

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 662.63

***В.Н. Пиялкин, С.Е. Грязнов, Е.А. Цыганов, А.В. Чалова,
О.М. Соколов, Н.И. Богданович***

Соколов Олег Михайлович родился в 1936 г., окончил в 1960 г. Ленинградский технологический институт ЦБП, доктор химических наук, профессор, ректор, заведующий кафедрой биотехнологии Архангельского государственного технического университета, академик Международной академии наук, РИА, РАЕН, Академии проблем качества РФ, чл.-кор. МИА. Имеет более 170 печатных трудов в области исследования процессов сульфатной варки, изучения свойств и применения технических лигнинов.



Богданович Николай Иванович родился в 1943 г., окончил в 1969 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой лесохимических производств Архангельского государственного технического университета. Имеет более 210 печатных трудов в области изучения пиролиза древесины и отходов ее химической и механической переработки с получением адсорбентов для очистки сточных вод и газовых выбросов, а также адсорбционных методов очистки сточных вод и переработки осадков.



ТЕХНИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОГО ТОПЛИВА ИЗ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

На основании анализа имеющихся литературных данных о скоростном пиролизе, газификации и термохимической конверсии древесного сырья делается вывод об экономической целесообразности производства на их основе качественных жидких топлив.

пиролиз, газификация, конверсия термохимическая, топлива жидкие синтетические.

Квалифицированное использование отходов древесного сырья от лесозаготовок, лесопиления и деревообработки является одной из наиболее серьезных и пока не решенных проблем лесного комплекса. Так, фактически даже не налажен учет корней и корневой древесины, сучьев, вершинника,

коры, хвои, листьев и пр. [4]. В целом можно считать, что отходы составляют до 65 % от массы заготавливаемой древесины. Например, при лесозаготовках возможные объемы переработки такого сырья составляют не менее $30 \cdot 10^6$ пл. м³, а с учетом неиспользуемой и неучитываемой растительной биомассы дерева количество его фактически удваивается [20].

Теплотворная способность древесины как топлива определяется элементным составом и практически не зависит от породы, так как содержание углерода С колеблется от 48,8 до 50,7 %, а водорода Н – от 6,00 до 6,25 %. Соответственно высшая теплотворная способность органической массы древесного сырья находится в пределах 18,64 ... 19,86 МДж/ кг. Древесину и древесные отходы трудно отнести к типу качественных топлив промышленного назначения ввиду высокой естественной влажности и относительно низкой энергоемкости. Мнения исследователей о целесообразности непосредственного использования древесины в качестве энергетического топлива противоречивы. Так, некоторые ученые отмечают низкую удельную объемную теплотворную способность, невозможность организации грамотного ее сжигания с минимальным α и резким увеличением содержания механического уноса и NO_x в выбросах в атмосферу [52]. В свою очередь шведские исследователи пропагандируют экономически целесообразное теплоснабжение небольших поселков за счет сжигания так называемой топливной щепы из любых отходов древесного сырья [6]. Ими разработан, проверен и предложен полный комплекс оборудования для сбора, рубки, транспортировки и хранения такого топлива. Установлено, что его себестоимость в радиусе 200 км не превышает 4,18 долларов США за 1 пл. м³.

Одно из перспективных направлений многотоннажной утилизации древесных отходов – производство на их основе обгазированного жидкого топлива термохимическими методами. Возрастающий интерес к этой области исследований обусловлен тем, что растительная биомасса является возобновляемым источником, а в регионах с большими запасами такого сырья, особенно в отдаленных районах, использование «жидкой древесины» вместо нефтяного топлива может быть экономически целесообразным уже и в настоящее время [24].

Из термохимических способов в первую очередь следует отметить методы скоростного пиролиза, газификации и интенсивно прорабатываемое направление – термохимическая конверсия [17, 26, 41]. В США ежегодно выделяется 25 млн долларов из федерального бюджета на поиск эффективных путей энергетического использования древесных отходов, причем прямое ожигание древесины в искусственную нефть считается наиболее перспективным [7]. Данное решение основано на положительных результатах промышленной проверки различных вариантов технологий термического ожигания ископаемых углей. Предполагается, что в ближайшие годы последние реально могут обеспечить производство жидких топлив в объеме 20 ... 40 млн т/год. По оценке Department of Energy производство топлива из биомассы может составить до 20 % от их общего производства в США.

Альтернативно искусственной нефти успешно развивается промышленное производство качественного моторного топлива типа высокооктанового бензина на основе генераторных и пиролизных синтез-газов по ФТ-технологии [8]. По мнению академика Я.М. Паушкина [9], возможно получение жидких моторных топлив из растительной биомассы через генераторный синтез-газ на передвижных малогабаритных технологических установках. Экономическая целесообразность создания таких модулей должна быть доказана подробным технико-экономическим обоснованием.

Рассмотрим технические и экономические аспекты методов термохимической переработки древесной биомассы с учетом характеристик процессов, оборудования, выхода и качества получаемых продуктов.

Методы скоростного пиролиза

Основными преимуществами данного направления являются простота аппаратного оформления и проведение процесса при атмосферном давлении. Из продуктов пиролиза к жидкому топливу в данном случае относится пирогенная смола с теплотворной способностью 25 ... 27 МДж/кг и плотностью 1120 ... 1180 кг/м³.

Ниже представлены различные модификации высокоскоростного пиролиза.

Методы низкотемпературного пиролиза по традиционной технологии позволяют получить выход смол всего 10 ... 12 % от абс. сухой древесины. Поэтому усилия исследователей направлены на изучение механизма разложения и разработку технологии с максимальным выходом «топливной смолы» при варьировании температуры и давления, времени пребывания парогазов и сырья в реакционной зоне, использовании восстановительной среды и катализаторов [51]. Скотт [46] сообщил о разработке непрерывного низкотемпературного скоростного пиролиза древесины лиственных пород в псевдооживленном слое для получения жидкого топлива и угля. Условия пиролиза: температура 425 ... 650 °С, атмосферное давление, размер частиц древесины 0,1 ... 0,25 мм, продолжительность контакта 0,4 ... 1,0 с. Выход жидких продуктов при оптимальной температуре 500 °С достигает 65 %, смолы – до 56 %. Проведенный авторами экономический анализ процесса показал, что при использовании жидких продуктов пиролиза в качестве топлива их стоимость будет сопоставима с нефтяным топливом. Основная часть затрат приходится на сырье, его сушку и измельчение.

Следует отметить технологические разработки по увеличению выхода пирогенной смолы в процессе пиролиза древесного сырья при температуре более 350 °С под вакуумом [14] с целью получить жидкое топливо и химическое сырье на основе древесной смолы. При остаточном давлении $1,3 \cdot 10^3$ Па выход масел составил до 33,63 % от абс. сухой древесины. Разрабатывается технология такого пиролиза, где газы и уголь сжигаются, а полученное тепло используется для сушки сырья и осуществления процесса.

Методы окислительного пиролиза [1, 28] основаны на подводе тепла для пиролиза за счет сжигания собственных парогазов разложе-

ния древесины непосредственно в слое, так как реакции окисления в газовой фазе протекают значительно быстрее, чем гетерогенный процесс окисления угля. Фирма «Georgio Tech» разработала установку окислительного пиролиза древесных отходов с получением жидкого топлива (пирогенной смолы), выход которой в 1,5–2,0 раза выше относительно обычных методов. В этом же направлении проведены работы по скоростному пиролизу в формованном слое. Следует подчеркнуть, что внутренний нагрев при интенсификации пиролиза является основным, но существующие методы термической переработки не позволяют полностью использовать всю его реакционную поверхность. Даже пылевидный и псевдооживленный способы, несмотря на их поточность, непрерывность и большую общую производительность, обладают сравнительно низкой удельной интенсивностью. По-видимому, термическая переработка формованных топлив с развитой внутренней реакционной поверхностью является наиболее прогрессивной. Так, увеличение скорости теплоносителя без нарушения устойчивости слоя позволяет свести до нуля роль диффузионного торможения скорости пиролиза и увеличить ее значение до величины, близкой к константе скорости химической реакции. Промышленная проверка данного метода на отработанной щепе канифольно-экстракционного производства в установке производительностью 0,3 т/ч подтвердила возможность интенсификации процесса пиролиза до 5,9 т/(м³·ч) по сырью [10]. С учетом коэффициента заполнения реактора продолжительность пребывания сырья в реакционной зоне составила 144 с, скорость теплоносителя – 7,0 м/с, суммарная (с учетом объема образующихся парогазов пиролиза) скорость – 9,0 м/с, выход угля – 15,0 %, суммарной смолы – 21,9 %.

Расчеты показывают, что при цене на топливную щепу 4 доллара за 1 м³ и 70 %-й стоимости сырья в товарном продукте, себестоимость «синтетической нефти» с учетом дополнительного продукта (древесного угля) будет составлять 40 ... 50 долларов/т.

Методы ультрапиролиза [39] при скорости нагрева около 1000 °С/с древесины хвойных и твердолиственных пород в виде опилок (фракция 0,14...2,00 мм) и повышении температуры от 500 до 1000 °С приводят к увеличению степени газификации до 60 ... 65 %. Максимальную теплотворную способность (20,0 МДж/м³) имеет газ, полученный при 700 ... 800 °С. С увеличением влажности от 0 до 100 % при температуре 1000 °С степень газификации возрастает с 62 до 76 %, теплотворная способность газа – с 13,0 до 17,0 МДж/кг древесины. Энтальпия реакции газификации равна 19,5 МДж/кг. До температуры 600 ... 700 °С реакция экзотермична, а выше 700 °С – эндотермична. Исследованиями пиролиза древесных отходов в интервале температур 700 ... 1000 °С и скорости нагрева 250 ... 300 °С/с установлено, что при 800 ... 900 °С получается в основном топливный газ, обогащенный углеводородами, а при 900 ... 1000 °С – преимущественно синтез-газ [32]. Доказана возможность регулирования состава газа путем выбора соответствующего катализатора [34]. Так, для получения газа с высоким содержанием углеводородов следует осуществлять

пиролиз сухой древесины в присутствии оксида алюминия и алюмосиликатов, а для преимущественного получения синтез-газа необходимо использовать биомассу с большим содержанием воды и металлический катализатор на носителе, например никель на мордените.

В университете Западного Онтарио [31] разработан процесс и установка ультрапиролиза биомассы, где обеспечивается быстрый (менее 100 мс) прогрев сырья в псевдооживленном слое до температуры 700 ... 1000 °С при минимальной продолжительности контакта (менее 500 мс). В Канаде [29] испытана промышленная установка получения синтез-газа из древесных отходов. Отходы подвергали пиролизу при 820 °С с получением пиролизного газа в количестве 89,5 % от сухой древесины. В реформере углеводороды газа превращались в H_2 и CO , а остаток CO_2 и воды удаляли очисткой. Отношение H_2 и CO в очищенном газе составляет 1,8 : 1,0, т. е. он наиболее пригоден для синтеза метанола. На 1 т метанола расходуется 2,2 т древесных отходов.

Электротермические методы пиролиза являются одним из перспективных направлений в разработке новых технологий термического разложения древесины. В первую очередь, это связано с интенсификацией процесса и возможностью быстрого и точного регулирования количества подводимого тепла. Так, исследована возможность осуществления ультрапиролиза березовой древесины, целлюлозы и лигнина в электрическом разряде при разности потенциалов 20 кВ [47]. Основной компонент газа – CO . Относительно высокое содержание в газе ацетилена (из древесины – 6,2 %, целлюлозы – 33,4 %, лигнина – 15,5 %) свидетельствует о высокотемпературном характере процесса и влиянии микрозарядов на электрокрекинг летучих продуктов пиролиза. Опыты по высокочастотному пиролизу (30 МГц) показывают, что ВЧ-нагрев является скоростным, безынерционным; выход конденсата – 57,1 %. Следует также отметить, что несмотря на высокую удельную производительность по сырью (до 4,5 т/(м³·ч) реакционной зоны) расход электроэнергии составляет не менее 4,7 кВт·ч/кг перерабатываемой древесины [12]. Результатом плазмохимической обработки древесины (30 ... 60 В, 150 ... 500 А) являются только парогазы (ацетилен, H_2 , CO) и мелкодисперсный углерод (сажа ПМ-75) с выходом 14,0 ... 24,1 % [11].

Практическое значение представляет электротермический непрерывный пиролиз древесного сырья в виде щепы (47,5 В; 2,42 А/см³) [13]. Температура в зоне прокаливания достигает 830 ... 1000 °С, соотношение паров и газообразных продуктов пиролиза определяется продолжительностью их пребывания в реакционной зоне $\tau_{п.г.}$. При увеличении $\tau_{п.г.}$ от 0,04 до 0,10 с выход смолы снижается с 37,5 до 4,3 % при соответствующем увеличении выхода неконденсирующихся газов с 20,3 до 73,1 %. Проводимые по электротермическому пиролизу исследования показывают высокую эффективность процесса с удельной производительностью до 13,2 т/(м³·ч) по реакционной зоне и расходом электроэнергии по сырью 0,44 кВт·ч/кг. Данный метод открывает возможность получения не только жидкого топлива (37,5 %), но и дополнительно новых сортов древесного угля с содержанием

летучих веществ 1,5 ... 2,0 %, что невозможно при традиционных методах нагрева, но необходимо для ряда перспективных потребителей.

Методы газификации

В настоящее время производство искусственных жидких моторных топлив из генераторных синтез-газов широко распространено в ЮАР (более 5 млн т в год). Древесина является хорошей основой для получения генераторных газов разного состава и назначения. В современной технологии газификации древесного сырья разработаны и применяются следующие основные способы [2, 15, 23, 25]:

1. Автотермичный процесс прямой газификации сырья в плотном слое с отбором неконденсирующихся жидких продуктов пиролиза (кислая смола) и переводом нелетучего остатка в генераторный газ. Способ характеризуется наличием противотока сырья и дутья, а также швельшахты.

2. Автотермичный процесс обращенной газификации в плотном слое при наличии вторичного разложения всех летучих продуктов пиролиза в зоне горения–восстановления. Способ характеризуется наличием прямотока сырья и дутья, а также фактическим отсутствием смолистых веществ в получаемом газе.

3. Автотермичный полуобращенный процесс газификации с поперечными потоками сырья и дутья. Способ применяется в аппаратах большой производительности по сырью.

4. Аллотермичный процесс высокотемпературного пиролиза древесного сырья и газификации нелетучего остатка с целью получить синтез-газ, предназначенный для производства метанола или разветвленных метановых углеводородов, которые являются основными компонентами высокооктановых моторных топлив.

Метанол может непосредственно использоваться в качестве жидкого моторного топлива в смеси с бензином (газохолл). В последнее время метанол в значительных количествах перерабатывают в углеводородное топливо по технологии фирмы «Mobil Oil Corp». Процесс ведут в присутствии синтетических цеолитов с получением до 44 % высокооктанового бензина.

Отечественные исследователи также показали принципиальную возможность получения жидких углеводородов из продуктов газификации растительного сырья для выработки жидких углеводородов (кобальто-магниевый катализатор, содержание метанола – 30 %, выход углеводородов $C_1 \dots C_{22}$ по массе – до 29 ... 46 % от исходного газа).

К настоящему времени подробно изучено влияние сырьевых и режимных факторов [5]: размера частиц древесины, породы древесины, влаги и температуры на выходе и качество получаемых продуктов газификации. Как показали исследования [22], интенсификация процесса достигается использованием катализаторов, взвешенного слоя, давления и применением кислородного дутья. Испытаны различные катализаторы, ускоряющие процесс газификации: CaO , Na_2CO_3 , $Ca(CH_3COO)_2$, $Ca(NO_3)_2$, K_2CO_3 , NiO/Al_2O_3 ,

Ni/Al₂O₃, Ni-Cu-Mo/SiO₂, Ni-Co-Mo/SiO₂-AlO₃, зола и др. [21]. Так, Ni/Al₂O₃ позволяет повысить выход газа с 50 до 90 % при следующем составе газа (об. %): H₂ – 53, CO – 27, CO₂ – 17 [50]. Подробно влияние катализаторов на газификацию биомассы древесины рассмотрено в работе [1].

Одной из фирм разработан процесс, проводимый в присутствии никелевого катализатора при атмосферном давлении и температуре 550 °С. Получаемый газ содержит 20 ... 25 % метана. В другом варианте процесс газификации осуществляют при давлении 2,3 МПа и температуре 610 ... 670 °С. Древесина в данном случае на 95 % превращается в генераторный газ, состоящий из 20 % H₂, 18 % CH₄, 10 % CO и 25 % CO₂.

Сообщалось [30], что в соответствии с правительственной программой Канады разработана и смонтирована установка газификации древесной щепы производительностью 10 т/ч. Сырье подается в нижнюю часть газогенератора (диаметр 2,0 м, высота 13,0 м) в слой кипящего инертного теплоносителя (песка). Процесс производится при температуре 777 ... 825 °С, давлении 0,36 ... 1,40 МПа и кислородном дутье. Степень превращения древесины в газ – 98 %, получаемый синтез-газ используется для производства метанола.

В работе [18] рассмотрены четыре проекта опытных установок фирм «Крезю Луар» (Франция), «Лурги» (ФРГ), «Джон Браун Беллман ОДВ» и «Италэнерджи АGIP» для получения синтез-газа из биомассы, разработанных и испытанных под эгидой Комиссии Европейского экономического сообщества (мощность по сырью от 4,8 до 12,0 т/сут).

Фирма «Omnifuel Gasification Systems» (Канада) заключила контракт на строительство промышленного газификатора для производства синтез-газа из древесных отходов [44]. Производительность по сырью 300 т/сут, по конечному продукту (метанолу) – 165 т/сут.

Разработан непрерывный процесс переработки древесины в дизельное топливо [40], включающий два газификатора с псевдооживленным слоем и циркуляцией инертного теплоносителя. Древесные отходы непрерывно подаются в газификатор, где они пиролизуются до синтез-газа, содержащего 15 % олефинов, 15 % парафинов, 30 % CO, 30 % H₂, 10 % CO₂, который затем превращается в жидкое топливо. Из 2 т сухой древесины может быть получено 190 ... 380 л углеводородного топлива.

Ассоциация по разработке топлив газификацией древесины (ASCAB) [14] разработала технологию получения метанола методом кислородно-паровой газификации биомассы под давлением из щепы размером 20×20×5 мм. Головной модуль «Газо-30», построенный в г. Кламси, включает: узел газификации в кипящем слое (диаметр 1,5 м) под давлением 1,5 МПа при паро-кислородном дутье и рабочей температуре 700 ... 800 °С (первая ступень); реактор доокисления газа, смол, углерода (диаметр 1,7 м) с температурой 1300 °С (вторая ступень); закалка газа, частичное обеспыливание и охлаждение (третья ступень).

Показатели	Значения показателей для установки	
	«Крезол»	«Кламси»
Давление, МПа	0,10	1,50
Производительность по сухой древесине, кг/ч	350	2500
Влажность сырья, %	15	15
Температура, °С:		
кипящего слоя	700...750	700...750
в реакторе окисления	1200...1450	1200...1450
Расход на 1 кг сухой массы, кг:		
кислорода	0,57	0,60
пара	0,08	0,04
Степень конверсии углерода, %	99,3	98,0
Термический КПД, %	69,0	70,0
Выход метанола на 1 кг сухой древесины, кг		

Технические характеристики синтез-газа из древесины по данным ASCAB представлены в таблице.

Методы термохимической конверсии

Термохимическое ожижение в настоящее время рассматривается как реальный и перспективный способ получения жидкого топлива из ископаемых углей и возобновляемой биомассы [35, 36, 38]. В практических целях рекомендуется применять растворители, которые образуются в самом процессе ожижения и могут быть регенерированы и возвращены в технологический цикл. Для повышения теплотворной способности получаемого топлива необходимым условием термоожижения считается наличие восстановительной среды. Ниже представлены основные направления термохимической конверсии.

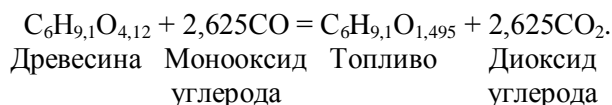
Гидрогенизация биомассы осуществляется в среде жидких или газообразных доноров водорода с использованием катализаторов, давления до 40 МПа и температуры до 400 °С [37]. Это один из наиболее сложных процессов термохимической конверсии по параметрам и аппаратурному оформлению, позволяющий получать продукты с максимальным соотношением углерод : водород. Процесс гидрирования древесины в присутствии никеля Ренея, благодаря высокой эффективности и выделению катализатора из жидких продуктов методом магнитной сепарации, считается особенно перспективным. Так, разработан способ, где водную суспензию измельченной древесины гидрируют 2 ч в присутствии катализатора при давлении 10 МПа и температуре 325 ... 370 °С. Из 1 кг сухой древесины получают 0,4 кг жидкого топлива с теплотворной способностью 33,6 ... 37,8 МДж/кг. В работе [53] сообщается о процессе прямой гидрогенизации древесины тополя и показано, что на выход и характеристику масел в основном влияет соотношение древесина : водород. Так, при соотношении 3,5 г/г, температуре 350 °С и 2-часовой обработке выход масел составил 20,6 %. Масло низковязкое с теплотворной способностью 40,8 МДж/кг.

Наибольший выход масел (до 31,5 %) средней вязкости с теплотворной способностью 32,2 МДж/кг достигнут при соотношении 8,7 г/г.

Одним из способов получения жидких продуктов в отсутствии молекулярного водорода является ионное гидрирование [19], которое проводится при более низких температурах (250...350 °С) и давлениях (1 ... 3 МПа). Его характерная особенность – относительно большое насыщение продуктов ожижения водородом.

СО-процесс – перевод целлюлозосодержащих материалов в жидкое (котельное) топливо в присутствии оксида углерода.

Как отмечает Егер [48], здесь наиболее важным параметром является соотношение вода : древесина. Установлено, что выход масла из сырой древесины на 5 % выше, чем из высушенной. В качестве катализаторов могут быть использованы гидроксиды, карбонаты и формиаты К или Na, гидроксид и карбонат Са. Автор работы [27] приводит результаты исследований ожижения по полунепрерывному процессу и отмечает возможность увеличения степени конверсии при более низком, по сравнению с периодическим процессом, давлении. В практическом отношении наиболее известен PERC/ALBANY-процесс [3], где в качестве растворителя древесины используют рециркулирующее масло, добавляют около 5 частей катализатора (5 %-й раствор Na₂CO₃) на 100 частей смеси и обрабатывают в среде СО и Н₂ при температуре 340 ... 350 °С. Выход масла с теплотворной способностью 29 ... 33 МДж/кг составляет до 70 % от исходной древесины. Действующая установка производительностью 3 т/сут по сырью эксплуатируется фирмой «Раст Инжинеринг». При давлении 28 МПа и температуре 350 °С сырье превращается в топливное масло, близкое к марке Боннер С. При однократном проходе древесины конверсия составляет 50 ... 70 %, продолжительность пребывания в реакционной зоне 5 ... 10 мин, температура более 275 °С, энергоемкость термолизата 35,6 кДж/кг, содержание С – 77 %, Н – 6,5 %, О – 8,4 %, плотность – 1,2 г/см³. Процесс ожижения протекает по схеме



При цене древесных отходов в США 10 долларов за тонну стоимость получаемого топлива на первом этапе промышленных выработок составляет около 300 долларов за тонну. По данным фирмы, процесс можно проводить и в водной среде, но тогда выход жидкого топлива всего 30 ... 35 %.

Субкритическая экстракция. Ее проводят в среде органических низкокипящих или высококипящих растворителей при давлении до 28,0 МПа и температуре до 350 °С. Большинство авторов для этих целей использовали ацетон, метанол, этанол, фенол, глицерин, тетралин, толуол, фракции каменноугольных и сланцевых смол. Принято, что при выборе соответствующего растворителя достигается селективность и последователь-

ность деструкции компонентов древесного сырья [43]. Исследовано влияние основных факторов (температура, давление, расход растворителя) на процесс надкритической экстракции древесины тополя в трубчатом проточном реакторе [49]. Основным фактор, влияющий на степень конверсии (которая достигает 90,2 %) – скорость нагрева.

Термохимическое растворение древесины в расплавах. Снижение рабочего давления процессов ожижения до атмосферного достигнуто при использовании расплавов формиатов щелочных металлов, которые при температуре 170 ... 350 °С могут выступать в роли жидкофазных доноров водорода. Данная схема позволяет получить 10 ... 12 % масла. Термодинамические (расчетные) оценки авторов показали возможность в замкнутом цикле увеличить выход жидких продуктов до 18 % [16].

Ожижение в водной среде с карбонатами дает удовлетворительные результаты только для субстратов типа древесины, содержащих большое количество кислорода. Выбор воды в качестве растворителя обусловлен тем, что сложно и экономически нецелесообразно проводить предварительно глубокую сушку сырья, так как вода всегда будет присутствовать в реакционной массе за счет дегидратации. Каталитическое действие карбонатов при ожижении в присутствии СО объясняется образованием в ходе реакции водорода. Японскими исследователями [33, 42] найдены оптимальные условия, обеспечивающие выход масла до 47 % с теплотворной способностью 31 ... 34 МДж/кг: начальное давление 2 МПа, температура 300 °С, соотношение древесина : катализатор (K_2CO_3) : вода – 5,0 : 0,2 ... 0,3 : 30,0. Несмотря на то, что энергоемкость получаемых масел ниже, чем тяжелой нефти, предполагается, что данный способ имеет перспективу, так как процесс осуществляется без подвода водорода извне.

Выводы

Термохимическая конверсия является наиболее перспективной технологией химической переработки отходов древесного сырья:

появляется возможность варьирования выхода и качества получаемых продуктов за счет регулирования параметров ожижения;

при ожижении в водно-фенольной среде возможно сохранение целлюлозной части сырья;

термолизаты («жидкая древесина») можно рассматривать как химическое сырье для производства антиокислителей, ПАВ, копильных препаратов, активных добавок в дорожном строительстве и др.;

экономическая целесообразность производства качественной жидкой древесины из разнопородных и полифракционных отходов древесного сырья вполне очевидна и несомненно перспективна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богданович Н.И. Ресурсосбережение и повышение экологической безопасности предприятий химико-лесного комплекса с применением методов пиролиза: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Архангельск, 1998. – 49 с.
2. Зорина Г.И., Брух-Цеховой А.Р. Современное состояние технологии газификации за рубежом. – М.: ВНИИТЭнефтехим, 1986. – 48 с.

3. *Кислицын А.Н.* Пиролиз древесины. Химизм, кинетика, продукты, новые процессы. – М.: Лесн. пром-сть, 1990. – 312 с.
4. *Коробов В.В., Рушинов Н.П.* Переработка низкокачественного древесного сырья. – М.: Экология, 1991. – 240 с.
5. *Лямин В.А.* Газификация древесины. – М.: Лесн. пром-сть, 1967. – 260 с.
6. Материалы международного семинара «Программа развития природо-сберегающих энергетических систем в странах Балтии и Восточной Европы» (г. С.-Пб, 11 апр. 1996). – С.-Пб.: Лисинский лесной колледж, 1996. – С. 34-53.
7. Национальная программа получения топлива из биомассы / Т. Mitchell, В. Schroeg, М. Ziewke, G.Peters // Chemtech. – 1983. – Vol. 13, N 4. – P. 242–249.
8. Оценка перспектив для 18 проектируемых процессов производства синтетического топлива // Oil and Gas 1. – 1980. – Vol. 78, N 49. – С. 40–51.
9. *Паушкин Я.М., Горлов Е.Г.* Синтетическая нефть из растительного сырья // ДАН БССР. – 1984. – Т. XXVIII, № 3. – С. 236–238.
10. *Пялякин В.Н., Зайцев В.М., Атрошко В.В.* Интенсификация процесса пиролиза измельченной древесины при повышенной температуре // Лесохимия и подсочка. – 1975. – № 10. – С. 13–14.
11. *Пялякин В.Н., Никкинен А.П., Зайцев В.М.* Пиролиз древесины в низкотемпературной плазме // Лесохимия и подсочка. – 1973. – № 8. – С. 11–12.
12. *Пялякин В.Н., Федоров В.А., Славянский А.К.* Высокочастотный пиролиз древесины // Материалы научно-технической конф. ХТФ. – Л.: ЛТА, 1971. – С. 3–5.
13. *Пялякин В.Н., Федоров В.А., Славянский А.К.* Применение электрического тока для пиролиза древесины // Лесохимия и подсочка. – 1974. – № 7. – С. 7–8.
14. Получение синтез-газа для производства метанола газификацией биомассы // ЦНИТИХИМнефтемаш. – № 10. – 1987. – 44 с.
15. *Саламонов А.А.* Установки для сжигания и газификации древесных отходов // Пром. энергетика. – 1985. – № 2. – С. 52–54.
16. *Тарабанько В.Е., Кудряшев А.В., Кузнецов Б.Н.* Получение жидких продуктов из древесных отходов // Изв. СО РАН. Сер. хим. наук. – 1992. – Вып. 6. – С. 14–24.
17. *Терентьев Г.А., Тюков В.М.* Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. – М.: Химия, 1989. – 240 с.
18. Техническая оценка процесса газификации древесины // EPR 1 Techn. Rept. Sum. Adv. Pomer Syst. Div. – 1982. – P. 25–67.
19. *Чернецкая Н.В., Баженов Б.А., Полубенцева М.Ф.* Ожижение в условиях ионного гидрирования в присутствии растворителей различного типа // Химия твердого топлива. – 1990. – № 6. – С. 50–54.
20. *Ягодин В.И.* Проблемы заготовки и глубокой химической переработки всех элементов биомассы дерева // Изв. С.-Пб ЛТА. – 1993. – С. 222–230.
21. *Baker E.G., Mudge L.K., Brown M.D.* Steam gasification of biomass with nickel secondary catalysts // Ind. and Eng. Chem. Res. – 1987. – Vol. 26, N 7. – P. 1333–1339.
22. *Baker E.G., Mudge L.K., Mitchell D.* Oxygen steam gasification of wood in a fixed-bed gasifier // Ind. and Eng. Chem. Proc. Des. and Dev. – 1984. – Vol. 23, N 4. – P. 725–728.
23. *Bridgwater A., Beenackers A.* Gasification and pyrolysis of biomass in Europe // Biomass Energy and Ind.: 5th Eur.Conf., Lisbon, 9-13 Oct., 1989. – P. 38–40.

24. *Bridgwater A., Double J.* Production costs of liquid fuels from biomass: Adv. Transp. Fuels EC Conf., Palermo Oct., 1990 // Int. J. Energy Res. – 1994. – Vol. 18, N 2. – P. 79–95.
25. *Buseens A., Schoetens J.* Европейский опыт в области газификации и пиролиза биомассы // Conservand Recycl. – 1986. – Vol. 9, N 3. – P. 253–259.
26. *Czencz M.* Novenyi basison eloallitolt uzemanyagok // Musz. gard. mag. – 1991. – N 3. – P. 1427–1462.
27. *Eager R., Pepper J.* A Small-scale semi-continuous reactor for the conversion of wood to fuel oil // Can. J. Chem. Eng. – 1983. – Vol. 61, N 2. – P. 189–193.
28. *Fussey D., Rokech B.* Переработка древесины и коры в топливо // Sol. Word Forum Prac.: Int. Sol. Energy Soc. Congr., Brighton, 23-25 Aug., 1981. – Oxford e. a., 1982. – Vol. 2. – P. 1268–1272.
29. *Graham R., Bergougnou M.A., Overend R.P.* Fast pyrolysis of biomass // J. Anal. and Appl. Pyrol. – 1984. – Vol. 6, N 2. – P. 95–135.
30. *Gravel G., Chamberland A.* Испытание и оценка газификатора древесины высокого давления Ю-и/н // Energy Biomass and Warts 10th Conf., Washington, Apr. 7-10, 1986. – London; Chicago, 1987. – P. 713–720.
31. *Hemati M.* Etude de la pyrolyse et de la gazification de bois par thermogravimétrie et en lit fluidise de catalyseur // These Doct. Ing. Inst. Nat. Polytechn. – Toulouse, 1984. – Var. pag. 1, II-X. – P. 231–237.
32. High-temperature gasification of carbonaceous materials by flash pyrolysis / P. Corte, V. Herault, S. Castillo, J.P. Traverse // Fuel. – 1987. – Vol. 66, N 8. – P. 2107–2114.
33. *Jokoyama S.* Технология каталитического сжижения древесины // J. Fuel. Soc. Jap. – 1985. – Vol. 64, N 2. – P. 80–39.
34. *Katagguine S., Grandmaison J.* Production of hydrocarbons from Aspen Poplar pyrolytic oils over H-ZSM 5/P // Appl. Catal. – 1984. – Vol. 10, N 3. – P. 317–332.
35. *Kuester J.* Дизельное топливо из биомассы получаемое при непрерывном ожижении / Bionergy 84 Prac. Int. Conf., Gotelony, 15-21 lune, 1984. – Vol. 3. – London, 1985. – P. 48–55.
36. *Lamm St., Arit W.* Thermodynamische Betrachtung eines Verfahrens zur Umwandlung von Biomasse in flussige Brennstoffe / BWK: Brenst.-Warme-Kraft. – 1995. – 47, N 10. – P. 437–442.
37. *Meier D., Fuchs K., Faix O.* Прямое гидроожижение еловой древесины в легкие и средние фракции / Energy Biomass and Waster 10th Conf., Apr. 7-10, Washington, 1986. – London; Chicago, 1987. – P. 785–799.
38. *Moffett J., Overend R.* Прямое ожижение древесины и каталитического деоксигенирования: инженерная оценка // Biomass. – 1985. – N 2. – P. 99–123.
39. *Mok L., Graham R., Freel B.* Fast pyrolysis (ultrapyrolysis) of cellulose and wood components // J. Anal. and Appl. Pyrol. – 1985. – Vol. 8. – P. 391–400.
40. *Mudge L., Baker E., Mitchel D., Brown M.* Catalytic steam gasification of biomass for methanol and methane production // Trans. ASME: J. Solar Energy Eng. – 1985. – Vol. 107. – P. 88-92.
41. North Dakota liquefaction hits \$ 20 /barrel range / J. Rindt, F. Beaver, P. Miller, P. Leister // Coal and Synfuel Technology. – 1994. – N 15. – P. 1–8.
42. *Ogi T., Yokoyama S., Koguchi K.* Direct liquefaction of wood by cataiysr. (Part 1). Effects of pressure, temperature, holding time and wood (catalyst) water ratio on oil yield // J. Jap. Petrol. Inst. – 1985. – Vol. 28, N 3. – P. 239–245.

43. *Petrocelli F., Klein M.* Probabilistic modelling of lignin liquefaction // *Fuel Sci. and Technol. Int.* – 1987. – Vol. 5, N 3. – P. 291–327.
44. *Prince E.G.* Обзор производства жидких топлив из биомассы в Австралии // *World Congr. III Chem. Eng., Tokyo, Sept. 2-25, 1986.* – P. 13–14.
45. Production of liquids from biomass by vacuum pyrolysis. Development, of data base for continuous process / *C. Roy, B. Caumia, P. Plante, H. Menard* // *Energy Biomass and Wastes.* – Chicago, 1983. – Vol. 7. – P. 1147–1167.
46. *Scott D., Piskorz J.* The continuous flash pyrolysis of biomass / *Can. J. Chem. Eng.* – 1984. – Vol. 62, N 3. – P. 404–412.
47. *Sivell A., Beeckmans J., Webster A.* Ultrarapid pyrolysis of biomass using an electrical discharge // *J. Anal. and Appl. Pyrol.* – 1984. – Vol. 7, N 1-2. – P. 185–191.
48. Studies on the products resulting from the conversion of aspen poplar to an oil / *R. Eager, J. Mathews, J. Pepper, H. Zohdi* // *Can. J. Chem.* – 1981. – Vol. 59, N 14. – P. 2191–2198.
49. Supercritical gas extraction of wood with methanol in a tubular reactor / *M. Poirier, A. Ahmed, J. Grandmaison, S. Kaliaguine* // *Ind. and Eng. Chem. Res.* – 1987. – Vol. 26, N 9. – P. 1738–1743.
50. *Yamazaki K., Yamaguchi T., Tanaka Y.* Catalytic gasification of wood for methanol synthesis gas // *Chem. Lett.* – 1983. – N 7. – P. 1029–1032.
51. *Yasiumshi A., Tada Y., Malsuura K.* Влияние условий пиролиза на состав продуктов // *Kagaku ronbunshu.* – 1984. – Vol. 10, N 3. – P. 308–314.
52. *Wegner G.* Экономические аспекты потенциального растительного сырья / *Holz-Roh-and-Werst.* – 1982. – Vol. 40, N 7. – P. 241–245.
53. *Willner T., Brunner G.* Umwandlung von Holz unter dem Einfluss von Wasserstoff und Wasser unter höheren Drucken // *Chem. Ing. Techn.* – 1994. – Vol. 66, N 1. – S. 72-74.

С.-Петербургская лесотехническая
академия
Архангельский государственный
технический университет

Поступила 15.05.01

*V.N. Piyalkin, S.E. Gryaznov, E.A. Tsyganov, A.V. Chalova,
O. M. Sokolov, N.I. Bogdanovich*

Technical and Economic Aspects of Thermochemical Methods of Producing Liquid Fuel out of Wooden Raw Material

Based on the analysis of the registered data related to the dynamic pyrolysis, gasification and thermochemical conversion of the wooden raw material the conclusion is drawn about the economic feasibility of producing qualitative liquid fuels on their basis.