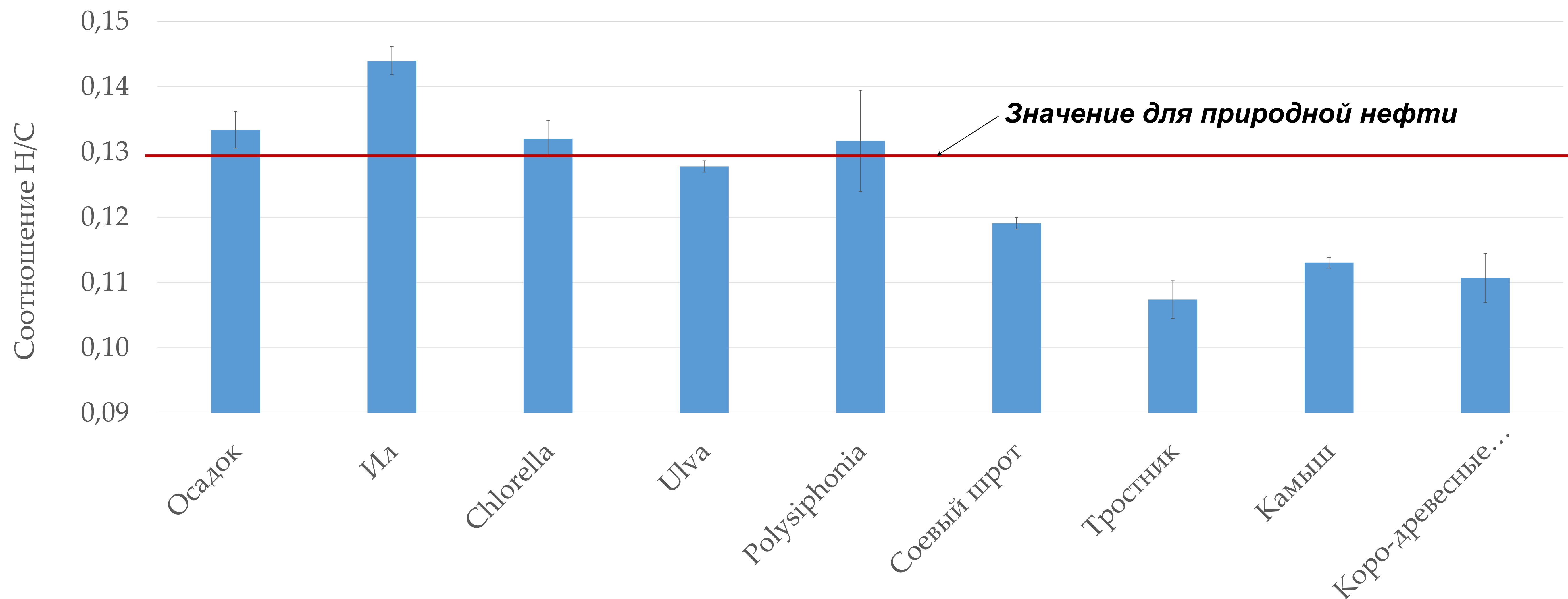
Избыточный активный ил



Качество топлива



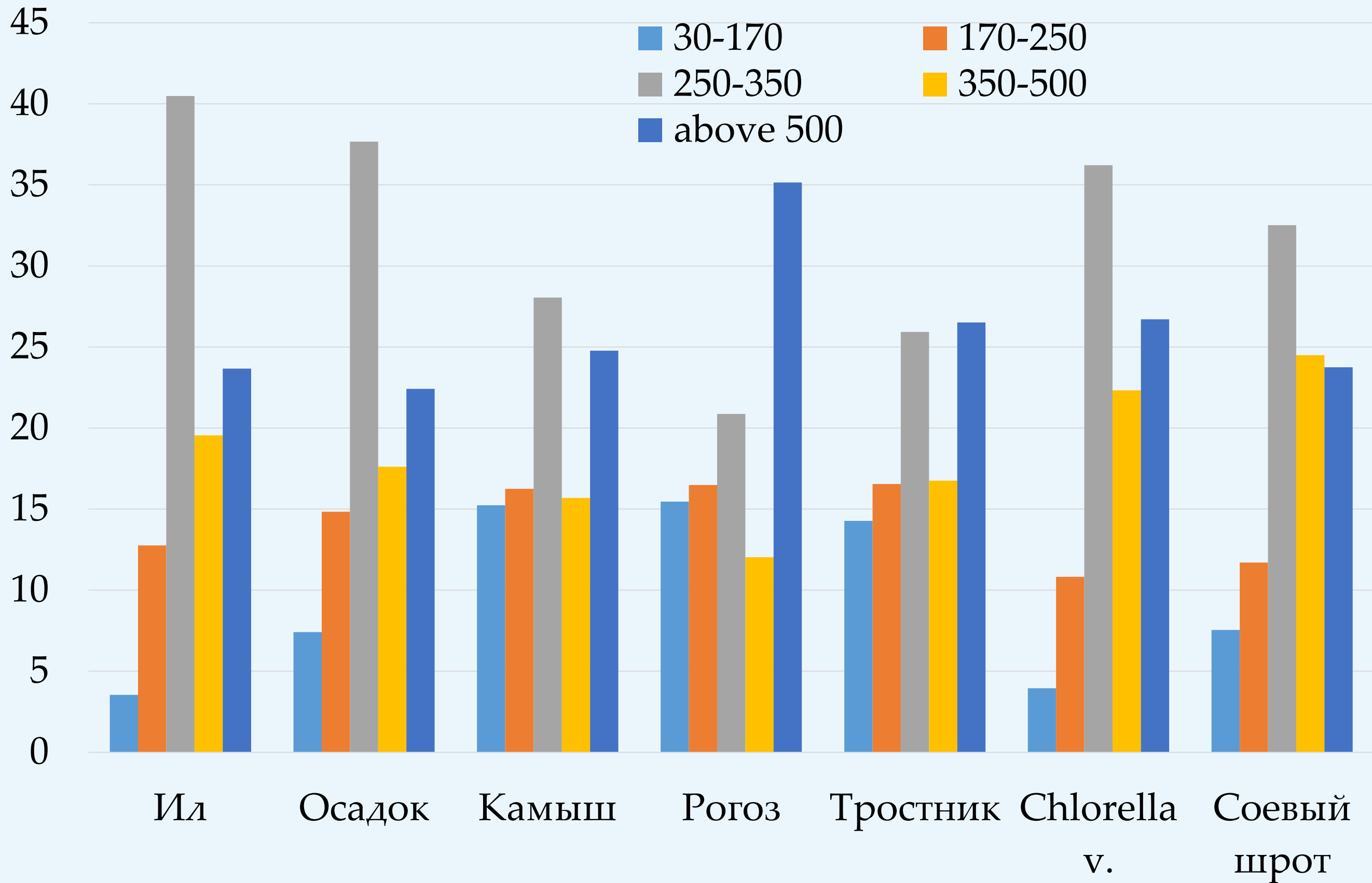
Элементный состав топлива



Фракционный состав топлива

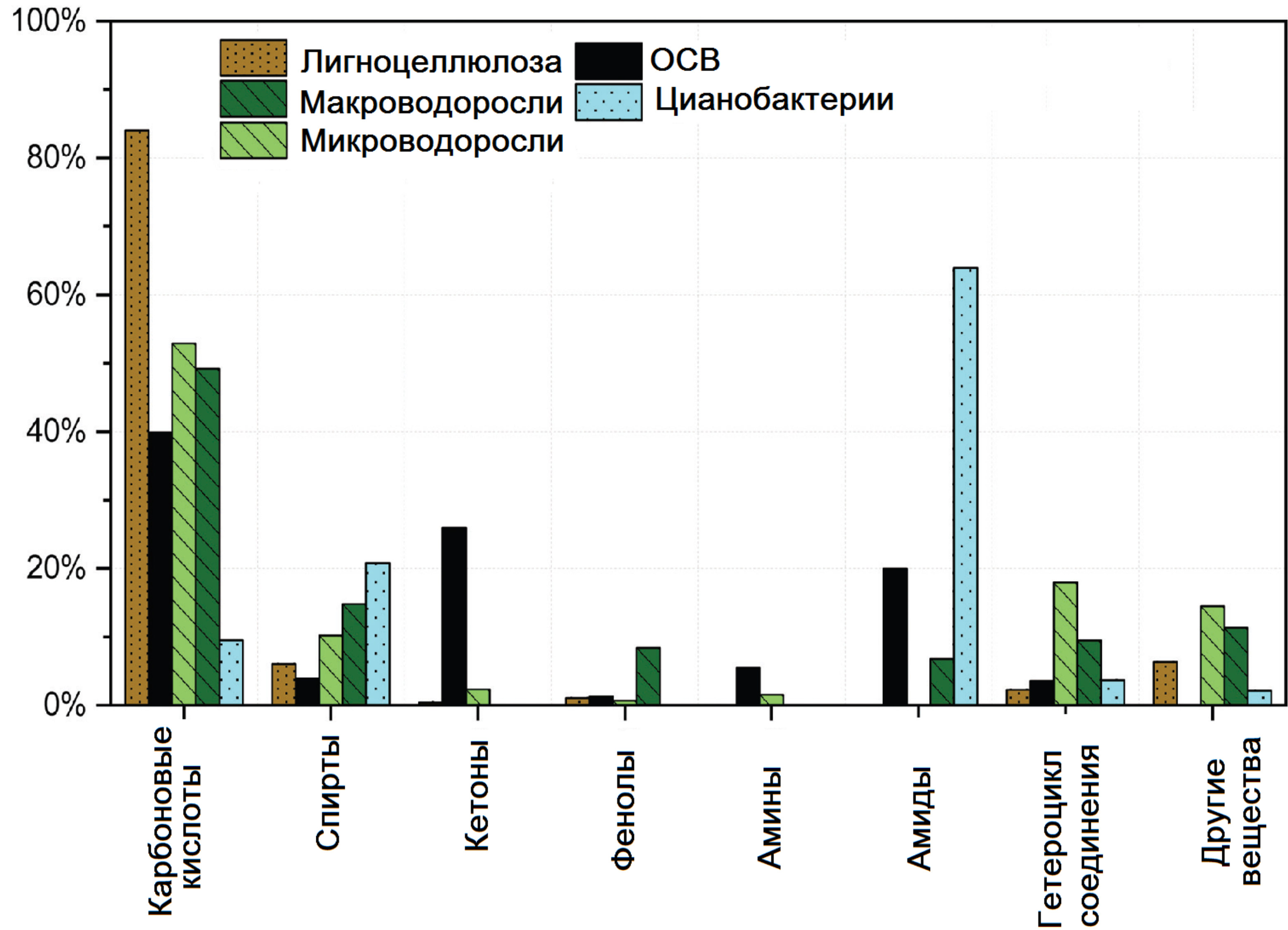
Тип продукта	42-150°С Бензин	150-360°С Дизель	360-600°С Мазут	Остаток
Нефть из осадка без катализатора, 4.4.МПа, 260°С	1,8	56,7	24,6	16,8
Нефть из ила без катализатора, 4.4.МПа, 260°С	1,7	54,4	34,3	9,6
Нефть из осадка, катализатор 2 г NiSO ₄ 4.4.МПа, 260°С	2,4	56,6	26,6	12,4
Нефть из ила, катализатор 2 г NiSO ₄ , 4.4.МПа, 260°С	2,7	65,32	26,9	5,0

Содержание различных фракций топлива по температуре кипения, %

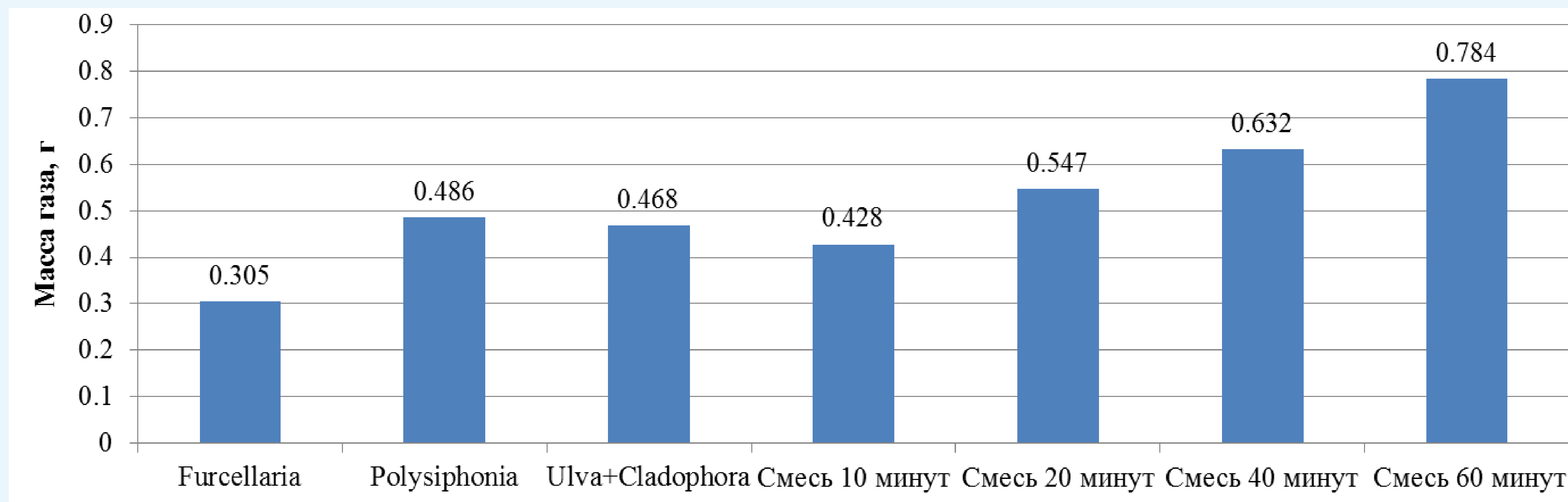


Предварительный анализ водной фазы

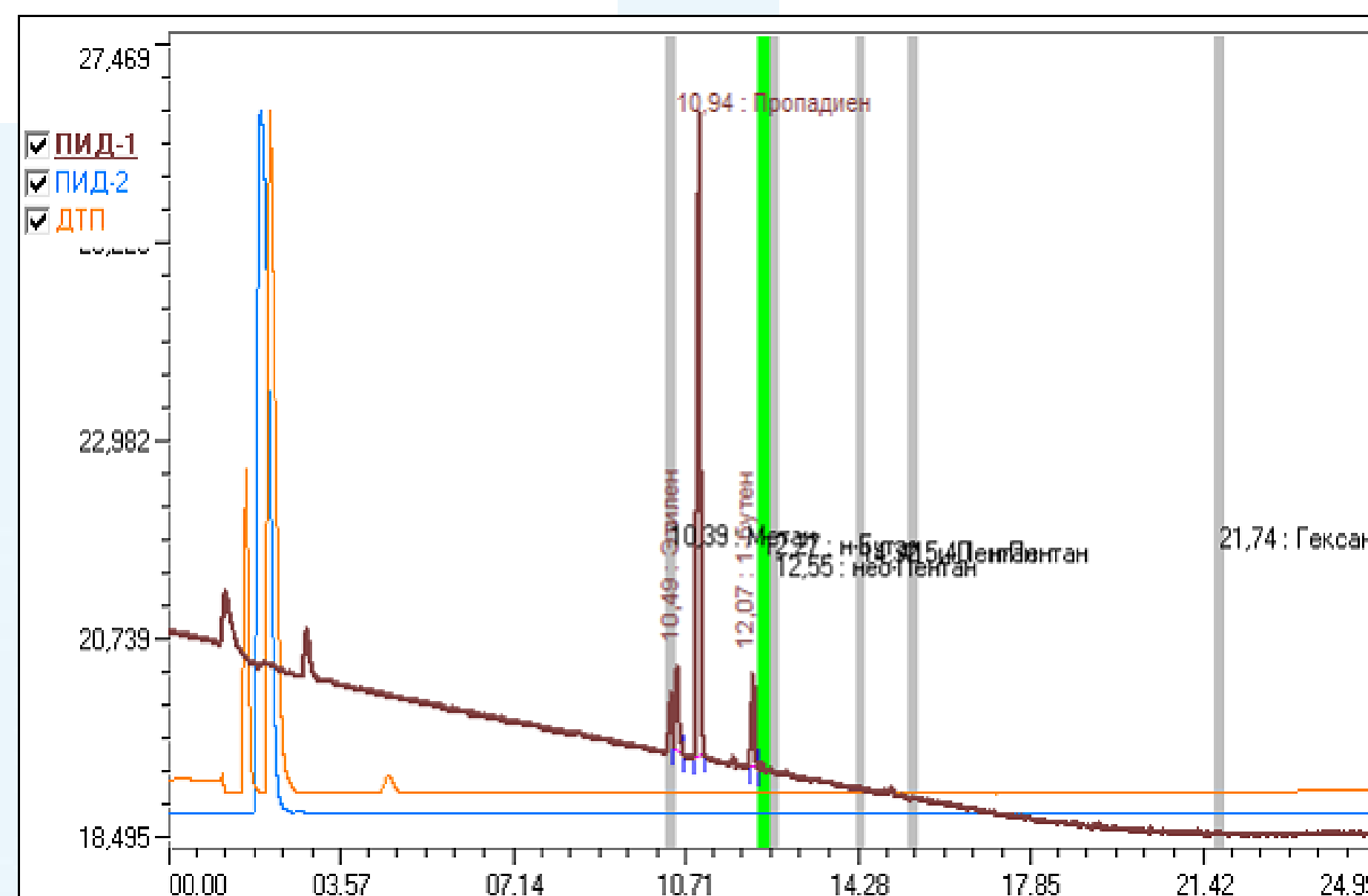
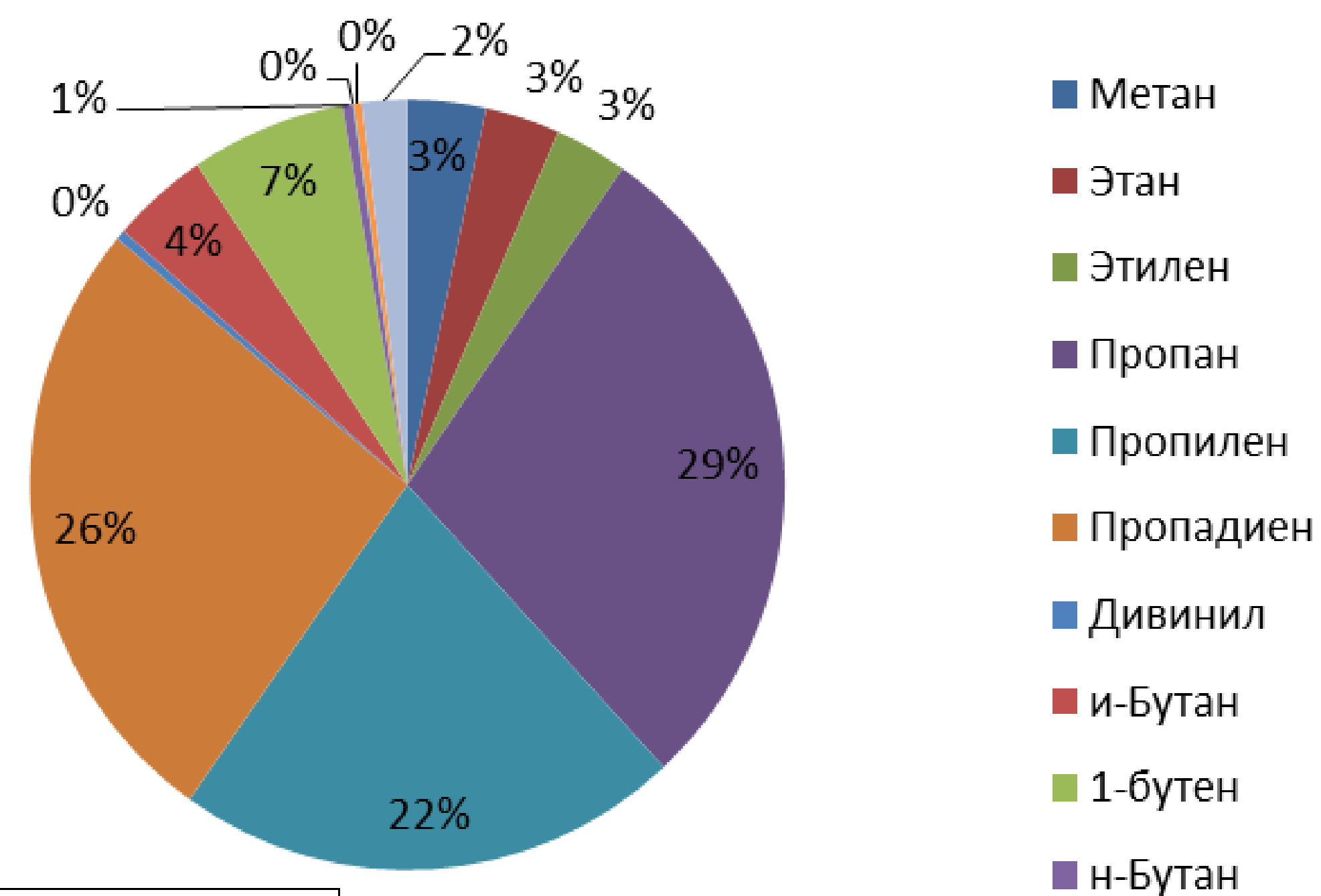
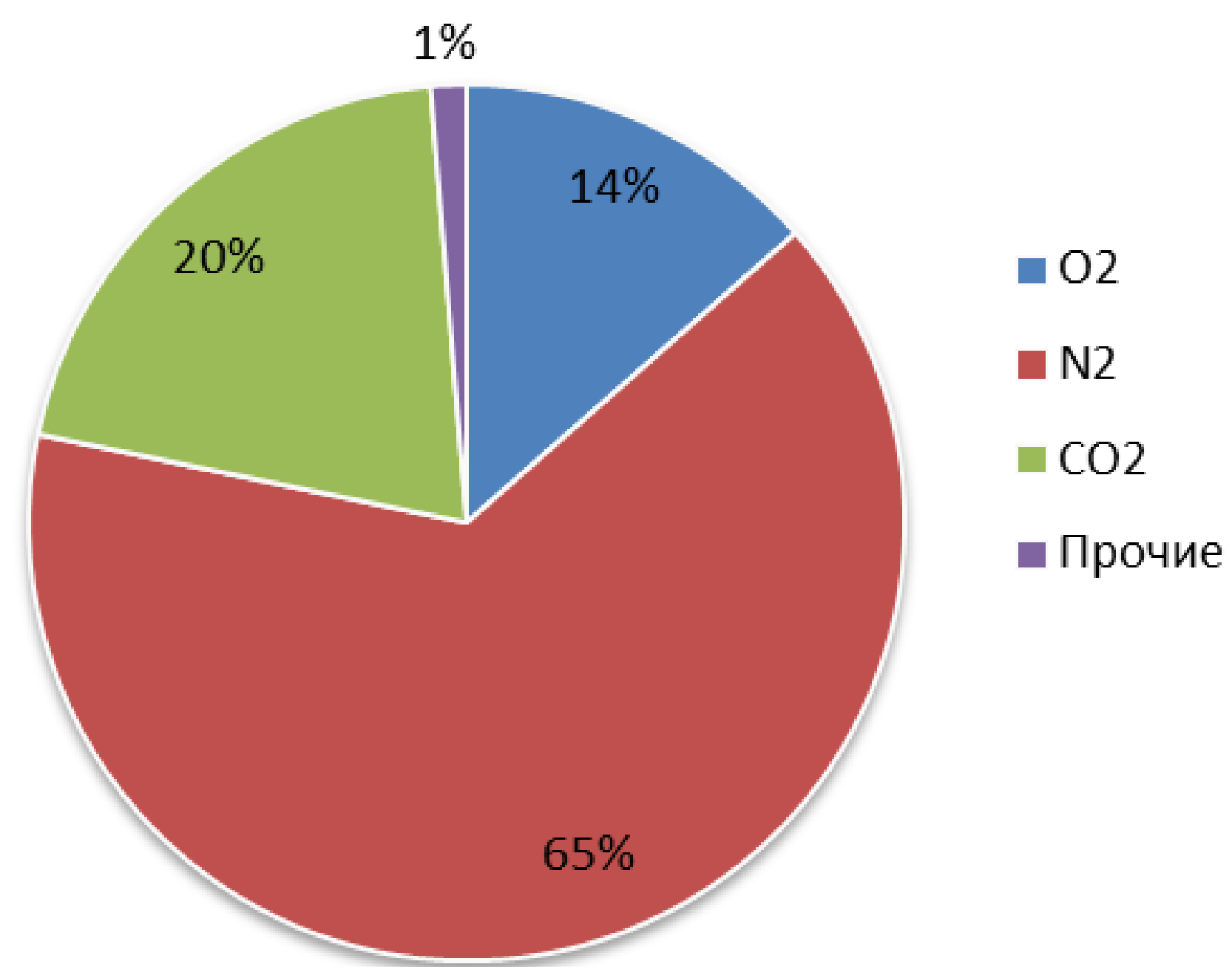
Параметр	Значение
рН	6-9
ХПК, мгО/л	5300-14000
БПК5, мгО/л	380-1200
Полулетальная кратность разбавления для <i>Paramecium caudatum</i>	45-70
Полулетальная кратность разбавления для <i>Artemia salina</i>	64-142



Объем газовой фазы



Анализ состава газовой фазы

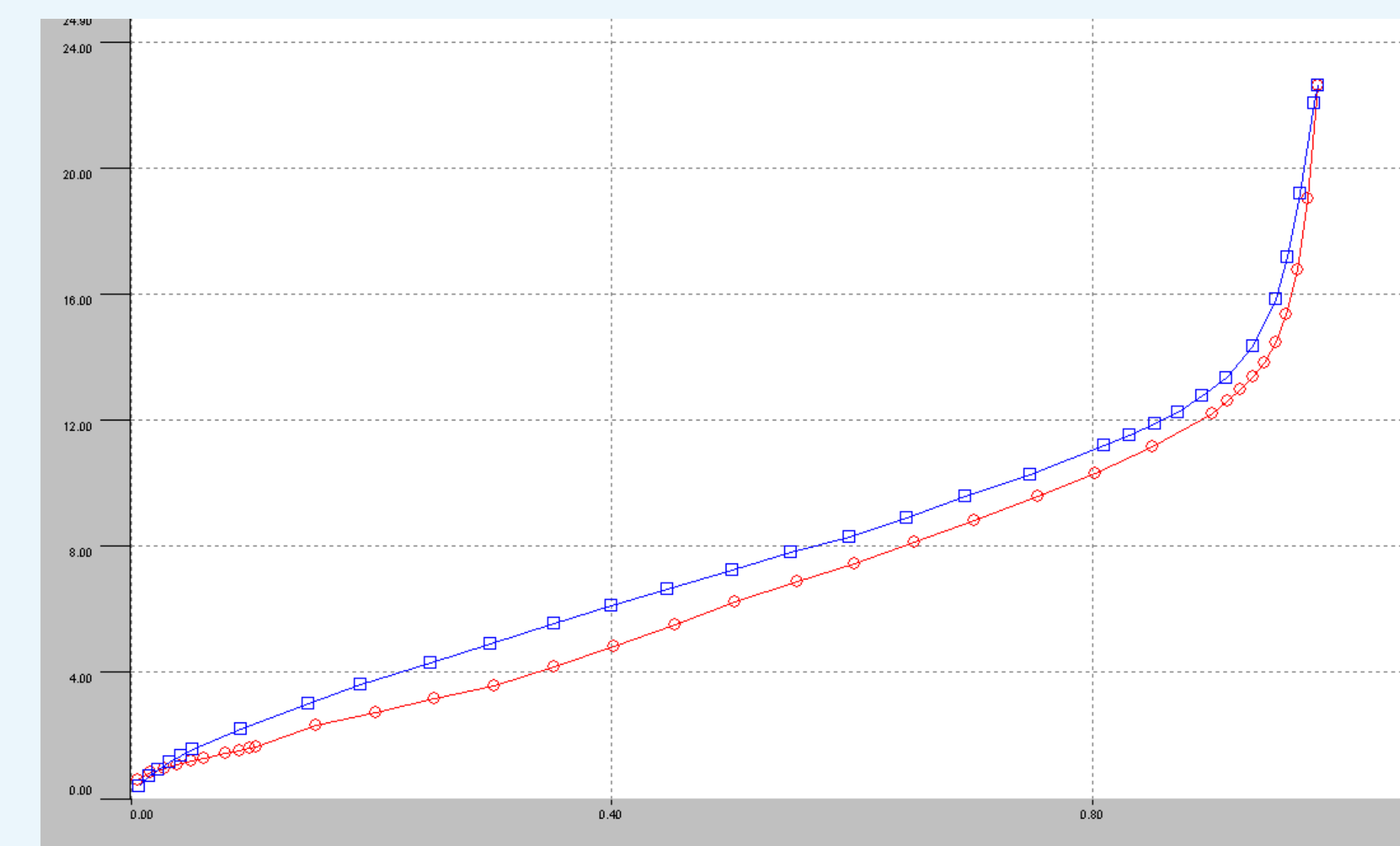


Анализ газовой фазы проводился на газовом хроматографе Кристалл

Анализ сорбционных свойств угольной фазы

Показатель		Ед. изм.	Значение сорбционных свойств
S_{БЭТ}	Удельная площадь поверхности	м ² /г	10,84-40,84
S_{ми}	Площадь поверхности микропор	м ² /г	11,00-44,18
W₀	Предельный объём сорбционного пространства	см ³ /г	0,0341-0,1725
V_{ми}	Объём микропор	см ³ /г	0,0035-0,0157
X_{ми}	Полуширина щели микропор по ДР	Нм	1,344-1,611
V_{ме}	объём мезопор	см ³ /г	0,0534
R_{ме}	Радиус мезопор	Нм	1,817
E	Характеристическая энергия адсорбции	кДж/моль	9,097

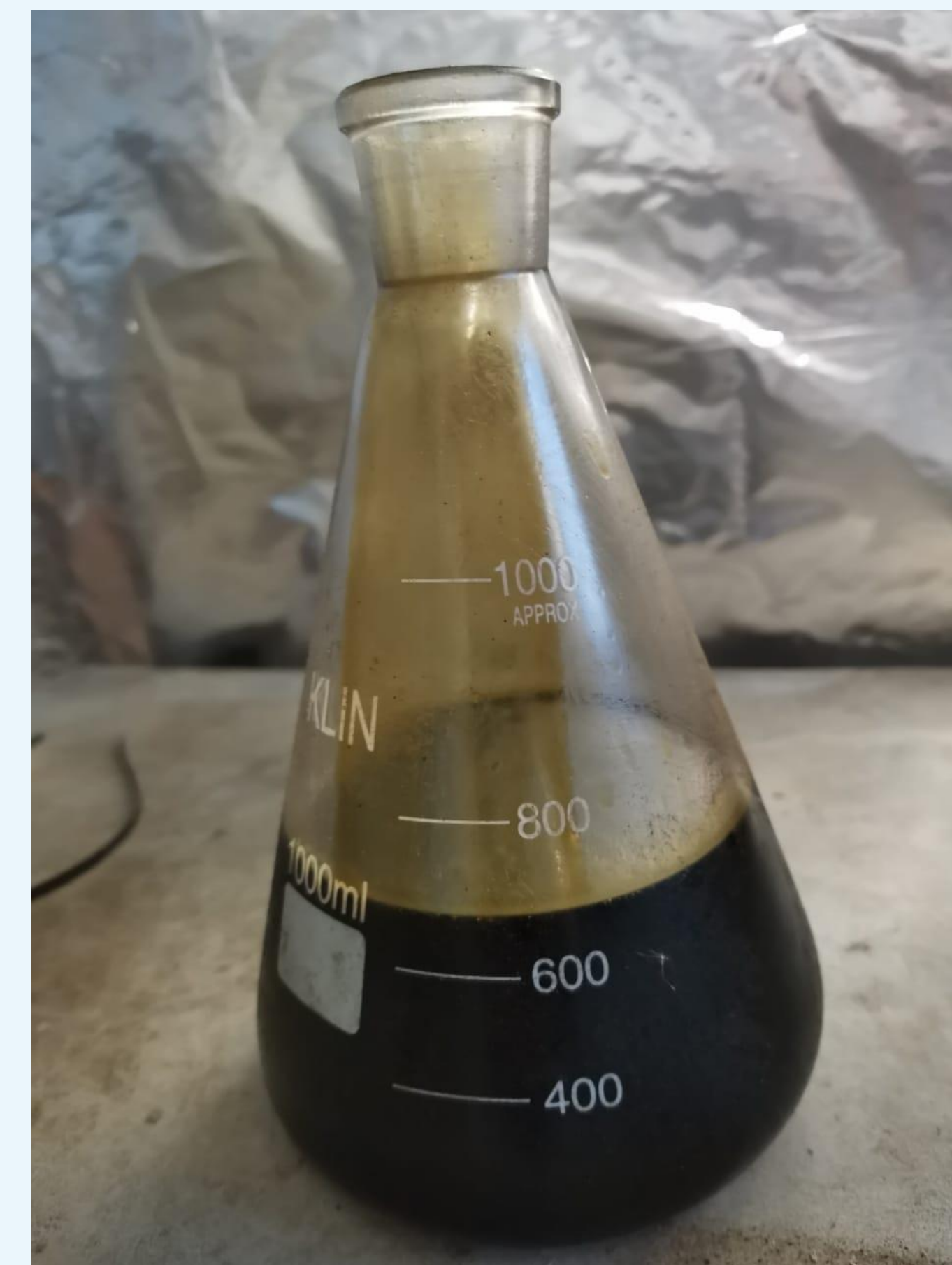
Суммарный объем пор БАУ-А - 1,6 см³/г.



Оценочная себестоимость топлива

На основании предварительной оценки себестоимость получения синтетической нефти (прекурсора топлива) составляет 12-15 тыс. руб. за тонну

Что сравнимо со стоимостью темного печного топлива, реализуемого по цене 13,5 тыс.руб/тонну (<https://lir24.ru/catalog/temnoe-pechnoe-toplivo/temnoe-pechnoe-toplivo-klassa-ekonom/>)



Контакты

- Куликова Юлия Владимировна, к.т.н. научный сотрудник БФУ им И.Канта
- **Электронная почта:** kulikova.pniru@gmail.com
- **Контактный телефон** +7-912-784-9858