

31
Д 33

С. О. Денк

**ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ
ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ
НА БЕРЕГУ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОКЕАНА**



Пермь 2008

СА-301994

Святослав Отеллович Денк

ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ
НА БЕРЕГУ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОКЕАНА

4
и 301994
75



Издательство

Пермского государственного технического университета
2008

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ КУЛЬТУРЫ
"ОРЕНБУРГСКАЯ ОБЛАСТНАЯ

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----------|
| Список принятых сокращений | 6 |
| Введение | 7 |
| Часть 1. Первичные возобновляемые источники энергии | 15 |
| Раздел 1. Солнце. Солнечная радиация и производные от неё разновидности энергии | 19 |
| Глава 1. Преобразование солнечной энергии в тепловую | 22 |
| Глава 2. Преобразование солнечной энергии в электрическую. Солнечные электростанции | 29 |
| Глава 3. Топлива из света и воздуха. Преобразование энергии Солнца в химическую | 40 |
| Глава 4. Энергия ветра | 44 |
| Глава 5. Энергия биомассы | 53 |
| Глава 6. Биомасса как возобновляемый источник углеводов | 60 |
| Глава 7. Гидравлическая энергия поверхностных водотоков | 68 |
| Глава 8. Низкопотенциальная тепловая энергия воздуха, почвы, поверхностных вод | 73 |
| Глава 9. История и опыт эксплуатации океанских термоградиентных электростанций | 81 |
| Глава 10. Энергия волн и течений Мирового океана | 84 |
| Раздел 2. Тепловая энергия земных недр | 95 |
| Глава 1. Парогидротермальная энергия. Сухой пар: продуктивные объекты и энергоустановки | 100 |
| Глава 2. Парогидротермальная энергия. Пароводяная смесь как энергоноситель | 105 |
| Глава 3. Термоминеральные воды — носители тепловой энергии земных недр | 108 |
| Глава 4. Использование петротермальной энергии | 117 |

| | |
|---|------------|
| Глава 5. Некоторые экологические проблемы использования тепловой энергии Земли | 121 |
| Глава 6. Перспективы развития геотермальной энергетики | 132 |
| Раздел 3. Энергия приливов Мирового океана | 139 |
| Глава 1. Ресурсы и возможности использования приливной энергии | 143 |
| Глава 2. Некоторые промышленные приливные энергоустановки | 148 |
| Глава 3. Возможные негативные влияния приливных электростанций на окружающую среду | 156 |
| Часть 2. Вторичные возобновляемые источники энергии | 159 |
| Раздел 1. Вторичные возобновляемые источники энергии в промышленном производстве | 162 |
| Глава 1. Использование горючих вторичных энергоносителей | 163 |
| Глава 2. Вторичные возобновляемые источники тепловой энергии | 168 |
| Глава 3. Вторичные возобновляемые источники химической энергии | 172 |
| Раздел 2. Вторичные энергетические ресурсы коммунально-бытового происхождения | 175 |
| Глава 1. Бытовой мусор как вторичный возобновляемый источник энергии | 177 |
| Глава 2. Переработка твёрдых бытовых отходов путём газификации | 184 |
| Глава 3. Жидкие бытовые отходы — сбросный энергоресурс | 188 |
| Раздел 3. Вторичные возобновляемые источники энергии в сельском хозяйстве | 195 |
| Глава 1. Применение твёрдого биотоплива | 199 |
| Глава 2. Топливный биогаз из сельскохозяйственных отходов | 202 |
| Глава 3. Производство топливного этанола. Гидролиз и аэробное сбраживание | 206 |
| Раздел 4. О перспективах развития биоэнергетики | 209 |
| Глава 1. Отходы древесины — биоэнергетическое сырьё | 210 |
| Глава 2. Наземное выращивание биоэнергетического сырья | 214 |
| Глава 3. Биоэнергетическая аквакультура | 218 |

| | |
|---|------------|
| Часть 3. Энергетические топлива из возобновляемых источников | 225 |
| Раздел 1. Малоуглеродные углеводородные топлива | 230 |
| Глава 1. Природные жиры и их производные | 232 |
| Глава 2. Топливные спирты | 238 |
| Глава 3. Различные продукты переработки биомассы | 244 |
| Раздел 2. Альтернативные топлива | 251 |
| Глава 1. Аммиак | 252 |
| Глава 2. Гидразин | 254 |
| Глава 3. Общие сведения о водороде как универсальном альтернативном топливе | 257 |
| Глава 4. Практические конструкции автомобилей, потребляющих водород | 264 |
| Глава 5. Освоенные и перспективные направления производства водорода ... | 267 |
| Заключение | 275 |

МАЛОУГЛЕРОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ТОПЛИВА

«От повторений правда не портится»

*Алексей Максимович Горький.
«О "маленьких" людях и о великой их работе» [1928 г.]*

Речь пойдёт о топливах, производимых из растительной биомассы: спиртах, растительных маслах и их производных, жидких продуктах пиролиза и гидрирования. К малоуглеродным они относятся по двум причинам⁹⁾:

- генетически восходят к фитомассе, в процессе роста поглощающей из атмосферы CO_2 для обеспечения процесса фотосинтеза;
- содержат в составе кислород (11 мас. %, например, для МЭЖК), вследствие чего уменьшается доля в выхлопных газах CO и углеводородов.

Действительно, при сгорании 1 т биодизельного топлива — МЭЖК — в атмосферу в конечном счёте выбрасывается 1,6...2,3 т оксида углерода (IV). При сжигании равного количества высококачественного нефтяного соляра эмиссия CO_2 составляет 3,8 т.

Применение малоуглеродных углеводородных топлив известно буквально с начала развития автомобильного транспорта. Так, в 1906 г. смеси этанола с бензином и бензолом в отношении 1:1 использовались как горючее для автобусов Парижа¹⁰⁾. Во Франции же в начале XXI века был создан миниавтомобиль «Микрожуль» массой 30 кг, тоже потребляющий спиртовое топливо. Используя один литр этанола, он проехал 2885 км. Рудольф Дизель приспособил изобретённый им и носящий его имя ДВС для питания растительным маслом¹¹⁾. В настоящее время биодизельное топливо на основе продуктов пере-

⁹⁾ Боумэн М., Хиллигос Д., Расмуссен С., Томас Р. Биодизель — возобновляемое и биологически разлагаемое топливо // Нефтегазовые технологии. — 2006. — № 6. — С. 114–116.

¹⁰⁾ Сердюк В., Ашкинази Л. Крутящий момент времени // Нефть России. — 2006. — № 12. — С. 60–65.

¹¹⁾ Бойлс Д. Биоэнергия: технология, термодинамика, издержки. — М.: Агропромиздат, 1987. — С. 50–54, 67, 110.

работки растительных масел — метилэфиров жирных кислот — производится и потребляется^{9), 12)} достаточно широко (млн т ежегодно):

| | |
|--|-------|
| США | > 1,1 |
| ФРГ | 1,3 |
| страны Западной Европы, исключая ФРГ | - 1,0 |

В годы второй мировой войны в Японии вполне успешно использовались жидкие топлива, получаемые из биомассы древесины. Это были скипидар (лёгкие фракции заменяли бензин, тяжёлые — автол) и биотопливо из корней сосны. Последнее замещало флотский котельный мазут, в т. ч. на военных кораблях. Однако такие и им подобные эксперименты проводились, как правило, в экстремальных условиях систематической нехватки нефти и нефтепродуктов. Соответственно после нормализации обстановки биотоплива вновь отходили в историю и теорию. Современные производство и потребление малоуглеродных топлив должны на равных конкурировать с добычей и переработкой нефти, с использованием нефтяного горючего. Очевидно, что экономически «побить» топлива нефтяного происхождения затруднительно. Даже при теперешних ценах на нефть стоимость МЭЖК в Чехии превышает стоимость нефтяного соляра практически вдвое. Действительно, трудозатраты¹¹⁾ по выработке 1 ГДж энергии для традиционного углеводородного и малоуглеродного топлив значительно разнятся (человеко-часы):

| | |
|-------------------------------------|-------|
| природный газ | 0,19 |
| нефть | 0,57 |
| топливный этанол из древесины | 40,32 |

Соответственно высоки отпускные цены на малоуглеродные топлива.

Однако, как и в отношении любого ВИЭ, здесь справедлива констатация того факта, что экономические соображения преходящи, тогда как ключевые достоинства малоуглеродных топлив — возобновляемость и много бóльшая экологическая чистота производства и потребления — незыблемы. В частности, затраты на их производство могут быть существенно снижены с развертыванием в промышленности новых технологий, прежде всего фотокаталитического синтеза (с. 1., разд. 1, гл. 3). Тогда топливные спирты, метанол и этанол, будут производиться из неисчерпаемого на Земле сырья — воды и CO₂ — с помощью также неисчерпаемой солнечной энергии. Потребление биотоплив стимулируется нерыночными методами. Так, в ФРГ узаконено

¹¹⁾ Коскинен М., Сурандер М., Нурминен М. Комплексный подход к биотопливам // Нефтегазовые технологии. — 2006. — № 6. — С. 104–107.

обязательное подмешивание к используемому нефтяному соляру не менее 5 мас. % МЭЖК.

Рассмотрим далее некоторые технологические вопросы производства и использования малоуглеродных биотоплив.

Глава 1

ПРИРОДНЫЕ ЖИРЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Дитя маиса,
Дитя кофе,
В тебя мы верим...

Отто Рене Кастильо

Как упоминалось выше, первый двигатель Дизеля (1897 г.) потреблял арахисовое масло. Во времена первой и второй мировых войн в ряде стран льняное масло и его смесь с керосином использовались в качестве экстремального заменителя нефтяного соляра, в т. ч. для мощных дизелей на подводных лодках. К настоящему времени накоплен богатый опыт использования в качестве биодизельных топлив как цельных растительных масел и их смесей с нефтепродуктами, так и масляных производных.

Натуральные растительные масла. На практике было опробовано питание дизелей подсолнечным, рапсовым, соевым, льняным, пальмовым и арахисовым маслами. В частности, для условий Австралии положительно рекомендовало себя арахисовое, а на Украине (2006 г.) — подсолнечное. В табл. 43 сопоставляются некоторые характерные показатели нефтяного дизельного топлива и одного из видов масел.

Таблица 43

| Топливо | Характеристики | | |
|----------------|--|--|-------------------------------|
| | Теплотворная способность, ГДж/м ³ | Кинематическая вязкость, м ² /с | Температура воспламенения, °С |
| Соляр | 37,2 | 0,02...0,08 | 55 |
| Рапсовое масло | 36,2 | 0,98 | 317 |

При сопоставимой с соляром энергетической плотности цельномасляного биодизельного топлива последнее — более тяжёлое ($915,3...923,1 \text{ кг/м}^3$ для различных растительных масел против $\sim 820 \text{ кг/м}^3$ у соляра), вязкое и трудновоспламеняемое. Как следствие, рабочий цикл двигателя протекает в условиях обогащённой топливом воздушно-топливной смеси. При этом возрастают мощность и расход топлива: на 6 и 20 % соответственно против традиционного соляра¹³⁾. Также увеличивается и дымность (выделение с выхлопными газами сажи) дизеля (табл. 44).

Таблица 44

| Характеристики | Состав топлива | | |
|---|----------------|--|----------------------------|
| | соляр | смесь соляра и подсолнечного масла (1:1) | цельное подсолнечное масло |
| Плотность, кг/м^3 | 832,4 | 878,7 | 923,3 |
| Вязкость при 20 °С, $\text{мПа} \cdot \text{с}$ | 4,92 | > 11,3 | 70,61 |
| Цетановое число | 50,8 | Не опр. | 33,4 |
| Высшая теплота сгорания, ГДж/т | 45,8 | 42,6 | 39,7 |
| Дымность, $\text{кг/МВт} \cdot \text{ч}$ | < 1,0 | ~ 4,0 | ~ 4,0 |

Помимо повышенной дымности, применение цельномасляного биодизельного топлива чревато другими осложнениями¹³⁾:

- забиванием форсунок и закоксовыванием поршневых колец в силу интенсивного нагарообразования;
- засорением топливных фильтров ввиду повышенной вязкости, особенно при потреблении подсолнечного масла.

Снижение нагарообразования достигается смешиванием масел с нефтяным соляром. Например, соевое масло оптимально смешивать с соляром в отношении 1:2. Одновременно (табл. 44) у подобной смеси существенно уменьшается вязкость, способность же к распылению будет немногим ниже таковой для чистого нефтепродукта. Наилучшим же методом увеличения подвижности цельномасляного биодизельного топлива выступает его подогревание перед подачей в форсунки. При температуре, равной 100 °С, динамическая вязкость всех растительных масел практически одинакова: $\sim 7 \text{ мПа} \cdot \text{с}$. Не худшие результаты получены при использовании форкамер-

¹³⁾ Шкаликова В. П., Патрахальцев Н. Н. Применение нетрадиционных топлив в дизелях. — М.: Изд-во Университета Дружбы народов, 1986. — С. 7–8, 19–20, 34–35.

ных дизелей, которые благодаря своей конструкции меньше зависят от состава топлива.

Так, в ФРГ рапсовое масло удовлетворительно замещает соляр в автомобильных дизелях мощностью 40...275 кВт на легковых и грузовых машинах, используемых в лесном и сельском хозяйстве. Применение цельномасляного дизельного топлива требует внесения некоторых изменений в конструкцию двигателя, а также очистки масла от воды и растительного клея¹¹⁾. Обезвоживание биотоплива необходимо во избежание гидролиза масла при высоких температурах с образованием корродирующих жирных кислот.

Значительны масштабы использования смешанного — растительные масла с нефтепродуктами — биодизельного топлива под названием «Н-Вю» в ФРБ¹⁴⁾. Предполагалось, что «Н-Вю» заместит в 2007 г. 15 %, а в 2008 г. — 25 % потребляемого в Бразилии нефтяного соляра с экономией около 250 млн долларов США. При этом новое биодизельное топливо содержит меньше серы, чем традиционное.

Цельномасляное биотопливо положительно зарекомендовало себя на германских блочных ТЭС со стационарными дизельными двигателями. Охлаждающей жидкостью для последних служит то же рапсовое масло. Например, в земле Бавария введено в эксплуатацию 25 дизельных электростанций с единичной мощностью 5...220 кВт. Выработка 1 кВт·ч электроэнергии требует ~ 0,25 литра рапсового масла. При этом двигатели нуждаются в минимальных изменениях конструкции, в основном сводящихся к замене топливопроводов и форсунок.

Имеются предложения о применении биодизельного топлива для тепловозов и теплоходов.

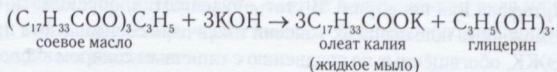
Метиловые эфиры жирных кислот. Природные жиры по своему химическому составу являются сложными эфирами глицерина и жирных кислот, или триглицеридами жирных кислот⁴⁾. Например, растительное соевое масло суть триглицерид олеиновой кислоты ($C_{17}H_{33}COO$)₃C₃H₅; животные жиры, бараний или говяжий, — эфиры стеариновой кислоты ($C_{17}H_{35}COO$)₃C₃H₅, и т. д. В табл. 45 названы жирные кислоты, соответствующие тем или иным природным жирам.

Таблица 45

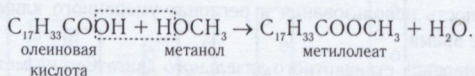
| Жирная кислота | Химическая формула | Природный жир |
|----------------|--------------------|--------------------------------------|
| Пальмитиновая | $C_{15}H_{31}COOH$ | Сливочное, пальмовое масла |
| Линолевая | $C_{17}H_{31}COOH$ | Масла кукурузное, хлопковое, маковое |
| Линолиновая | $C_{17}H_{29}COOH$ | Льняное масло |

¹⁴⁾ Бразилия знает, чем заменить нефть // Латинская Америка. — 2007. — № 1. — С. 108.

Омыление природных жиров в щелочной среде приводит к образованию мыл-солей щелочных металлов жирных кислот:



При недостатке щёлочи продукты омыления содержат в основном свободные жирные кислоты, здесь — олеиновую. Последняя легко вступает в реакцию этерификации с метиловым спиртом, образуя сложный эфир — метилолеат:



Метилолеат является одним из вышеупомянутых МЭЖК — биодизельных топлив. Последние, следовательно, могут быть изготовлены из любого природного жира: растительного или животного, жидкого или твёрдого. Реакции омыления и этерификации совмещаются в одном процессе, при котором из смеси масла, метанола и едкой щёлочи при температуре 49 °С образуется⁹⁾ двухслойная композиция из МЭЖК в верхнем слое и глицерина — в нижнем. Поэтому производство биодизельного топлива может осуществляться и в кустарном масштабе. После отделения метилэфиров от глицерина МЭЖК промываются водой и практически готовы к использованию. Основные показатели метилэфиров и традиционного соляра как топлив достаточно близки¹²⁾ (табл. 46).

Таблица 46

| Основные показатели | Виды топлив | |
|---|-------------|-------------------------------------|
| | МЭЖК | Летний соляр европейского стандарта |
| Плотность при 15 °С, кг/м ³ | 885 | 835 |
| Вязкость при 40 °С, мм ² /с | ≥ 4,5 | 3,5 |
| Цетановое число | 51 | 53 |
| Температура помутнения, °С | 0...–5 | ≥ –5 |
| Величина низшей теплотворной способности, ГДж/т | 38 | 43 |
| Содержание многоядерных аренов, мас. % | 0 | 4 |
| Содержание кислорода, мас. % | 11 | 0 |
| Содержание серы, г/т | < 10 | < 10 |

Авторы⁹⁾ рисуют идиллическую картину использования метилэфиров: выхлопные газы дизелей практически не содержат сажи и издают запахи жареного картофеля или попкорна... В статье¹²⁾, напротив, обращается внимание на возможность повышенных эмиссий токсичных оксидов азота при сгорании МЭЖК, обогащённых по сравнению с типичным соляром кислородом. Другими объективными качествами отрицательного свойства для метилэфирного топлива являются:

- бóльший на 5...8 % относительно нефтяного соляра расход;
- чувствительность к МЭЖК лакокрасочных покрытий;
- возможность использования в регионах умеренного климата только в летнее время.

Полный перевод стандартного дизельного двигателя на метилэфирное биотопливо обуславливает необходимость внесения незначительных конструктивных изменений. Подмешивание же к соляру до 1/5 по массе МЭЖК не требует переделок двигателя. Между тем даже небольшие добавки подобного рода обеспечивают существенную экономию нефтяного топлива. Согласно расчётам У. Спенса¹⁵⁾ подмешивание к традиционному дизельному топливу 2 мас. % МЭЖК замещало бы ежегодно 5,45 млн м³ соляра в США.

Метилэфирное биодизельное топливо имеет в общем равные топливные характеристики, независимо от использованной в качестве исходного сырья фитомассы (рис. 80). В среднем из 1 т семян рапса выходит 300 кг масла. Последнее даёт 270 кг МЭЖК. В странах Азии основным видом сырья для выработки метилэфиров служит пальмовое масло, в США и ФРБ — соевое, в Европе — рапсовое. В Малайзии, например, возводится крупное предприятие¹⁶⁾, которое будет ежегодно производить ~ 200 тыс. т МЭЖК из пальмового масла. В 2007 г. планировался перевод всего транспорта страны с дизельными двигателями на биотопливо.

Технология производства метилэфиров из рапсового масла в Чехии начинается с выжимания масла из семян прессами. Твёрдые отходы процесса прессования — жом — являются кормом для домашнего скота. Масло же, очищенное отстаиванием и фильтрованием, смешивается с метиловым спиртом и щёлочью, охлаждается и поступает на этерификацию. Последняя осуществляется в присутствии сложных эфиров спиртов и ортофосфорной кислоты. Указанная технология реализована на нескольких предприятиях, производящих ежегодно 300...30 000 т МЭЖК.

¹⁵⁾ Спенс У. Возобновляемые биотоплива уже вошли в нашу жизнь и останутся надолго // Нефтегазовые технологии. — 2007. — № 6. — С. 68.

¹⁶⁾ В Малайзии построят завод по производству автомобильного биотоплива // <http://auto.lenta.ru/news/2006/06/20/biodiesel/>

Метилэфирное биодизельное топливо, получаемое из животных масел, отличается худшей морозостойкостью. Не исключена также переработка на МЭЖК рыбных жиров. Последние, взятые в натуральном виде или подмешанные к нефтяному соляру, представляют существенную опасность для работоспособности двигателя.

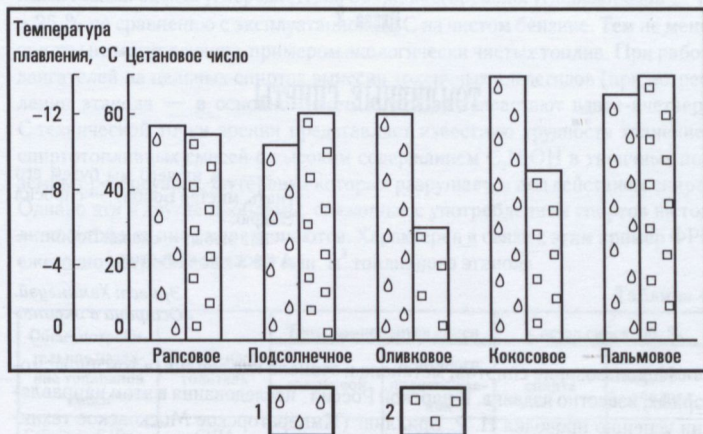


Рис. 80. Некоторые топливные характеристики МЭЖК: цетановое число (1) и температура застывания (2), — из различных растительных масел. Исходные данные М. Коскинена, С. Сурандера и М. Нурминена (2006 г.)

В заключение главы следует отметить, что целноомасляные и метилэфирные биодизельные топлива вряд ли будут производиться в больших объемах из пищевой биомассы. Сырьём в данном случае послужат технические масла: «деревянное» (непищевое оливковое), жирное из околоплодника масличной пальмы *Elaeis guineensis* и пр. Небезынтересно использование на топливо кухонных отходов растительных масел. В Бельгии¹⁷⁾ только за 2005 г. собрали порядка 7 тыс. т сбросного масла, установив в крупных магазинах специальные ёмкости для сбора жировых отходов у посетителей.

¹⁷⁾ Бельгийцы собирают масло для производства биотоплива // www.podrobnosti.ua/technologies/transport/2006/12/2.

Глава 2

ТОПЛИВНЫЕ СПИРТЫ

«— ...А из чего мы будем его гнать, мистер Бобби? — спросил Эндрю.

— Из рыбы, — сказал Бобби. — А также из креветок.»

*Эрнест Хемингуэй.
«Острова в океане»*

Использование спиртов, метанола и этанола как топлив, в том числе моторных, известно издавна. В царской России²⁾ исследования в этом направлении успешно проводил Н. Р. Бриллинг (Императорское Московское техническое училище), подытоживший полученные результаты в декабре 1914 г. Денатурированный этанол потребляли автомобильные четырёхцилиндровые и лодочные одноцилиндровые карбюраторные ДВС. Знаменитый автомобиль Генри Форда (США) «Форд-Т», выпуск которого был начат в 1903 г., мог быть заправлен как нефтяным бензином, так и C_2H_5OH .

В настоящее время в качестве моторных топлив используются и цельные спирты, и смеси спиртов с бензином и соляром. Последние, содержавшие спирты в объёме 1/20...1/10 от объёма смеси, вошли в эксплуатацию уже в 70-е гг. XX века (табл. 47).

Позже приступили к использованию топливных смесей со многобольшим содержанием спиртового компонента. Например, в США применяются смеси марок «E85» и «M85», содержащие 85 об. % этанола или метанола и 15 об. % бензина.

В 2002 г. на территории этой страны¹⁸⁾ эксплуатировалось ~ 519 тыс. автомобилей, преобразующих энергию не чистого традиционного нефтяного топлива, а сжиженных газов (пропан-бутановая смесь, природный), топлив-

¹⁸⁾ Решетов В. Неполный бак // Вокруг света. — 2003. — № 2. — С. 64—65.

ных смесей и электричества. Среди этого автопарка насчитывалось ~ 16 % единиц, управляемых смесью «Е85», и около 1 %, потребляющих бензино-метанольную композицию «М85». В целом опыт применения спиртотопливных композиций в условиях США положителен. Уже относительно небольшое содержание C_2H_5OH в смеси с бензином сокращает выбросы с выхлопными газами оксида углерода (II) на 30 %, несгоревших углеводородов — на > 25 % по сравнению с эксплуатацией ДВС на чистом бензине. Тем не менее спирты не могут служить примером экологически чистых топлив. При работе двигателей на цельных спиртах эмиссии токсичных альдегидов (при потреблении этанола — в основном ацетальдегида) возрастают вдвое-вчетверо. С технической точки зрения представляет известную трудность хранение¹⁹⁾ спиртотопливных смесей с высоким содержанием C_2H_5OH в типичных подземных резервуарах, футеровка которых разрушается под действием спирта. Однако эти и другие проблемы, связанные с употреблением спиртов на топливо, в той или иной мере решаются. Характерен в связи с этим пример ФРБ, ежегодно потребляющей 16 млн. м³ топливного этанола.

Таблица 47

| Общепотребительное название топливной смеси | Страна-изготовитель | Типы компонентов смеси | | Состав смеси, об. % | |
|---|---------------------|------------------------|-------------------------|---------------------|-------------------|
| | | спиртовой | нефтяного происхождения | спирта | нефтяного топлива |
| Газохол «Е10» | США | этанол | бензин | 10 | 90 |
| Дизохол | То же | метанол | соляр | 10 | 90 |
| Карбюрол | Франция | этанол | бензин | 5...10 | 90...95 |

В 1975 г. началась реализация²⁰⁾ государственной программы «Проалкохол», цель которой — заместить нефтяное моторное топливо C_2H_5OH . В бензин подмешивали 1,1 об. безводного спирта, экономя тем самым 162 тыс. м³ нефтяного топлива ежегодно. Четыре года спустя общепотребительной стала топливная композиция, содержащая 14,1 об. % этанола. Её применение позволило сберечь 2,2 млн м³/год бензина. В 1981 г. использование спиртового топлива обеспечило возможность реэкспорта ~ 1,4 млн м³ низкооктанового бензина, полученного из импортной нефти.

¹⁹⁾ Несовместимость этанолосодержащих топлив с подземными резервуарами для хранения // Нефтегазовые технологии. — 2006. — № 10. — С. 74.

²⁰⁾ Афанасьев С. Д., Гринкевич Р. Н., Жилина Л. В. Опыт замещения нефти альтернативными источниками энергии // Энергохозяйство за рубежом. — 1984. — № 2. — С. 1–4.

К 1985 г. 2,5 млн единиц бразильского автотранспорта²¹⁾, в т. ч. весь городской в мегаполисе Сан-Паулу, потребляло чистый, крепостью 96°, этанол. Теперь же этот показатель превысил 3 млн, а 90 % эксплуатирующихся автомобилей рассчитано на питание спиртобензиновыми топливными смесями.

С 1976 г. в ФРБ вводятся электростанции мощностью 50 кВт со спиртовыми мотор-генераторами. Они предназначены для снабжения электроэнергией отдаленных поселений в джунглях Амазонии.

Объективное качество спиртов — меньшая энергетическая плотность сравнительно с нефтяным топливом. Теплотворная способность 1 т этанола соответствует 726 кг, 1 т метанола — 500 кг бензина. Поэтому приготовление горючей смеси в карбюраторном ДВС при условии стехиометрического горения требует больших затрат спирта (табл. 48). При отпускной цене (2005 г.) на биоэтанол топливного назначения в Европе 590..600 евро за 1 м³ его повышенный по сравнению с бензином расход может сделать нерентабельным²²⁾ спиртовое топливо как таковое.

Таблица 48

| Состав горючей смеси | Содержание компонентов смеси, мас. % | | Теплотворная способность, МДж/кг |
|----------------------|--------------------------------------|--------|----------------------------------|
| | горючее | воздух | |
| Бензиновоздушная | 6,3 | 93,7 | 2,682 |
| Этаноловоздушная | 10,5 | 89,5 | 2,640 |

В то же время октановое число этанола составляет 94, за счёт чего степень сжатия двигателя повышается до 10. Соответственно возрастают мощность и крутящий момент ДВС. Для автомобиля «Сааб-9-5 Аэро» при заправке спиртом указанные характеристики увеличиваются на 20 и 25 %.

Использование в качестве автомобильного топлива цельного C_2H_5OH невозможно без внесения известных изменений в конструкцию двигателя. Применение спиртобензиновых смесей не требует переделок ДВС. Производство топливной композиции в данном случае заключается в подмешиванию к бензину обезвоженного (содержание воды $\leq 0,5...1,0$ мас. %) этанола. Установлено, что каждый дополнительный процент содержания C_2H_5OH в смеси обуславливает повышение октанового числа последней на 0,2..0,3 по сравнению с начальной характеристикой детонационной стойкости бензина,

²¹⁾ Инаури Т. В. Использование биомассы для нужд энергетики // Энергохозяйство за рубежом. — 1985. — № 3. — С. 38–40.

²²⁾ Слотер Б. Биотоплива — панацея от всех бед? // Нефтегазовые технологии. — 2007. — № 6. — С. 64–65.

принятого для изготовления композиции. Этанол, идущий на подмешивание, производится согласно упрощённой технологии ректификации и не очищается от метанола и сивушных (бутанол, пропанола и пр.) спиртов. Производство биоС₂Н₅ОН в регионах умеренной климатической полосы возможно из зерновых и сахарной свёклы. В европейских странах урожайность этих культур определяет следующий средний выход биоэтанола с 1 га занятых сельскохозяйственных угодий (м³):

| | |
|-----------------------|-----|
| зерновые | 2,0 |
| сахарная свёкла | 5,0 |

В тропиках наиболее выгодной для производства С₂Н₅ОН культурой служит сахарный тростник. Выход биоэтанола в расчёте на 1 га земли под тростником равен 3,95 м³. Менее продуктивны маниок и кукуруза, дающие 1,57 и 1,18 м³/га соответственно. В условиях ФРГ продукция, получаемая с 1 гектара сахарного тростника, эквивалентна по теплотворной способности 1,8 т нефтяного бензина.

Выше (ч. 2, разд. 3, гл. 3; разд. 4, гл. 2) подробно разобраны вопросы производства топливного этанола из сбросной и культивируемой биомассы. Ранее перспективы применения в данном направлении биоС₂Н₅ОН ограничивались его высокой стоимостью. В США (1980 г.) 1 т этанола обходилась в 641 доллар. Теперь же, в условиях высоких и постоянно растущих цен на нефть, обещает быть рентабельным использование как автомобильного горючего в лесной промышленности¹⁰⁾ Карелии даже гидролизного спирта, производство которого наиболее затратно энергетически (см. табл. 41). Здесь топливные композиции из бензина и этанола окажутся дешевле цельного нефтяного бензина на 1/5...1/4. Для сравнения, порядка половины тракторного парка в лесной промышленности Швеции и Финляндии использует как горючее продукты лесохимического производства — метанол и гидролизный этанол, цельные и в смеси с нефтепродуктами.

Менее пристально рассмотрена в литературе проблема использования на топливо метанола²³⁾. Положительные качества СН₃ОН в этом аспекте вполне очевидны:

- детонационная стойкость высока — один лишний процент содержания метанола в спиртобензиновой композиции эквивалентен увеличению октанового числа смеси на 0,42...0,46;
- ДВС на обогащённой топливом спиртовоздушной смеси развивают большую на 5...7 % мощность по сравнению с потреблением нефтепродуктов;

²³⁾ Нетрадиционные источники энергии и их комплексное освоение / ВНИИКТЭП. — М., 1985. — С. 91—94, 135, 136.

- уменьшаются, подчас на порядок, эмиссии токсичных оксидов азота и углерода (II).

В бывшем СССР в конце 70-х гг. прошлого века проводились промышленные испытания метанолюбениновых топливных композиций на легковых (ВАЗ) и грузовых (ЗИЛ-130) автомобилях. Подмешивание 5 мас. % CH_3OH к бензину не требовало конструкционных изменений двигателя, но давало смесь, пригодную лишь как летнее горючее. Расслоение композиции имело место уже при температуре -3°C . При её сгорании расход топлива по сравнению с чистым бензином возрастал на 1,7 %. Поэтому экономия бензина за счёт применения отечественного варианта «М10» составляла не 5, а 3,3 %.

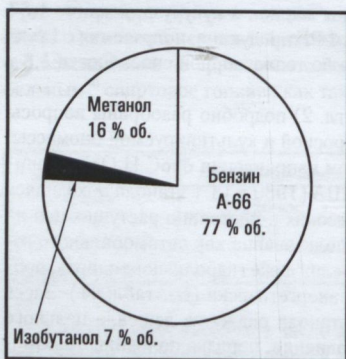


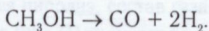
Рис. 81. Состав морозостойкой спиртобензиновой топливной композиции. Исходные данные²³⁾

Смеси с содержанием метанола в пределах 15...20 мас. % предполагают несущественные переделки ДВС и стабилизацию композиции за счёт ввода в неё 7 мас. % изобутанола. Топливная композиция состава, показанного на рис. 81, не расслаивается до температуры -45°C . Её октановое число составляет 80...82. Применение смеси обеспечивало уменьшение выбросов CO и оксидов азота на 10...20 и 30...35 % соответственно. Как видно, метанолюбениновая композиция позволяет достичь двух важных целей: очистить выхлоп ДВС и широко применять низкооктановый прямогонный бензин.

Небезынтересна конструкция карбюраторного двигателя, предусматривающая раздельную подачу бензина и метанола. В подобном варианте отпадает необходимость централизованного приготовления и стабилизации метанолюбениновых смесей, а также решается проблема запуска двигателя на морозе при 5%-ном содержании CH_3OH в топливной композиции. Наиболее выгодна в экономическом аспекте подача водного раствора метанола с концентрацией последнего 25 об. %. Затраты спирта при этом снижаются полтора-двукратно.

Перевод автотранспорта на чистый CH_3OH невозможен без существенных изменений конструкции и рабочего процесса карбюраторных двигателей.

Весьма перспективно²⁴⁾ каталитическое разложение метанола в реакторе, устанавливаемом на шасси автомобиля:



ДВС в данном случае потребляет выделяющийся водород (см. разд. 2, гл. 3), что экономичнее и безопаснее в природоохранном аспекте, чем непосредственное питание двигателя метанолом.

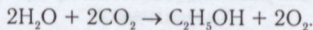
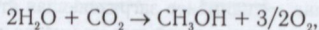
Использование метанола и этанола в дизельных двигателях существенно затруднено низкими цетановыми числами топливных спиртов:

| | |
|---------------------------------------|-----|
| CH_3OH | 3,0 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 8,0 |

Спиртовое биодизельное топливо способно к воспламенению лишь при очень высоких значениях степени сжатия — 25 против типичных 16...18 в рабочем цикле и 20...22 при запуске двигателя. Соответственно уменьшается моторесурс дизеля. В ФРГ проводились опытные работы по переводу на метанол дизельных городских автобусов¹³⁾. Специалисты фирмы «MAN» решили проблему, добавив в конструкцию дизеля свечу зажигания. При этом течение процессов смесеобразования и сгорания не изменялось. В корпорации «KHD» в цилиндры двигателя подавали с некоторым опережением через специальную форсунку запальный нефтяной соляр. Его впрыскивали в объёме 5 % от объёма подачи спирта. Судя по отсутствию дальнейших публикаций на эту тему, эксперименты не были успешными.

Производство биометанола с помощью пиролиза древесины имеет давнюю историю. Об этом свидетельствует устаревшее техническое название CH_3OH — «древесный спирт». В США разработана²³⁾ технология преобразования сбросной бумаги в метанол. Поскольку в этой стране ежегодно поступают в отходы сотни миллионов тонн бумаги, постольку производство био CH_3OH этим методом обещает быть крупномасштабным и рентабельным.

По-видимому, в корне изменит положение спиртов как топлив промышленное освоение их фотокаталитического синтеза из воды и углекислого газа:



Устранение энергетически затратной переработки БЭС позволит сделать спирты дешёвым и доступным топливом, прежде всего моторным.

²⁴⁾ Орлов Д. Теплота спасёт мир // Вокруг света. — 2003. — № 2. — С. 67–73.

Глава 3

РАЗЛИЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ

«Старое не цветёт, и деревья
дряхлеют...Если не искать упорно
всё изменчивое, не будет новизны»

Хаттори Тохо

Ранее речь шла о топливных продуктах, вырабатываемых при реализации двух процессов переработки биомассы — экстракции масел и спиртового брожения. Эти процессы давно и прочно — хотя и не в топливных целях — освоены промышленностью, а их продукты становятся либо уже стали топливами, успешно замещающими нефтяные. В частности, в США топливная композиция¹⁹⁾ «E85», на 17/20 своего объёма состоящая из этанола, распространяется > 900 автозаправочными станциями. БиоC₂H₅OH занял в топливном балансе страны²²⁾ пока ещё скромную, но заметную долю: около 4 %.

Однако и другие (табл. 8) направления физико-химической переработки биомассы на топливо представляют большой интерес. Их продукты используются много меньше спиртовых и природно-жировых биотоплив. Но это положение может измениться в ближайшем будущем уже потому, что сбросную биомассу (например, ТБО) необходимо, по выражению Барри Коммонера, куда-то девать. Деть её возможно на топливную переработку. Согласно имеющимся данным²⁵⁾, например, пиролиз и использование продуктов пиролиза в качестве топлив — наименее загрязняющая атмосферу и наиболее рентабельная технология утилизации бытового мусора, не считая его подземного захоронения.

В настоящей работе в соответствующих главах первой и второй частей уже в той или иной мере рассматривались процессы переработки биомассы, свойства и области применения получаемых биотоплив. Здесь остаётся лишь добавить некоторые примеры обзорного характера.

²⁵⁾ Использование вторичных ресурсов. — М.: Экономика, 1981. — С. 116.

Газы пиролиза. Состав так называемого древесного газа, получаемого сухой перегонкой дерева, показан на рис. 82. В зависимости от температуры, при которой осуществляется пиролиз, состав газа закономерно изменяется²⁶⁾. При низкотемпературном (≤ 280 °C) процессе древесный газ представлен в основном оксидами углерода с преобладанием CO. Среднетемпературный — 280...500 °C — вариант увеличивает выход метана, что существенно повышает энергетическую плотность продукта. При температуре 700 °C и более углеводородный компонент газовой смеси разлагается до элементов. Как следствие, газ высокотемпературного пиролиза — это главным образом водород. Теплотворная способность получаемого газа также весьма вариабельна (табл. 49).

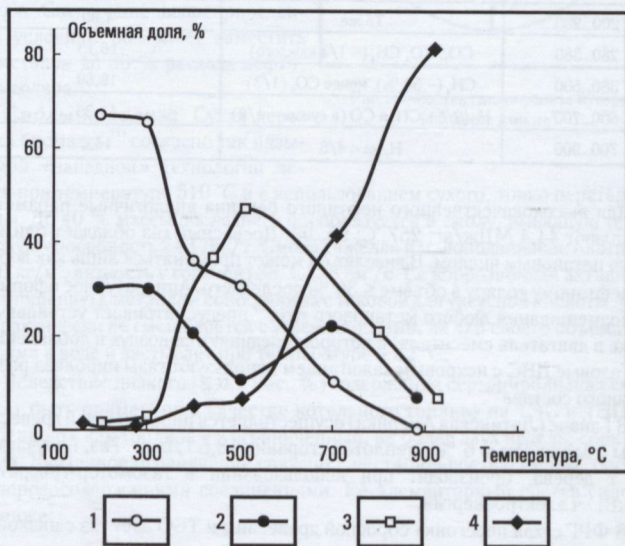


Рис. 82. Состав древесного газа: 1 — CO₂; 2 — CO; 3 — метан; 4 — водород.
Исходные данные²⁶⁾

Газ с максимальным энергосодержанием выходит при среднетемпературном пиролизе древесины. Очищенный от летучих фракций смолы, он применяется как топливо для ДВС в целом и газомотор-генераторов в частности.

²⁶⁾ Технология лесохимических производств. — М. — Л.: Гослесбумиздат, 1953. — С. 45.

Действительно, чистый газообразный метан характеризуется следующими топливными константами:

низшая теплотворная способность, МДж/кг.....50,05
 температура воспламенения, °С.....650
 октановое число.....130

Таблица 49

| Температурный интервал процесса, °С | Основные компоненты газа | Теплотворная способность, МДж/м ³ |
|-------------------------------------|--|--|
| 150...200 | CO ₂ и CO (2:1) | 5,47 |
| 200...280 | То же | 4,99 |
| 280...380 | CO ₂ , CO, CH ₄ (- 1/3 каждого) | 16,13 |
| 380...500 | CH ₄ (~ 50 %), менее CO ₂ (1/3) | 19,69 |
| 500...700 | H ₂ (2/5), CH ₄ и CO (в сумме - 1/2) | 14,96 |
| 700...900 | H ₂ на < 4/5 | 13,0 |

Для высококачественного нефтяного бензина аналогичные параметры составляют 44,4 МДж/кг; 257 °С; 95...98. Древесный газ обладает близким к нулю цетановым числом. В дизелях он может применяться лишь как добавка к нефтяному соляру в объёме ≤ 30 % последнего. Аппаратурное оформление подмешивания любого метанового газа¹³⁾ предусматривает установку на впуске в двигатель смесителя, в котором соединяются воздух и добавленный газ. Газовые ДВС с искровым зажиганием используют газы пиролиза разнородного состава²³⁾.

В Гайане (Латинская Америка) осуществляется пиролиз сухой древесной массы с влажностью 6 % и теплотой сгорания 18,5 ГДж/т. Газ, получаемый из 1 т дерева, производит при использовании в газомотор-генераторе 870 кВт·ч электроэнергии.

В ФРГ сухая перегонка сбросной древесины и ТБО даёт газ с низкой — 5,03 МДж/м³ — энергетической плотностью. Его состав наполовину азотный (рис. 83). Пиролизным газом питаются тепловые электростанции мощностью 0,2...10 МВт с газовыми ДВС. В среднем переработка 1 т мусора обеспечивает генерирование 500 кВт·ч электроэнергии.

Биогаз. Всё вышеизложенное справедливо и в отношении газа метанового брожения. Так, В. П. Шкаликова и Н. Н. Патрахальцев¹³⁾ опробовали подачу в цилиндры дизеля вместе с воздухом биогаза. Последний состоял на 50...70 % своего объёма из метана. Наилучшие показатели эксплуатации двигателя имели место при соблюдении двух следующих условий:

- минимальный темп подачи соляра;
- число оборотов не более 22...27 в секунду.

При бóльших значениях скорости биогаз не полностью сгорает в цилиндрах и испытывает окисление в такте выхлопа, повышая температуру выхлопных газов до 600 °С и более. При этом резко возрастает износ двигателя. Следование вышеприведенным условиям позволяет заместить биометаном до 30 % расхода нефтяного соляра.

Смолы пиролиза. Сухая перегонка биомассы⁽¹⁾ согласно так называемой «западной» технологии ведётся при температуре 510 °С и с использованием сухого, тонко перетёртого сырья. До 40 % массы последнего преобразуется в смолу, имеющую теплотворную способность 24 ГДж/т. Смола тяжёлая и малоподвижная: плотность 1300 кг/м³, вязкость у горячей (88 °С) 28 см²/с. Её коррозионная активность по отношению к металлам сопоставима с таковой для уксусной кислоты. Смола практически не смешивается с углеводородами, на 4/5 своего объёма растворима в воде и застывает при температуре +32 °С.

Вследствие низкого ($\leq 0,2$ мас. %) содержания серы пиролизная смола может быть применена в качестве котельного топлива на ТЭС и ТЭЦ. Её особенность как топлива — ограниченный, не более двух недель, срок хранения. Указанное ограничение связано с нестабильностью смолы, богатой кислородосодержащими соединениями. Её элементарный состав (мас. %) дан ниже:

| | |
|---------|------|
| С | 52,7 |
| О | 25,2 |
| Н | 5,9 |

В среднем 16,2 % массы получаемой смолы приходится на воду.

Предполагается, что эта разновидность биотоплива может использоваться как горючее для специальных ДВС.

«Жидкое дерево», или «древесная нефть». Состав и свойства получаемых при гидрокрекинге древесины углеводородных жидкостей описаны

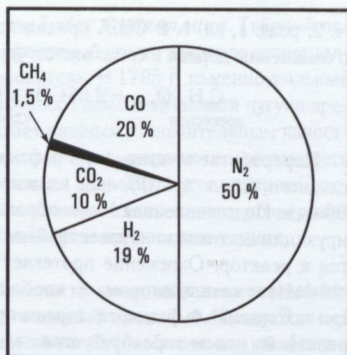
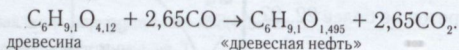


Рис. 83. Состав газа пиролиза мусора. Исходные данные²⁵⁾

в ч. 2, разд. 1, гл. 1. В США проводились²⁷⁾ опытно-промышленные работы по ожигению дерева в среде оксида углерода (II):



Переработке в «древесную нефть» предшествуют сушка и измельчение исходного сырья до 10%-ной влажности и частиц с размерами не более 100 мкм. Подготовленная таким образом древесина смешивается с рециркулирующим носителем — известной частью «жидкого дерева» — и направляется в реактор. Ожижение протекает в термобарических условиях 340 °С и 23 МПа с катализатором — карбонатом натрия в количестве 5 мас. %. При нахождении сырья в реакторе на протяжении 20 мин 50...70 % принятой древесной массы преобразуется в «древесную нефть» с плотностью 1100...1200 кг/м³ и теплотой сгорания 35,6 ГДж/м³. (Теплотворная способность исходного дерева равна 9,64 ГДж/м³.) Элементарный состав натуральной и ожигенной древесины существенно различается (табл. 50).

Таблица 50

| Содержание, мас. % | Предмет анализа | |
|--------------------|-----------------------|-------------------|
| | Натуральная древесина | «Древесная нефть» |
| Углерод | 24,0 | 77,0 |
| Кислород | 22,9 | 8,4 |
| Водород | 3,0 | 6,5 |
| Азот | 0,1 | 0,4 |
| Вода | 50,0 | 0,0 |

По физико-химическим характеристикам «жидкое дерево» схоже с остатками переработки тяжёлых нефтей Венесуэлы. Как таковое оно может замещать топочный нефтяной мазут. С 1929 г. (Германия, корпорация «ИГ Фарбениндустри») известна переработка ожигенной древесины в лёгкие фракции, аналогичные по свойствам и областям применения нефтепродуктам. В частности, издержки на производство из «древесной нефти» бензина были на 28 % меньше, чем на получение из этой же древесины биоэтанола.

Гидрокрекинг с преобразованием взятого сырья в нефтеподобные масла, от пекообразных до подвижных с вязкостью 5 мПа·с, возможен не только для древесины. Различная сбросная биомасса сельскохозяйственного производства (см. рис. 17) по составу аналогична дереву и также может ожигаться.

²⁷⁾ Биомасса как источник энергии. — М.: Мир, 1985. — С. 159-166, 170-181

Углистые остатки пиролиза: твёрдое биотопливо. Твёрдый остаток сухой перегонки древесины, или древесный уголь, издревле применялся в металлургии как топливо и восстановитель. В 1795 г. каменноугольный кокс вытеснил в Великобритании из процесса доменной плавки чугуна древесный уголь. Однако последний обладает важным положительным качеством — отсутствием серы, что необходимо при выплавке металлов высшего качества. Так, в ФРГ до настоящего времени древесный уголь широко распространён в сталелитейной промышленности. Углежжению подвергают древесину эвкалипта, выращиваемого на энергетических плантациях.

Масштабы производства древесного угля в Бразилии так велики, что углежжение упоминается и в произведениях современных национальных писателей. В повести О. Ф. Жуниора²⁸⁾ от лица главного героя, шофёра, ведётся рассказ о труде углежого: «Тут он объяснил мне, как обжигают дерево на уголь, и я понял, почему компания насажала столько эвкалиптов... Я спросил: а почему выжигают уголь только из эвкалиптов? Он подумал и сказал: "Должно быть, растут быстро"».

К достоинствам древесного угля как твёрдого топлива относится его исчезающе малая (< 1 %) зольность. Теплотворная способность древесного угля значительно превосходит данный показатель у исходной древесной щепы: 31,65 и 20,7 ГДж/т соответственно.

Пиролиз ТБО²⁷⁾ после удаления летучих продуктов, газа и смолы даёт 20 % к массе исходного мусора углистого остатка. После сепарации стекла и сбросных цветных металлов — цинка, меди и алюминия остаток может использоваться как твёрдое топливо. Его теплота сгорания равна 19,1 ГДж/т.

Элементарный состав углистого остатка пиролиза ТБО, называемого в монографии²⁹⁾ «пирокарбон», нестабилен (мас. %):

| | |
|------------|------------|
| C..... | 72,8..89,4 |
| H..... | 2,4..5,7 |
| S+O+N..... | 8,3..21,5 |

Его вариации предопределяет продолжительность процесса сухой перегонки при стабильной и равной 500 °С температуре. Чем дольше пиролиз, тем выше содержание в «пирокарбоне» углерода. Массовые же доли водорода, кислорода, азота и такой вредной примеси, как сера, в той же мере сокращаются.

²⁸⁾ Освальдо Франса Жуниор. Бразилец Жорже // Латинская Америка. — М.: Художественная литература, 1985. — Вып. 3. — С. 125.

²⁹⁾ Алексеев Г. М., Петров В. Н., Шпильфогель П. В. Индустриальные методы санитарной очистки городов. — Л.: Стройиздат, 1983. — С. 49.

Во многих случаях технологии переработки БЭС в топлива, прежде всего жидкие, держатся в секрете и лишь глухо упоминаются на страницах открытой печати. Так, по словам авторов¹²⁾, методика преобразования растительных масел и животных жиров под названием BTL (Biomass To Liquid — «биомасса в жидкость») позволяет получать биодизельное топливо с цетановым числом ≥ 84 и низшей теплотворной способностью 44 ГДж/т. Оно устойчиво на холоде вплоть до температуры $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и образует при сжигании 1 т 0,5...1,5 т CO_2 .

Дж. Холгрэн³⁰⁾ сообщает о разработанной для утилизации лигноцеллюлозной сбросной биомассы технологии UOP (США). Следуя ей, возможно выработать биотоплива, замещающие 30...40 разновидностей жидких нефтяных топлив, в т. ч. газотурбинное.

Необходимо отметить, что переработка БЭС должна осуществляться комплексно. Тогда она характеризуется технологической эффективностью и экономической рентабельностью. Например, производство биоэтанола из сахарного тростника³¹⁾ при использовании жома того же тростника в качестве технологического топлива позволяет вырабатывать не только целевой $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Излишек тепловой энергии, получаемой за счёт сжигания багассы, может утилизироваться для генерирования энергии электрической. В ФРБ биоэтанольный завод, перерабатывающий ежегодно 1 млн т тростника, в состоянии отпустить стороннему потребителю за тот же срок $\sim 5\text{ МВт} \cdot \text{ч}$ электроэнергии. Производство того же объёма последней на рядовой латиноамериканской ТЭС потребовало бы затраты порядка 1,5 т нефтяного мазута.

³⁰⁾ Холгрэн Дж. Биотоплива должны быть совместимы с традиционными топливами // Нефтегазовые технологии. — 2007. — № 6. — С. 66.

³¹⁾ Ивлева Т. Н. Этанол — «pro» и «contra» // Латинская Америка. — 2008. — № 2. — С. 62.