

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 034502

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.02.14

(21) Номер заявки
201800579

(22) Дата подачи заявки
2018.11.06

(51) Int. Cl. C01B 3/32 (2006.01)
C02F 11/04 (2006.01)
C10B 53/00 (2006.01)
C10J 3/02 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ БИООТХОДОВ ГРАНУЛИРОВАННОГО БИОТОПЛИВА И
СИНТЕЗ-ГАЗА С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СМОЛ

(43) 2020.02.13

(96) 2018000131 (RU) 2018.11.06

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "ТАМБОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ";
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ПРОДМАШ" (RU)

(56) WO-A1-2015003273
US-A1-2013280792
US-A1-2010270505
RU-C2-2516533
RU-U1-137086

(72) Изобретатель:
Исьемин Рафаил Львович, Михалёв
Александр Валерьевич, Милованов
Олег Юрьевич, Климов Дмитрий
Владимирович, Кузьмин Сергей
Николаевич, Коняхин Валентин
Васильевич, Кох-Татаренко Вадим
Станиславович, Ларина Ольга
Михайловна, Зайченко Виктор
Михайлович (RU)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(57) Изобретение относится к области коммунального хозяйства, сельскохозяйственного производства и энергетики, в частности к способу получения из биомассы, включая такие виды биоотходов, как твердые бытовые отходы, навоз, помет, древесные отходы, лузга подсолнечника, проса, риса и т.п., гранулированного биотоплива и синтез-газа с низким содержанием смол.

B1

034502

034502

B1

Область техники

Данное изобретение относится к области коммунального хозяйства, сельскохозяйственного производства и энергетики, в частности к способу получения из биомассы, включая такие виды биоотходов, как твердые бытовые отходы, навоз, помет, древесные отходы, лузга подсолнечника, проса, риса и т.п., гранулированного биотоплива и синтез-газа с низким содержанием смол.

Уровень техники

Биоотходы подвергаются термохимической обработке, которая заключается в предварительной сушке и низкотемпературном пиролизе биомассы, т.е. в нагреве биомассы до температуры 150-300°C в реакторе в газовой среде с низким содержанием кислорода.

При низкотемпературном пиролизе биомассы из нее удаляются негорючие компоненты: влага и, в значительной степени, кислород. Потери водорода при этом оказываются незначительными, благодаря чему повышается теплота сгорания термообработанной биомассы.

При низкотемпературном пиролизе из биомассы начинают выделяться смолы, которые заполняют поры в биомассе, а при ее охлаждении застывают, придавая биомассе гидрофобные свойства.

Кроме того, в биомассе погибают патогенные бактерии, а гидрофобные свойства биомассы препятствуют адсорбции атмосферной влаги и повторному размножению бактерий.

Прессование биомассы происходит в пресс-грануляторах, в которых биомасса проталкивается с помощью роллеров через фильеры определенного диаметра и длины, обеспечивающие необходимое ее сжатие.

Процессы сушки, прессования, низкотемпературного пиролиза требуют больших затрат тепловой и электрической энергии. Например, только для прессования биомассы требуется порядка 200 кВт электрической энергии на 1 т получаемых гранул.

С другой стороны, в процессе сушки и низкотемпературного пиролиза биомассы образуются вторичные источники тепловой энергии, использование которых может существенно повысить энергоэффективность процесса.

Также в процессе низкотемпературного пиролиза образуется не только твердый продукт, который не содержит патогенной микрофлоры, обладает более высокой теплотой сгорания и гидрофобностью, но и жидкие и газообразные продукты, которые содержат некоторое количество горючих веществ и которые могут быть соответствующим образом переработаны в синтез-газ.

Синтез-газ, в свою очередь, может быть использован как сырье для производства синтетического топлива, электрической и тепловой энергии.

Однако полученный таким образом синтез-газ должен быть очищен от твердых частиц и смол, концентрация которых должна быть снижена до 100 мг/м³. Очистка синтез-газа от твердых продуктов и, главным образом, от смол необходима потому, что смолы начинают конденсироваться при температуре ниже 200°C, что приводит к быстрому росту твердых отложений на всех необогреваемых поверхностях оборудования, что в значительной степени усложняет эксплуатацию оборудования для производства биотоплива и синтез-газа, а также оборудования для хранения и транспортировки синтез-газа и оборудования для его дальнейшей переработки.

Также очевидно, что синтез-газ, содержащий значительное количество твердых частиц и смол, невозможно сжигать в двигателях внутреннего сгорания по причине быстрого износа цилиндров и поршневой группы этих двигателей.

В патенте RU 2516533 C10J3/66, C10J3/48, C01B3/02 раскрыт способ и устройство для получения синтез-газа с низким содержанием смол.

Способ предусматривает последовательную термохимическую обработку биомассы в реакторах с кипящим слоем, установленных друг за другом по ходу выделяющихся при термохимической обработке газов.

При этом в первом реакторе происходит аллометрический процесс пиролиза в среде водяного пара при температуре 600-700°C, причем в реактор подводится дополнительная тепловая энергия с помощью электронагревателей.

Во втором реакторе происходит процесс пиролиза при температуре 800-1000°C (предпочтительно 850-950°C), причем слой состоит из частиц кокса, вынесенных из первого реактора, которые поддерживаются в псевдооживленном состоянии газообразными продуктами пиролиза, полученными в первом реакторе, а тепло в слой подается с помощью электронагревателей.

Недостатками способа и устройства являются

низкая степень конверсии смол и газообразных продуктов в синтез-газ во втором реакторе, в котором происходит процесс пиролиза при температуре 800-1000°C (предпочтительно 850-950°C), т.к. общеизвестно, что работа химических реакторов с кипящим слоем характеризуется проскоком газовой фазы через реактор до завершения полного превращения;

низкая энергоэффективность, выражающаяся в необходимости ввода тепловой энергии во второй по ходу газов, выделяющихся при термохимической обработке биомассы, реактор для пиролиза;

низкая энергоэффективность, выражающаяся в необходимости затрат тепловой энергии на разложение водяного пара, попадающего во второй реактор для пиролиза вместе с газообразными продуктами

пиролиза, полученными в первом реакторе;

низкая надежность работы второго по ходу газов реактора для пиролиза, т.к. поддержание слоя частиц кокса в псевдооживленном состоянии зависит от расхода газообразных продуктов пиролиза, полученных в первом реакторе, тогда как это количество может меняться при переходе от обработки одного вида биомассы на другой.

Технической задачей изобретения являются

повышение эффективности переработки газообразных продуктов пиролиза в синтез-газ;

повышение энергоэффективности процесса;

повышение надежности работы установки, реализующей предлагаемый процесс.

Описание изобретения

Указанная цель достигается тем, что способ получения из биоотходов гранулированного биотоплива и синтез-газа с низким содержанием смол заключается в термохимической обработке биомассы методом низкотемпературного пиролиза в реакторе с кипящим слоем, переводимым в псевдооживленное состояние водяным паром с последующей термохимической обработкой полученных газообразных продуктов, где целью является повышение эффективности переработки газообразных продуктов низкотемпературного пиролиза в синтез-газ, повышение энергоэффективности процесса и надежности работы установки, реализующей процесс,

после обработки методом низкотемпературного пиролиза полученный твердый продукт отделяют от газопарового потока известным способом, например, в циклоне или фильтре и отправляют на гранулирование,

очищенный от основной массы твердых частиц газопаровой поток подвергается охлаждению и конденсации,

полученный конденсат, содержащий органические частицы, направляется в метатенк для анаэробного сбраживания с целью получения метана,

полученный метан, подвергнутый осушке и очистке известными способами, сжигается как топливо в двигателе внутреннего сгорания электрогенерирующей установки, полностью или частично снабжающей электроэнергией комплекс оборудования,

отходящие газы от двигателя внутреннего сгорания электрогенерирующей установки вместе с неконденсируемыми газообразными продуктами низкотемпературного пиролиза с температурой не ниже 250-300°C подают в реактор для пиролиза сверху в плотный слой гранул биоугля, полученного в результате пиролиза части гранулированного твердого продукта низкотемпературного пиролиза,

температура в слое биоугля поддерживается не ниже 800 и не выше 1000°C.

На фиг. 1 изображена схема комплекса оборудования, реализующего способ получения из биоотходов гранулированного биотоплива и синтез-газа с низким содержанием смол.

Комплекс состоит из котла для производства водяного пара 1, пароперегревателя 2, реактора для низкотемпературного пиролиза биомассы 3, циклона 4 для отделения подвергнутой низкотемпературному пиролизу биомассы от газопарового потока, устройства для охлаждения перегретого водяного пара 5, метатенка 6, оборудования для гранулирования биомассы 7, электрогенерирующей установки 8 с двигателем внутреннего сгорания, реактора для пиролиза биомассы и конверсии газообразных продуктов низкотемпературного пиролиза в синтез-газ 9.

Предлагаемый способ реализуется на описанном комплексе оборудования следующим образом.

В котле 1 за счет сжигания исходной биомассы или другого вида топлива генерируется водяной пар, который перегревается в пароперегревателе 2 до температуры 250-300°C.

Пароперегреватель 2 имеет традиционную конструкцию, например выполнен в виде змеевикового теплообменника, установленного в топке котла 1.

После пароперегревателя 2 перегретый пар с температурой 300°C поступает в реактор 3 для низкотемпературного пиролиза биомассы.

Реактор 3 (фиг. 2) представляет собой аппарат 1 с кипящим слоем инертного материала 2, например кварцевого песка, опирающегося на решетку 3 для распределения вводимого в кипящий слой перегретого водяного пара. Реактор снабжен узлом ввода перегретого пара 4 под решетку 3, узлом вывода 5 газопаровой смеси, размещенного в верхней части аппарата 1, узлом 6 для подачи исходной биомассы на обработку, имеющего известную конструкцию, например, в виде шнека.

В реакторе 3 происходит процесс сушки и низкотемпературного пиролиза биомассы, то есть пиролиза при температуре 250-300°C, в результате которого, как показывают эксперименты с таким видом биоотходов, как куриный помет с подстилкой, содержание углерода может быть увеличено в 1,16 раз, а содержание кислорода снижено в 2,8 раза. При этом низшая теплота сгорания полученного топлива может быть увеличена в 1,13 раза до 18,8 МДж/кг.

Так же, как показывают результаты экспериментов, при низкотемпературном пиролизе происходит полное обеззараживание биомассы и биогранулы приобретают гидрофобные свойства, что препятствует повторному заражению биомассы.

Кроме твердого продукта при низкотемпературном пиролизе образуются газообразные продукты, которые подразделяются на конденсируемые и неконденсируемые.

К конденсируемым продуктам относятся пары воды, выделившиеся из биомассы, смолы, некоторые органические кислоты и другие органические продукты, которые конденсируются при температуре ниже 200°C. К неконденсируемым газам относится диоксид углерода, оксид углерода, водород, метан и другие газы.

В результате сушки и низкотемпературного пиролиза в реакторе 3 (фиг. 1) исходная биомасса теряет, как показывают эксперименты с пометом с подстилкой, до 50% начального веса.

Поэтому термообработанные частицы биомассы уносятся из реактора 3 (фиг. 1) вместе с газопаровым потоком в циклон 4 (фиг. 1), где происходит отделение твердых частиц (термообработанной биомассы) от газопарового потока.

Далее газопаровой поток подвергается охлаждению до температуры конденсации водяного пара в устройстве для охлаждения 5 (фиг. 1), которое представляет собой традиционную конструкцию, например воздушный конденсатор, кожухотрубный теплообменник "пар-вода".

Полученный конденсат содержит, как показывают эксперименты, порядка 3-4% органических веществ (частицы биомассы, смолы), наличие которых, как следует из литературных данных, позволяют получить биогаз (метан) методом анаэробного сбраживания. Для этих целей конденсат направляется в метатенк 6 (фиг. 1), где происходит процесс производства метана методом анаэробного сбраживания.

Подвергнутая сушке и низкотемпературному пиролизу обеззараженная биомасса направляется в комплекс для гранулирования биомассы 7 (фиг. 1). Это комплекс традиционной конструкции, состоящий из дробилки биомассы, бункера-накопителя измельченной биомассы, пресс-гранулятора биомассы, устройства для охлаждения измельченной биомассы.

Полученный в результате анаэробного сбраживания конденсата, содержащего органические частицы, метан, после обработки известными методами (осушка, удаление механических примесей) используется как топливо для двигателя внутреннего сгорания электрогенерирующей установки 8 (фиг. 1). Произведенная установкой 8 электроэнергия используется для полного или частичного снабжения электроэнергией всего комплекса оборудования, используемого для осуществления способа.

Установка 8 (фиг. 1) также производит тепловую энергию, содержащуюся в отходящих газах двигателя внутреннего сгорания установки 8 (фиг. 1).

Полученная гранулированная термически обработанная биомасса с более высокой теплотой сгорания, обладающая гидрофобными свойствами и не содержащая патогенной микрофлоры, разделяется на два потока: большая часть этой биомассы как биотопливо отправляется потребителю, а меньшая часть направляется в реактор 9 (фиг. 1) для пиролиза биомассы и конверсии газообразных неконденсируемых продуктов низкотемпературного пиролиза в синтез-газ, содержащий минимальное количество смол.

Реактор 9 (фиг. 3) представляет собой аппарат 1 для пиролиза известной конструкции с плотным движущимся сверху вниз слоем гранул 2, опирающегося на решетку 3. Реактор снабжен узлом 4 для загрузки гранулированного твердого продукта низкотемпературного пиролиза, расположенным в верхней части аппарата 1, и узлом выгрузки золы 5, расположенным в нижней части аппарата 1, а также узлом ввода 6 смеси отходящих газов двигателя внутреннего сгорания установки 8 (фиг. 1) и неконденсируемых газообразных продуктов низкотемпературного пиролиза, расположенным в верхней части аппарата 1, и узлом 7 для вывода полученного синтез-газа, расположенным в нижней части аппарата 1.

В реакторе 9 происходят следующие процессы.

Как известно, основными компонентами биомассы являются целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин. При нагреве биомассы происходит деструкция этих компонентов: при температуре 180-300°C наблюдается деструкция гемицеллюлозы, в интервале температур 270-370°C - деструкция целлюлозы, в интервале температур 200-540°C наблюдается деструкция лигнина. При этом деструкция гемицеллюлозы и лигнина является экзотермическим процессом, тогда как процесс деструкции целлюлозы до 450°C является эндотермическим процессом, а при более высокой температуре - экзотермическим процессом. При этом свободная теплота экзотермических реакций достигает 1000-1150 кДж/кг. Как следует из литературных источников, этого теплового эффекта оказывается достаточным, чтобы нагретая до температуры 240-250°C сухая биомасса, в отсутствие потерь тепла, саморазогревалась до 800°C и выше.

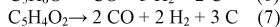
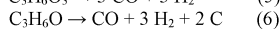
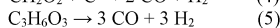
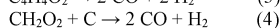
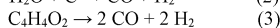
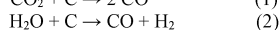
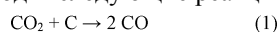
Саморазогрев биомассы, как показывают эксперименты, наблюдается в плотном слое практически сухих (влажность менее 8%) гранулированного твердого продукта низкотемпературного пиролиза, нагретого до температуры 240-250°C.

Такой нагрев происходит при подаче в верхнюю часть слоя гранулированного твердого продукта низкотемпературного пиролиза 2 (фиг. 3) смеси отходящих газов двигателя внутреннего сгорания, имеющих температуру 550-650°C, и неконденсирующихся газообразных продуктов низкотемпературного пиролиза, имеющих температуру 250-300°C.

Затем, по мере продвижения газового потока сверху вниз, происходит саморазогрев всего слоя гранулированного твердого продукта низкотемпературного пиролиза, находящегося в реакторе 9, до температуры 800-1000°C и выше.

В этом диапазоне температур происходит процесс пиролиза гранулированного твердого продукта низкотемпературного пиролиза, находящегося в реакторе 9, в результате которого этот продукт превращается в биоуголь.

При взаимодействии с горячим биоуглем неконденсирующихся газообразных продуктов низкотемпературного пиролиза биомассы происходят следующие реакции:



Степень гетерогенного разложения газообразных продуктов зависит как от температуры в зоне их контакта с биоуглем, так и от времени пребывания летучих в этой зоне.

Экспериментально доказано, что при температуре в слое биоугля 1000°C и времени контакта биоугля с газообразными продуктами порядка 4 с происходит практически полное преобразование газообразных продуктов в синтез-газ.

Реакционная способность биоугля при такой температуре настолько высока, что практически весь объем CO_2 был преобразован в CO .

При более низкой температуре увеличение коэффициента преобразования может быть достигнуто путем увеличения толщины слоя биоугля и увеличения времени пребывания газообразных продуктов в слое биоугля.

В табл. 1 приведен состав и теплота сгорания синтез-газа, полученного из двух видов биомассы (древесина и торф), прошедшего низкотемпературный пиролиз и термообработку в слое горячего биоугля.

Таблица 1

Режим, материал	Состав синтез -газа, % (объемные)			Теплота сгорания МДж/м ³
	H	CO	CH ₄	
Температура биоугля 850 °C				
Древесина	39	28	10	11,3
Торф	40	27	8	10,6
Температура биоугля 950 °C				
Древесина	47	41	1	10,6
Торф	43	40	2	10,4
Температура биоугля 1000 °C				
Древесина	46	46	0,4	10,9
Торф	49	41	0,1	10,8

Как следует из табл. 1, в плотном слое горячего биоугля происходит глубокая переработка газообразных продуктов низкотемпературного пиролиза биомассы и может быть получен синтез-газ, на 90% и более состоящий из смеси окиси углерода и водорода. Этот синтез-газ может быть использован для производства синтетического жидкого топлива или, например, он может быть использован как топливо для котла 1 (фиг. 1) в описанном комплексе оборудования.

Плотный слой горячего биоугля исключает проскок газообразных продуктов низкотемпературного пиролиза без термообработки. Кроме того, применение гранулированных частиц биоугля снижает содержание твердых частиц в полученном синтез-газе, что упрощает его дальнейшее использование, т.к. требует меньших затрат на очистку от механических примесей.

Эксперименты показывают, что из-за саморазогрева биомассы в реакторе 9 затраты тепловой энергии на процесс пиролиза биомассы в этом реакторе и поддержания температуры биоугля в реакторе 9 (фиг. 1) на заданном уровне сокращаются примерно в 5 раз в сравнении с затратами тепловой энергии, которые имели бы место на эти процессы без учета саморазогрева.

Поддержание температуры биоугля в реакторе 9 происходит за счет непрерывно проходящего процесса саморазогрева и пиролиза вновь поступающего в реактор 9 (фиг. 1) гранулированного твердого продукта низкотемпературного пиролиза. Этот вновь поступающий в реактор 9 твердый гранулированный продукт низкотемпературного пиролиза компенсирует убыль биоугля в реакторе 9 (фиг. 1), срабатываемого в результате протекания реакций (1)-(7).

Зола из реактора 9 (фиг. 1) выгружается через узел выгрузки золы 5 (фиг. 3).

Таким образом, предлагаемый способ получения из биомассы гранулированного биотоплива или удобрения с улучшенными характеристиками и не содержащего патогенной микрофлоры и реализующий этот способ комплекс оборудования обеспечивают

повышение эффективности переработки газообразных продуктов низкотемпературного пиролиза в синтез-газ за счет исключения проскока газообразного продукта низкотемпературного пиролиза через

слой биоугля без обработки. Эффективность процесса переработки газообразных продуктов низкотемпературного пиролиза в синтез-газ обуславливается также тем, что благодаря использованию для процесса низкотемпературного пиролиза перегретого водяного пара с последующей его конденсацией, полученные газообразные продукты низкотемпературного пиролиза не содержат балласта в виде азота или его окислов;

повышение энергоэффективности процесса за счет использования тепловой энергии экзотермического эффекта, наблюдаемого при пиролизе биомассы, а также за счет выработки биогаза из конденсата перегретого водного пара и использования этого биогаза в качестве топлива двигателя внутреннего сгорания электрогенерирующей установки, полностью или частичной возмещающей потребности всего комплекса оборудования в электроэнергии;

повышение надежности работы установки, реализующей предлагаемый процесс, поскольку стабильная работа реактора для пиролиза и переработки газообразных неконденсируемых продуктов низкотемпературного пиролиза в синтез-газ не зависит от производительности реактора для низкотемпературного пиролиза по неконденсируемым газообразным продуктам.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения синтез-газа с низким содержанием смол из биомассы, включающий:

а) термохимическую обработку биомассы методом низкотемпературного пиролиза при температуре 250-300°C в реакторе с кипящим слоем, переводимым в псевдооживленное состояние водяным паром, с получением твердого продукта и газопаровой смеси;

б) отделение твердого продукта от газопаровой смеси и его гранулирование;

в) подачу части гранулированного твердого продукта в реактор для пиролиза с проведением пиролиза и образованием биоугля;

г) охлаждение и конденсацию отделенной газопаровой смеси с получением конденсированного продукта и неконденсируемого газообразного продукта;

д) направление полученного конденсированного продукта, содержащего органические частицы, в метатенк для анаэробного сбраживания с получением метана;

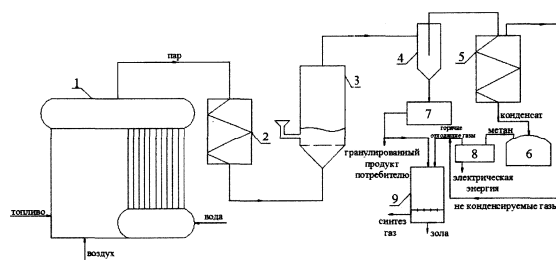
е) сжигание полученного метана в качестве топлива в двигателе внутреннего сгорания электрогенерирующей установки с выработкой электроэнергии, полностью или частично снабжающей оборудование для осуществления способа;

ж) подачу отходящих газов от двигателя внутреннего сгорания электрогенерирующей установки вместе с неконденсируемыми газообразными продуктами при температуре 250-300°C в упомянутый реактор для пиролиза сверху в слой биоугля, полученного на стадии в), с образованием синтез-газа.

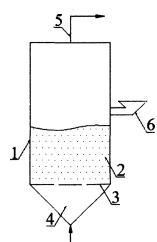
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что отходящие газы от двигателя внутреннего сгорания электрогенерирующей установки вместе с неконденсируемыми газообразными продуктами низкотемпературного пиролиза подают в реактор для пиролиза с температурой не ниже 250-300°C и не выше 650°C.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что температуру биоугля поддерживают не ниже 800 и не выше 1000°C.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что отделение твердого продукта от газопаровой смеси осуществляют с помощью циклона или фильтра.

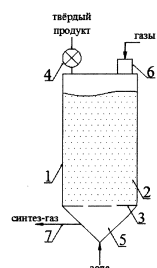


Фиг. 1



перегретый
пар

Фиг. 2



Фиг. 3

