

ГАЗИФИКАЦИЯ ОТХОДОВ ЖИВОТНОВОДСТВА УЛЬТРАПЕРЕГРЕТОЙ СМЕСЬЮ ВОДЯНОГО ПАРА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

С. М. Фролов¹, В. А. Сметанюк², И. А. Садыков³, А. С. Силантьев⁴, К. А. Авдеев⁵,
Ф. С. Фролов⁶, А. Б. Воробьев⁷, А. В. Иноземцев⁸, Я. О. Иноземцев⁸, Е. В. Коверзанова⁹,
Ю. А. Гордиенко¹⁰, Н. Д. Блинов¹¹, Т. В. Дударева¹², В. Я. Попкова¹³

Аннотация: На лабораторной проточной установке проведены экспериментальные исследования аллотермической пароуглекислотной газификации исходного (влажность $\alpha = 70\%$) и подсушенного до $\alpha = 45\%$ и 15% свиного навоза (СН). Высокотемпературный (~ 2000 °С) газифицирующий агент (ВГА), в основном состоящий из H_2O и CO_2 , генерируется импульсно-детонационной пушкой (ИДП), работающей на стехиометрической смеси природного газа и кислорода. Содержание С, О и Н в сухом сырье составляет 45,7, 37,7 и 5,8 % (масс.) соответственно. Массовая доля элементов с атомной массой более 11 а.е. в сырье составляет 6,8 % (масс.). Минеральные компоненты в сырье представлены в основном соединениями Si, Ca, P, Mg, K, S, Na, Cl, Al и Fe. Высшая теплота сгорания сырья при $\alpha = 70\%$ и 0% составляет 5,8 и 16,8 МДж/кг. Сухой генераторный газ, полученный из исходного сырья, содержит 33–41 % (об.) CO_2 , 34–40 % (об.) CO, 17–22 % (об.) H_2 , 2,5–4,0 % (об.) CH_4 и 0–2,5 % (об.) C_xH_y , причем самый тяжелый зарегистрированный углеводород — это пропан (менее 0,1 % (об.)), т.е. конденсируемые углеводороды (смолы) в генераторном газе отсутствуют. Снижение влажности сырья позволяет увеличить выход CO, H_2 и CH_4 до 45%, 25% и 5% соответственно и снизить выход CO_2 до 25%, т.е. получаемый генераторный газ может содержать до 75% горючего газа. Масса золы уноса при $\alpha = 70\%$ достигает 10%–17% сухой массы исходного сырья. При снижении влажности сырья до $\alpha = 15\%$ масса золы уноса увеличивается до 20%–30%, т.е. частично высушенное сырье легче выносятся из проточного газификатора. В составе золы уноса обнаружены С, О, P, N, K и H, а также следовые количества Si, Ca, Mg, S, Na, Cl, Al и Fe. Размер частиц золы уноса составляет от 0,1 до 35 мкм. Результаты экспериментов по температуре и составу генераторного газа удовлетворительно согласуются с результатами термодинамических расчетов, если учитывать тепловые потери. В существующем варианте лабораторной установки на газификацию сырья расходуется приблизительно 33% тепловой энергии ВГА. При этих условиях на газификацию 1 кг сухого сырья затрачивается 1 кг стехиометрической метаноокислородной смеси с получением 1,91 кг горючего генераторного газа, содержащего 25–30 % (об.) CO_2 , и 0,09 кг летучей золы. Для повышения энергетической эффективности процесса газификации рекомендовано теплоизолировать установку и использовать рекуперацию тепла. Для увеличения выхода горючего газа рекомендовано использовать непрерывную подачу сырья из питателя и улучшать смешение сырья с газифицирующим агентом. Для повышения эффективности конверсии углерода рекомендовано принять специальные меры для предотвращения преждевременного уноса частиц сырья из реактора-газификатора.

Ключевые слова: свиной навоз; газификация; водяной пар; диоксид углерода; импульсно-детонационная пушка; генераторный газ; зола уноса

DOI: 10.30826/CE25180207

EDN: NGMMQT

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», smfrol@chph.ras.ru

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, smetanuk@chph.ras.ru

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, ilsadykov@mail.ru

⁴Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, silantevu@mail.ru

⁵Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, kaavdeev@mail.ru

⁶Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, f.frolov@chph.ru

⁷Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, ynm07@mail.ru

⁸Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, vectrl@yandex.ru

⁹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, koverlena@list.ru

¹⁰Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, nik.blinov76@gmail.com

¹¹Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, nik.blinov76@gmail.com

¹²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, yanadva@mail.ru

¹³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, vera.popkova@chph.ras.ru

Литература

1. Мерзляя Г. Е., Щеголева И. В., Леонов М. В. Использование свиного навоза для удобрения сельскохозяйственных культур // Перспективное свиноводство: теория и практика, 2012. № 6. С. 3–9.
2. Капустин В. П., Уйменов А. В. Переработка отходов животноводства и птицеводства // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского, 2007. № 4(10-2). С. 23–26.
3. Bernal M. P., Albuquerque J. A., Moral R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review // *Bioresource Technol.*, 2009. Vol. 100. No. 22. P. 5444–5453.
4. Шалавина Е. В., Брюханов А. Ю., Васильев Э. В., Уваров Р. А., Валге А. М. Биоферментация органических отходов свиноводческого комплекса в установке барабанного типа // *Аграрная наука*, 2020. Т. 339. № 6. С. 51–56.
5. Шубин А. С., Сырчина Н. В. Переработка свежего свиного навоза в органоминеральные удобрения // *Вопросы науки*, 2017. № 1. С. 22–26.
6. Li S., Zou D., Li L., Wu L., Liu F., Zeng X., Wang H., Zhu Y., Xiao Z. Evolution of heavy metals during thermal treatment of manure: A critical review and outlooks // *Chemosphere*, 2020. Vol. 247. P. 125962.
7. Liang Y. A critical review of challenges faced by converting food waste to bioenergy through anaerobic digestion and hydrothermal liquefaction // *Waste Biomass Valori.*, 2022. Vol. 13. P. 781–796.
8. Гайфуллин И. Х., Зиганшин Б. Г., Шорников А. В., Иванов Б. Л., Зиннатуллина А. Н. Теоретические аспекты процесса получения биогаза при анаэробной ферментации органических отходов // *Техника и технологии в животноводстве*, 2024. Т. 14. № 1. С. 90–95. doi: 10.22314/27132064-2024-1-90.
9. Møller H. B., Jensen H. S., Tobiasen L., Hansen M. N. Heavy metal and phosphorus content of fractions from manure treatment and incineration // *Environ. Technol.*, 2007. Vol. 28. No. 12. P. 1403–1418. doi: 10.1080/09593332808618900.
10. Gebreegziabher T., Oyedun A., Yu Z., Maojian W., Yi Z., Jin L., Hui C. Biomass drying for an integrated power plant: Effective utilization of waste heat // *Comput.-Aided Chem. En.*, 2014. Vol. 33. P. 1555–1560.
11. Babaei K., Bozorg A., Tavasoli A. Hydrogen-rich gas production through supercritical water gasification of chicken manure over activated carbon/ceria-based nickel catalysts // *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2021. Vol. 159. P. 105318.
12. Du M., Liu S., Sun J., Jin H., Chen Y., Guo L. Clean conversion of pig manure via supercritical water gasification: Hydrogen-enriched syngas generation, mechanisms analysis, and environmental impacts // *J. Clean. Prod.*, 2023. Vol. 420. P. 138455. doi: 10.1016/j.jclepro.2023.138455.
13. Kumar A., Jones D., Hanna M. Thermochemical biomass gasification: A review of the current status of the technology // *Energies*, 2009. Vol. 2. P. 556–581.
14. Ro K., Libra J., Bae S., Berge N., Flora J., Pecenka R. Combustion behavior of animal-manure-based hydrochar and pyrochar // *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019. Vol. 7. P. 470–478.
15. Szule W., Rutkowska B., Gawroński S., Wszelaczyńska E. Possibilities of using organic waste after biological and physical processing — an overview // *Processes*, 2021. Vol. 9. No. 9. P. 1501.
16. Islam M. N., Park J. H. A short review on hydrothermal liquefaction of livestock manure and a chance for Korea to advance swine manure to bio-oil technology // *J. Mater. Cycles Waste*, 2018. Vol. 20. No. 1. P. 1–9.
17. Zhou S., Liang H., Han L., Huang G., Yang Z. The influence of manure feedstock, slow pyrolysis, and hydrothermal temperature on manure thermochemical and combustion properties // *Waste Manage.*, 2019. Vol. 88. P. 85–95.
18. Спиридонова А. В., Друзьянова В. П., Осмонов О. М., Тарабукина О. К., Сивцева Ж. Г. Пиролизная технология — перспективный способ утилизации твердого высушенного навоза // *Дальневосточный аграрный вестник*, 2022. Вып. 1(61). С. 143–150. doi: 10.24412/1999-6837-2022-1-143-150.
19. Su G., Ong H. C., Mohd Zulkifli N. W., et al. Valorization of animal manure via pyrolysis for bioenergy: A review // *J. Clean Prod.*, 2022. Vol. 343. No. 2. P. 130965. doi: 10.1016/j.jclepro.2022.130965.
20. McKendry P. Energy production from biomass (part 3): Gasification technologies // *Bioresource Technol.*, 2002. Vol. 83. No. 1. P. 55–63.
21. Zhang S., Huang F., Morishita K., Takarada T. Hydrogen production from manure by low temperature gasification // *Asia-Pac. Power Energ.*, 2009. doi: 10.1109/appeec.2009.4918410.
22. Basu P. Biomass gasification and pyrolysis: Practical design and theory. — New York, NY, USA: Academic Press, 2010. 375 p.
23. Lombardi L., Carnevale E., Corti A. A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste // *Waste Manage.*, 2015. Vol. 37. P. 26–44.
24. Vamvuka D., Sfakiotakis S., Pantelaki O. Evaluation of gaseous and solid products from the pyrolysis of waste biomass blends for energetic and environmental applications // *Fuel*, 2019. Vol. 236. P. 574–582.
25. Sharara M. A., Sadaka S. S. Opportunities and barriers to bioenergy conversion techniques and their potential implementation on swine manure // *Energies*, 2018. Vol. 11. P. 957.
26. Zhang X., Mao X., Pi L., Wu T., Hu Y. Adsorptive and capacitive properties of the activated carbons derived from pig manure residues // *J. Environmental Chemical Engineering*, 2019. Vol. 7. P. 103066.
27. Park M. H., Kumar S., Ra C. Solid waste from swine wastewater as a fuel source for heat production // *Asian Austral. J. Anim.*, 2012. Vol. 25. P. 1627–1633.
28. Wu H., Hanna M. A., Jones D. D. Life cycle assessment of greenhouse gas emissions of feedlot manure management

- practices: Land application versus gasification // *Biomass Bioenerg.*, 2013. Vol. 54. P. 260–266.
29. Mohan D., Pittman C. U., Steele P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review // *Energ. Fuel.*, 2006. Vol. 20. P. 848–889.
 30. He B. J., Zhang Y., Yin Y., Funk T. L., Riskowski G. Preliminary characterization of raw oil products from the thermochemical conversion of swine manure // *T. ASAE*, 2001. Vol. 44. P. 1865–1871.
 31. Mullen C. A., Boateng A. A. Chemical composition of bio-oils produced by fast pyrolysis of two energy crops // *Energ. Fuel.*, 2008. Vol. 22. P. 2104–2109.
 32. Azuara M., Kersten S. R., Kootstra A. M. J. Recycling phosphorus by fast pyrolysis of pig manure: Concentration and extraction of phosphorus combined with the formation of value-added pyrolysis products // *Biomass Bioenerg.*, 2013. Vol. 49. P. 171–180.
 33. Cao J., Xiao X., Zhang S., Zhao X., Sato K., Ogawa Y., Wei X. Y., Takarada T. Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolyses of municipal, livestock, and wood waste // *Bioresour. Technol.*, 2011. Vol. 102. P. 2009–2015.
 34. Elliott D. C. Historical developments in hydroprocessing bio-oils // *Energ. Fuel.*, 2007. Vol. 21. P. 1792–1815.
 35. Cantrell K. B., Hunt P. G., Uchimiya M., Novak J. M., Ro K. S. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar // *Bioresour. Technol.*, 2012. Vol. 107. P. 419–428.
 36. Takanabe K., Aika K., Seshan K., Lefferts L. Sustainable hydrogen from bio-oil—steam reforming of acetic acid as a model oxygenate // *J. Catal.*, 2004. Vol. 227. P. 101–108.
 37. Burra K. G., Hussein M. S., Amano R. S., Gupta A. K. Syngas evolutionary behavior during chicken manure pyrolysis and air gasification // *Appl. Energ.*, 2016. Vol. 181. No. 1. P. 408–415.
 38. Lombardi L., Carnevale E., Corti A. A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste // *Waste Manage.*, 2015. Vol. 37. P. 26–44.
 39. Maric J., Berdugo Vilches T., Pissot S., Cañete Vela I., Gyllenhammar M., Seemann M. Emissions of dioxins and furans during steam gasification of automotive shredder residue; experiences from the Chalmers 2–4-MW indirect gasifier // *Waste Manage.*, 2020. Vol. 102. P. 114–121. doi: 10.1016/j.wasman.2019.10.037.
 40. Messerle V. E., Ustimenko A. B., Lavrichshev O. A., Nugman M. K. The gasification and pyrolysis of biomass using a plasma system // *Energies*, 2024. Vol. 17. P. 5594. doi: 10.3390/en17225594.
 41. Rosyadi I., Suyitno S., Ilyas A. X., Faishal A., Budiono A., Yusuf M. Producing hydrogen-rich syngas via microwave heating and co-gasification: A systematic review // *Biofuel Research J.*, 2022. Vol. 33. P. 1573–1591. doi: 10.18331/BRJ2022.9.1.4.
 42. Фролов С. М., Сметанюк В. А., Авдеев К. А., Набатников С. А. Способ получения сильно перегретого пара и устройство детонационного парогенератора (варианты). Патент РФ № 2686138 от 24.04.2019. Приоритет от 26.02.2018.
 43. Frolov S. M., Silantiev A. S., Sadykov I. A., et al. Composition and textural characteristics of char powders produced by thermomechanical processing of sunflower seed husks // *Powders*, 2023. Vol. 2. P. 624–638. doi: 10.3390/powders2030039.
 44. Frolov S. M., Silantiev A. S., Sadykov I. A., Smetanyuk V. A., Frolov F. S., Hasiak J. K., Vorob'ev A. B., Inozemtsev A. V., Inozemtsev J. O. Gasification of waste machine oil by the ultra-superheated mixture of steam and carbon dioxide // *Waste*, 2023. Vol. 1. P. 515–531. doi: 10.3390/waste1020031.
 45. Frolov S. M. Organic waste gasification by ultra-superheated steam // *Energies*, 2023. Vol. 16. P. 219. doi: 10.3390/en16010219.
 46. Frolov S. M., Smetanyuk V. A., Sadykov I. A., Silantiev A. S., Frolov F. S., Popkova V. Y., Hasiak J. K., Buyanovskaya A. G., Takazova R. U., Dudareva T. V., Bekeshev V. G., Vorobyov A. B., Inozemtsev A. V., Inozemtsev J. O. High-temperature steam- and CO₂-assisted gasification of oil sludge and petcoke // *Clean Technologies*, 2025. Vol. 7. P. 17. doi: 10.3390/cleantechnol7010017.
 47. Губин А. В., Ларионов К. Б., Герасимов Р. Д., Пак А. Я. Получение полукокка из кофейного жмыха в качестве сырья для синтеза карбида кремния // *Международный ж. прикладных и фундаментальных исследований*, 2022. № 12. С. 75–81. <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=13487>.
 48. Зайченко В. М., Лавренов В. А., Фалеева Ю. М. Исследование медленного пиролиза лигнина, гемицеллюлозы, целлюлозы и эффекта их взаимодействия в растительной биомассе // *Химия твердого топлива*, 2023. № 6. С. 66–74. doi: 10.31857/S0023117723060105.
 49. SDToolBox — Numerical tools for shock and detonation wave modeling. <https://shepherd.caltech.edu/EDL/publications/reprints/ShockDetonation.pdf>.
 50. Goodwin D. G., Moffat H. K., Schoegl I., Speth R. L., Weber B. W. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes, 2023. Version 3.0.0. doi: 10.5281/zenodo.8137090.
 51. Фролов С. М., Сметанюк В. А., Садыков И. А., Силантьев А. С., Аксёнов В. С., Шашины И. О., Авдеев К. А., Фролов Ф. С. Автотермическая конверсия природного газа и аллотермическая газификация жидких и твердых органических отходов ультраперегретым водяным паром // *Горение и взрыв*, 2022. Т. 15. № 2. С. 75–87.
 52. Еськов А. И., Новиков М. Н., Лукин С. М. Справочная книга по производству и применению органических удобрений. — М.: Изд-во Российской академия сельскохозяйственных наук, 2001. 495 с.
 53. Шигабаева Г. Н. Элементный состав и содержание функциональных групп гуминовых веществ почв и торфов различного происхождения // *Вестник Тюменского государственного университета. Экология*, 2014. № 12. С. 45–53.

54. *Авдеев К. А., Силантьев А. С., Сметанюк В. А., Пилецкий В. Г., Фролов Ф. С., Фролов С. М.* Условия самозапитки импульсно-детонационных пушек энер-

гетическим газом при газификации бурых углей продуктами детонации // *Горение и взрыв*, 2024. Т. 17. № 1. С. 95–104. doi: 10.30826/CE24170108.

Поступила в редакцию 17.02.2025

После доработки 12.03.2025

Принята к публикации 18.03.2025