

Вестник Евразийской науки / The Eurasian Scientific Journal <https://esj.today>

2023, Том 15, № 5 / 2023, Vol. 15, Iss. 5 <https://esj.today/issue-5-2023.html>

URL статьи: <https://esj.today/PDF/35NZVN523.pdf>

1.6.21. Геоэкология (технические науки)

Ссылка для цитирования этой статьи:

Куликова, Ю. В. Оценка состава и объема газовой фазы, образующейся в процессе гидротермального охижения биомассы и органических отходов / Ю. В. Куликова // Вестник евразийской науки. — 2023. — Т. 15. — № 5. — URL: <https://esj.today/PDF/35NZVN523.pdf>

For citation:

Kulikova Yu.V. Assessment of the composition and volume of the gas phase formed during the hydrothermal liquefaction of biomass and waste. *The Eurasian Scientific Journal*. 2023; 15(5): 35NZVN523. Available at: <https://esj.today/PDF/35NZVN523.pdf>. (In Russ., abstract in Eng.)

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-24-00064, <https://rscf.ru/project/23-24-00064/>

УДК 620.97

Куликова Юлия Владимировна

ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта», Калининград, Россия

Высшая школа живых систем

Старший научный сотрудник

Кандидат технических наук

E-mail: Kulikova.pnipu@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0896-4571>

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=180027

SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=56004876200>

Оценка состава и объема газовой фазы, образующейся в процессе гидротермального охижения биомассы и органических отходов

Аннотация. В настоящий момент одной из перспективных технологий переработки влажной биомассы и органических с получением жидкого топлива является гидротермальное охижение. Гидротермальное охижение — это термохимический процесс, основными целевыми продуктами которого являются жидкие нефтепродукты и биоуголь. В качестве побочных продуктов можно считать загрязненные сточные воды и газовую фазу. В данной статье представлены результаты исследований по оценке объема и состава газовой фазы, образующейся при гидротермальном охижении биомассы макроводорослей, тростника, пищевых отходов, избыточных илов и осадков сточных вод. Показано, что при температуре 240–280°C объем газовой фазы от всех исследованных типов сырья не превышает 9 % (по массе). При ближайшем рассмотрении усреднённого состава газовой фазы можно отметить, что основным из идентифицированных компонентов газовой фазы является углекислый газ (до 54,4 %), азот и азотсодержащие соединения (до 46,7 %), на долю прочих горючих газов приходится не более 1 %. Интересен факт, что при переработке биомассы богатой белками, наблюдается более высокие концентрации азотсодержащих соединений, образующихся в процессе дезаминирования белков. Преобладающим органическими компонентами газовой фазы являются алкены (пропилен и пропадиен), пропан и метан. Суммарная расчётная калорийность газа при переработке пищевых отходов, целлюлозной биомассы не превышает 99 Дж/г, при переработке избыточных илов образуется более калорийная газовая фаза — 514 Дж/г. Но малые объемы образования (до 9 %) и низкая калорийность образующейся

газовой фазы позволяют с уверенностью говорить об отсутствии целесообразности использования получаемой газовой фазы в качестве источника энергии.

Ключевые слова: гидротермальное ожигение; газовая фаза; избыточный активный ил; горючие газы; энергетический потенциал; калорийность; биомасса

Введение

Одной из важнейших проблем современного общества является сокращение выбросов парниковых газов и уменьшение количества используемого ископаемого топлива с целью минимизации климатического воздействия. Одним из направлений снижения углеродного следа от процессов сжигания топлива, в том числе и автотранспорта выступает использование углерод нейтрального биотоплива, произведенного из биомассы и органических отходов. В странах ЕС уже с 2018 года действует директива по возобновляемым источникам энергии¹, предусматривающая к 2030 г. замену не чем менее 3,5 % традиционного топлива альтернативным. В России такие исследования находятся на начальном этапе.

Гидротермальное ожигение биомассы и органических отходов является перспективной технологией переработки различных видов биомассы для получения возобновляемой, углероднейтральной нефти, пригодной для совместной переработки на существующих нефтеперерабатывающих заводах [1].

Гидротермальное ожигение (ГТО) относится к термохимическому процессу, в котором биомасса и органические отходы разлагаются под действием воды, находящейся сверхкритическом состоянии. В таких условиях вода обладает определенными уникальными свойствами. Так, например, вблизи критической точки (т. е. 374°C и 22,1 МПа) константа диссоциации воды резко возрастает, заставляя воду действовать как кислотный или основной катализатор для многочисленных реакций, что дает возможность химического преобразования почти всех типов органических соединений посредством гидролиза и ионных реакций [2]. В сверхкритических условиях радикальные реакции начинают преобладать над ионным механизмом.

Процесс, как правило, протекает при температуре от 250°C до 380°C и давлении от 4 до 25 МПа в водной среде [3–5]. Обычное содержание сухого вещества в вводимой смеси составляет от 5 до 20 % [6], поэтому биомасса может направляться на переработку без предварительной сушки.

Как и при обычном пиролизе, при гидротермальном ожигении могут быть получены три основных продукта: бионефть, твердый остаток и газовая фаза, а также водная фаза с растворимыми продуктами. Жидкая органическая фракция (бионефть) очевидно является среди них наиболее ценным продуктом. В связи с чем, большинство исследований в настоящий момент посвящены поиску путей повышения выхода бионефти [7].

К достоинствам ГТО следует отнести возможность переработки влажного сырья с содержанием влаги до 80 % (например, осадок сточных вод, навоз, водоросли и т. д.) без необходимости сушки или другой предварительной обработки [8].

Исследования по оценке состава и объема получаемой газовой фазы в процессе ГТО достаточно скудные. Целесообразность извлечения газовой фазы и уровень ее ресурсного потенциала в литературе освещены слабо. В связи с чем, основной целью данного исследования

¹ European Parliament and the Council of the European Union, Directive (EU) 2018/ 2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018 on the Promotion of the Use of Energy from Renewable Sources: PE/48/2018/REV/1, 2018.

была оценка влияния условий и используемого сырья на состав газовой фазы, что позволит получить ответ о целесообразности проектирования узла сбора и полезного использования получаемой газовой фазы от ГТО при проектировании системы переработки органических отходов и влажной биомассы.

Методика проведения исследований по оценке состава и объема газовой фазы

Для взвешивания после охлаждения реактора весь объем газовой фазы выпускался в газовый сборник из полиэтилена (рис. 1). Далее пакет взвешивался с точностью до 10 мкг для определения массы газа.



Рисунок 1. Отбор газовой фазы из реактора (составлено автором)

Для физико-химического анализа небольшой объем пробы биогаза отбирался из свободного пространства газового мешка шприцем объемом 10 мл. Для хранения газовых проб использовался флакон с резиновой пробкой, заполненный на две трети подкисленной водой с индикатором. Вода подкислялась серной кислотой до pH не менее 2, чтобы обеспечить минимальный перенос диоксида углерода из газовой фазы в водную. Для контроля сохранения pH на нужном уровне использовался индикатор метиловый оранжевый.

При подготовке флаконов для хранения газовой фазы они заполнялись почти целиком раствором кислоты с индикатором. Закрывались новой резиновой крышкой и алюминиевым колпачком. Для плотного зажатия колпачка на флаконе использовался обжимной инструмент.

Заполнение флаконов проводилось одноразовым шприцем. Для вытеснения избыточного количества подкисленной воды в крышку флакона вставлялась игла. Хранение флаконов производилось в перевернутом виде под гнетом в холодильнике при температуре +2°C (рис. 2).

Анализ газовой фазы проводился на газовом хроматографе Кристал Люкс 400 М (Метахром, Йошкар-Ола, Россия).

Параметры процесса:

- Температура детектора: 170°C.
- Температура колонки: 60°C.
- Температура метанатора: 350°C.

- Расход газа-носителя (гелий): 20 мл/мин.
- Колонка DB-Petro длиной 100 м, диаметр 0,25 мм (производитель: Agilent, США).

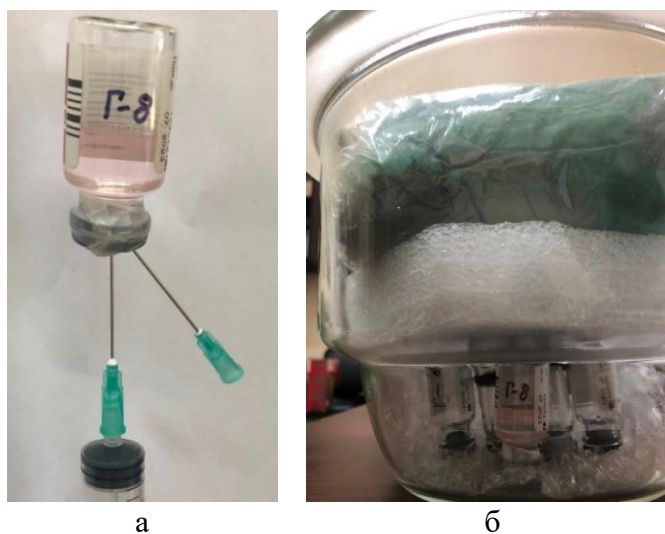


Рисунок 2. Система хранения газовой фазы: а — флакон для хранения газовой фазы, заполненный подкисленным раствором с индикатором; б — емкость для хранения заполненных флаконов с гнетом (составлено автором)

Измерение проводилось в трех повторностях, в качестве конечного значения параметра принималось среднее из трех измерений.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты контроля объёма образования газа представлены на рисунке 3. Анализ результатов показал, что с увеличением температуры с 240 до 280 градусов существенно возрастает количество образующейся газовой фазы. Подобное увеличение выхода газовой фазы при росте температуры связано с увеличением доли деполимеризации органических соединений и активации процессов декарбоксилирования и дезаминирования. Интересен факт, что те виды биомассы, которые обеспечивают более высокий выход биотоплива (это илы и пищевые отходы), также обеспечивают и более высокий выход газовой фазы. В наших предыдущих исследованиях было показано, что средний выход бионефти при переработке водорослей и тростника не превышает 10 % а.с.в., при этом выход нефти при переработке ила и осадков очистных сооружений составлял до 25 %, при переработке пищевых жиросодержащих отходов (флотационная пена цеха производства мясных полуфабрикатов) выход отмечался на уровне 30–40 % а.с.в.

Практически аналогичную картину мы видим и по выходу газовой фазы, когда усредненный выход газовой фазы при переработки целлюлозного сырья составляет 2,45–4,86 %, ила 6,22–7,42 и пищевых отходов 7,56–8,98 % а.с.в.

Но при этом максимальный отмеченный выход газовой фазы не превышает 9 % от массы загруженного сырья. Среднее количество, образующейся газовой фазы при проведении технологических расчётов рекомендовано принять на уровне 70 мг на 1 г сухого вещества биомассы или 7 % по массе.

Типичная хроматограмма газовой фазы представлена на рисунке 4. Сводная таблица, содержащая информацию о составе газовой фазы, отражена в таблице 1.

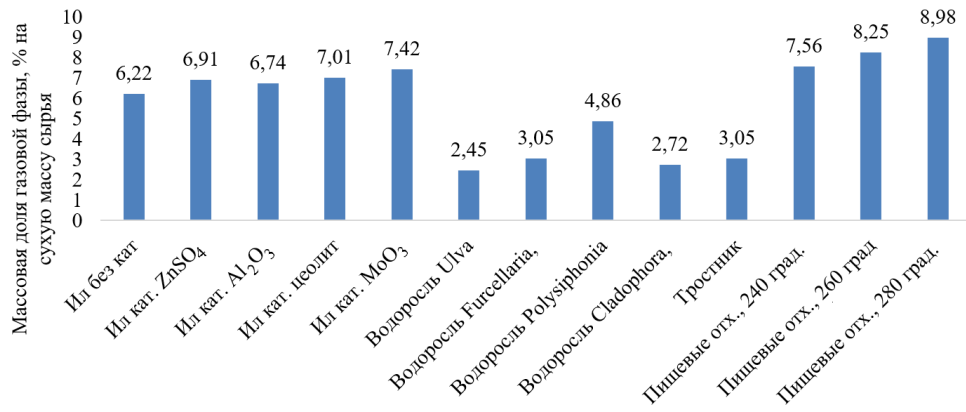


Рисунок 3. Объем образующейся газовой фазы от процесса гидротермального ожижения (составлено автором)

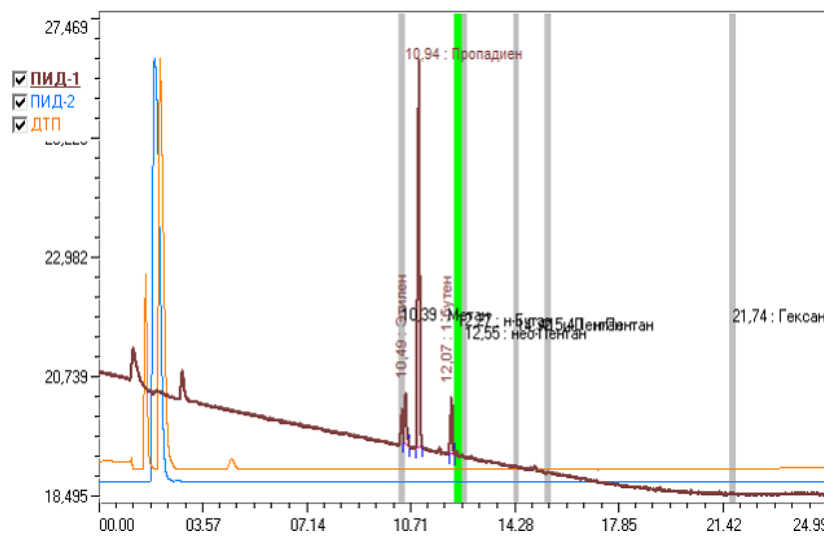


Рисунок 4. Хроматограмма состава газовой фазы ГТО процесса (260°C, 4,6 МПа, 40 минут, доза водорослей 10 г на 100 мл воды) (составлено автором)

При ближайшем рассмотрении усреднённого состава газовой фазы можно отметить, что основным из идентифицированных компонентов газовой фазы является углекислый газ (до 54,4 %), азот и азотсодержащие соединения (до 46,7 %) (рис. 5). Прочие идентифицированные органические компоненты имеют суммарную долю не более 1 %.

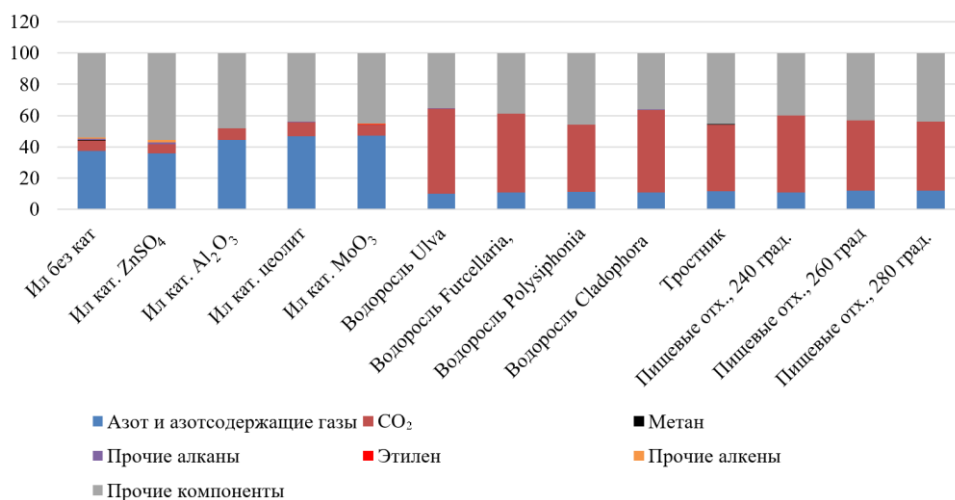


Рисунок 5. Усредненный состав газовой фазы (составлено автором)

Таблица 1

Результаты анализа состава газовой фазы при гидротермальной переработке водорослей

Компоненты пробы	Азот и азот-содержащие газы	CO ₂	Метан	Этан	Этилен	Пропан	Пропилен	Пропадиен	Дивинил	Изомеры бутана	1-Бутен	Изомеры пентана	Гексан
Ил, стандартные*	37,48	6,68	0,103	0,075	0,003	0,395	0,301	0,365	0,0180	0,2565	0,3915	0,0101	0,0005
Ил, катализатор ZnSO ₄ , стандартные	35,83	5,72	0,096	0,080	0,078	0,759	0,579	0,701	0,0062	0,2467	0,3885	0,0096	0,0008
Ил, катализатор Al ₂ O ₃ , стандартные	44,33	7,53	0,005	0,002	0,002	0,009	0,007	0,008	0,0040	0,0034	0,0055	0,0000	нпо
Ил, катализатор Al ₂ O ₃ , стандартные	44,59	9,38	0,002	0,002	0,002	0,007	0,005	0,007	0,0003	0,0025	0,0040	0,0000	нпо
Ил, цеолит, стандарт.	46,67	9,15	0,077	0,032	0,001	0,101	0,077	0,093	0,0059	0,0426	0,0613	0,0048	0,0005
Ил, катализатор MoO ₃ , стандартные	6,97	7,10	0,064	0,061	0,059	0,220	0,168	0,203	0,0043	0,0842	0,1299	0,0110	0,0005
Водоросль Ulva, стандартные	9,93	54,37	0,040	0,012	0,010	0,052	0,040	0,048	0,0023	0,0150	0,0204	0,0024	0,0002
Водоросль Furcellaria, стандартные	10,77	50,36	0,044	0,014	0,008	0,027	0,020	0,025	0,0017	0,0117	0,0154	0,0015	0,0003
Водоросль Polysiphonia, стандарт.	11,25	42,86	0,039	0,011	0,008	0,026	0,020	0,024	0,0027	0,0103	0,0121	0,0012	нпо
Водоросль Cladophora, стандарт.	10,85	52,82	0,030	0,016	0,001	0,063	0,048	0,058	0,0014	0,0087	0,0115	0,0013	0,0003
Биомасса тростника	11,54	42,79	0,007	0,002	0,002	0,004	0,003	0,004	0,0026	0,0022	0,0036	нпо	нпо
Пищевые отходы, 240 град. С, стандартные	10,75	49,30	0,007	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,0020	0,0017	0,0027	нпо	нпо
Пищевые отходы, 260 град. С, стандартные	11,79	44,91	0,007	0,004	0,003	0,012	0,009	0,011	0,0009	0,0068	0,0075	0,0019	нпо
Пищевые отходы, 280 град. С, стандартные	12,07	43,88	0,021	0,010	0,005	0,019	0,014	0,017	0,0014	0,0084	0,0094	0,0016	нпо**

* — стандартные условия: $t = 260^{\circ}\text{C}$, время 20 минут, растворитель вода; ** — нпо ниже предела обнаружения. Составлено автором

При этом мы четко видим, что биомасса, богатая белковыми соединениями обеспечивает более высокий выход азотсодержащих газов, что естественно, так как деструкция белков приводит к отщеплению NH₂ — группы из сотсава аминокислот. Анализ усредненного состава органических примесей газовой фракции от процесса ГТО илов и осадков показал, что преобладающим органическими компонентами газовой фазы являются алкены, на долю котрых приходится более 57 %, при этом преобладают углеводороды с длиной цепочки более 3 (C3 и более), так на долю пропилена и пропадиена приходится в сумме 39 %. Аналогичные результаты были получены Элсерсдорфером при оценке состава газовой фазы от процесса ГТО осадков сточных вод [9].

При переработке же биомассы богатой углеводами мы наблюдаем несколько иную картину в этом случае преобладающими компонентами становятся предельные короткоцепочечные углеводороды (метан, этан и пропан). Данные газы вероятнее всего образуются при деструкции полисахаридов (целлюлозы и ксилозы), которыми богата биомасса растений и водорослей.

При переработке пищевых отходов, богатых липидами мы отмечаем высокое содержание CO₂, пропилена, метана и углеводородов с длинной цепочки C₃, что может быть результатом распада глицерина во время ГТО, как сообщили Булер [10] и Лонг [11] в своих работах.

Для оценки ресурсного потенциала газовой фазы было принято решение прибегнуть к усреднению объемов и состава газовой фазы по единым типам сырья. Допущения, принятые для расчетов, и результаты оценки калорийности представлены в таблице 3. Компоненты, которые не имеют значимой теплотворной способности в расчетах не учитывались.



Рисунок 6. Усредненный состав органических примесей газовой фазы (составлено автором)

Таблица 2

Состав газовой фазы, принятый для расчетов

Сырье	Содержание газов, % мас. (принятое для расчетов)							
	Метан	Этан	Этилен	Пропан	Пропилен	Пропадиен	Бутан	Бутен
Ил и осадки сточных вод	0,0577	0,0420	0,0242	0,2485	0,1896	0,2294	0,1080	0,1635
Макроводоросли	0,0383	0,0134	0,0069	0,0421	0,0321	0,0388	0,0114	0,0149
Биомасса тростника	0,0068	0,0023	0,0021	0,0041	0,0031	0,0038	0,0022	0,0036
Пищевые отходы	0,0119	0,0054	0,0035	0,0108	0,0083	0,0100	0,0064	0,0065
Калорийность принята для расчетов, КДж/г	55,7	52	48	50	50	48,65	45,8	42,212

Составлено автором

Таблица 3

Результаты оценки ресурсного потенциала газовой фазы ГТО

Параметр	Значение для указанного типа сырья			
	ил и осадки сточных вод	водоросли	тростник	пищевые отходы
Объем образования, мг/г	6,86	3,27	3,05	8,26
Суммарная калорийность газовой фазы, Дж/г газа	514,71	99,03	13,97	31,18
Энергетический потенциал газовой фазы, Дж/кг перерабатываемого сырья (а.с.в.)	3 530,90	323,83	42,60	257,59

Составлено автором

На основании представленных расчетов мы можем с уверенностью говорить об отсутствии целесообразности извлечения и утилизации газовой фазы от процессов ГТО. Исключение может составлять газовая фаза от процесса переработки илов и осадков сточных вод. При переработке данных отходов образуется 3,53 КДж/кг сырья, что эквивалентно 78,4 мг природного газа, что несомненно очень мало, но при определенных обстоятельствах может сделать процесс рентабельным.

Заключение

В ходе исследований установлены закономерности формирования газовой фазы в процессе гидротермального, в том числе зависимость объема и состава газовой фазы от используемого исходного сырья и температуры процесса. Установлено, что получаемый газ отличается низкой калорийностью. С учетом низких объемов образования и малой калорийности сделаны выводы об отсутствии технологической целесообразности создания отдельного узла для улавливания и переработки таких газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Savage, P.E., Levine, R.B., Huelsman, C.M. Hydrothermal processing of biomass, in: M. Crocker (Ed.), Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals, RSC Publ, Cambridge, 2010, pp. 192–222.
2. Wądrzyk, M., Grzywacz, P., Janus, R., Michalik, M. (2021). A two-stage processing of cherry pomace via hydrothermal treatment followed by Biochar Gasification. Renewable Energy, 179, 248–261. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.06.130>.
3. Kargbo H., Harris J.S., Phan N.A. Dropin-fuel production from biomass Critical review on technoeconomic feasibility and sustainability Renewable-and-Sustainable-Energy-Reviews (1) Renewable and Sustainable Energy Reviews 135 (2021) 110168 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110168>.
4. Elliott, D.C., Biller, P., Ross, A.B., Schmidt, A.J., Jones, S.B. Hydrothermal liquefaction of biomass: developments from batch to continuous process, Bioresour Technol 178 (2015) 147–156, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.132>.
5. Toor, S.S., Rosendahl, L., Rudolf, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies, Energy 36(5) (2011) 2328–2342, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.013>.

6. Ellersdorfer M. Hydrothermal co-liquefaction of chlorella vulgaris with food processing residues, green waste and sewage sludge. *Biomass and Bioenergy* 142 (2020) 105796 <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105796>.
7. Koley, S., Khadase, M.S., Mathimani, T., Raheman, H., Mallick N. Catalytic and noncatalytic hydrothermal processing of Scenedesmus obliquus biomass for bio-crude production — a sustainable energy perspective. *Energy Convers Manage*, 2018; 163: 111–21. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.052>.
8. Vardon, D.R., Sharma, B.K., Blazina, G.V., Rajagopalan, K., Strathmann, T.J. Thermochemical conversion of raw and defatted algal biomass via hydrothermal liquefaction and slow pyrolysis. *Bioresour Technol* 2012; 109: 178–87.
9. Kulikova, Y.; Krasnovskikh, M.; Sliusar, N.; Orlov, N.; Babich, O. Analysis and Comparison of Bio-Oils Obtained by Hydrothermal Liquefaction of Organic Waste. *Sustainability* 2023, 15, 980. <https://doi.org/10.3390/su15020980>.
10. Bühler, W., Dinjus, E., Ederer, H.J., Kruse, A., Mas, C. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* 22(1) (2002) 37–53, [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(01\)00105-X](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(01)00105-X).
11. Long, Y.-D.; Fang, Z. Hydrothermal conversion of glycerol to chemicals and hydrogen: review and perspective, *Biofuels, Bioprod Bioref* 6(6) (2012) 686–702, <https://doi.org/10.1002/bbb.1345>.

Kulikova Yuliya Vladimirovna

Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia

E-mail: Kulikova.pnipu@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0896-4571>

RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=180027

SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=56004876200>

Assessment of the composition and volume of the gas phase formed during the hydrothermal liquefaction of biomass and waste

Abstract. At the moment, one of the promising technologies for processing of wet biomass and organic waste to produce liquid fuel is hydrothermal liquefaction. Hydrothermal liquefaction is a thermochemical process, the main target products of which are liquid petroleum products and biochar. Contaminated wastewater and the gas phase can be considered as by-products. This article presents the results of studies assessing the volume and composition of the gas phase formed during the hydrothermal liquefaction of biomass of macroalgae, reeds, food waste, excess sludge and sewage sludge. It has been shown that at a temperature of 240–280°C the volume of the gas phase from all studied types of raw materials does not exceed 9 % (by weight). Upon closer examination of the average composition of the gas phase, it can be noted that the main identified components of the gas phase are carbon dioxide (up to 54,4 %), nitrogen and nitrogen-containing compounds (up to 46,7 %), the share of other flammable gases accounts for no more than 1 %. An interesting fact is that when processing biomass rich in proteins, higher concentrations of nitrogen-containing compounds are observed, formed during the deamination of proteins. The predominant organic components of the gas phase are alkenes (propylene and propadiene), propane and methane. The total calculated heating value of gas from food waste and cellulosic biomass processing does not exceed 99 J/g; when processing excess sludge, a more high-calorie gas phase is formed — 514 J/g. Small volumes of gas formation (up to 9 %) and the low calorific value of the resulting gas phase allow us to speak with confidence about the lack of feasibility of using the resulting gas phase as an energy source.

Keywords: hydrothermal liquefaction; gas phase; excess activated sludge; flammable gases; energy potential; calorie content; biomass