

ПЕРСПЕКТИВИ ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ПІРОЛІЗУ БІОМАСИ ДЛЯ ЗБІЛЬШЕННЯ ОБСЯГІВ ВИРОБНИЦТВА БІОПАЛИВ

А. М. Панчук, М. В. Панчук, Р. О. Дейнега*

ІФНТУНГ; 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15; тел. (0342) 506612;
e-mail: ztk@nimg.edu.ua

В представленій роботі проведено кількісний та якісний огляд, в якому показана можливість збільшення обсягів виробництва і використання відновлювальної енергії за рахунок наявності значної сировинної бази та впровадження технологій піролізу біомаси. Такий підхід дозволяє значною мірою заощаджувати викопні паливно-енергетичні ресурси та покращити стан навколишнього середовища. Разом з аналізом сучасного стану процесу піролізу наведено історію його розвитку та актуальність використання в енергетичних цілях, починаючи з стародавніх часів, в тому числі в Трипільських поселеннях на території сучасної України. Продемонстровано, що для максимального виходу деревного вугілля під час піролізу необхідна низька температура процесу та мала швидкість нагрівання; для отримання рідкої фази – висока швидкість нагрівання, низька температура процесу та коротка його тривалість, а для максимального виходу генераторного газу – висока температура та низька швидкість нагрівання. Наведено особливості отримання та масові виходи продуктів піролізу та представлено їхні технічні характеристики. Проведено порівняльну характеристику піролізного палива біонафти та традиційних рідких палив. Встановлено, що вартість біонафти та деревного вугілля у перерахунку на корисну енергію є меншою в порівнянні з викопним вугіллям, деревними та торифікованими пелетами. Тому використання цих продуктів в енергетичних цілях має досить значні перспективи. Визначено ряд енергетичних застосувань продуктів піролізу, найперспективнішими серед них є: використання біонафти в дизельних та газотурбінних двигунах, в котлах; її сумісне спалювання з викопним вугіллям та природним газом, а також газифікація піролізної рідини. Показано, що промислове використання технологій піролізу біомаси – це новий, перспективний напрямок в біоенергетиці, що в даний час знаходиться на початковій стадії розвитку.

Ключові слова: перетворення біомаси, альтернативні палива, технології піролізу, біонафта.

In the presented work, a quantitative and qualitative review was carried out, which showed the possibility of increasing of volumes the production and use of renewable energy due to the presence of a significant raw material base and the introduction of biomass pyrolysis technologies. This approach allows for a significant saving of fossil fuel and energy resources and improves the state of the environment. Along with the analysis of the current state of the pyrolysis process, the history of its development and the relevance of its use for energy purposes, starting from ancient times, including in the Trypil settlements on the territory of modern Ukraine, are given. It has been shown that for maximum char yield during pyrolysis a low process temperature and a low heating rate are necessary; for obtaining a liquid phase – a high heating rate, a low process temperature and a short duration, and for maximum output of generator gas – a high temperature and a low heating rate. The characteristics of pyrolysis product recovery and mass yields are given and their technical properties are presented. The comparative characteristics of bio-oil pyrolysis fuel and traditional liquid fuels were carried out. It was found that the cost of bio-oil and charcoal in terms of useful energy is lower compared to fossil coal, wood and torified pellets. Therefore, the use of these products for energy purposes has considerable prospects. A number of energy applications of pyrolysis products have been identified, the most promising of which are: use of bio-oil in diesel and gas turbine engines, in boilers; its combined combustion with fossil coal and natural gas; and gasification of pyrolysis liquid. It is shown that the industrial use of biomass pyrolysis technologies is a new, promising direction in bioenergetics and is currently at an early stage of development.

Keywords: biomass conversion, alternative fuels, pyrolysis technologies, bio-oil.

Вступ

Важливою тенденцією розвитку енергетики на сучасному етапі є збільшення використання відновлюваних джерел енергії – гідроелектростанцій, сонячних, геотермальних і вітрових електростанцій [1]. Відновлювана енергетика дозволяє організувати самодостатнє та децентралізоване енергопостачання і підвищи-

ти цінність місцевих ресурсів без залежності від імпорту, що особливо актуально для тих регіонів, де немає доступу до сучасних енергетичних систем, або для економік, що розвиваються, із зростаючими потребами в енергії [2].

Процес отримання енергії з біомаси динамічно розвивається в багатьох країнах світу, оскільки він має не тільки енергетичний, а й

екологічний аспект [3]. Такий стратегічний напрям використання енергії відповідає умовам сталого розвитку планети та стабільного економічного існування суспільства.

Перевагу за цього має виробництво біопалив другого покоління, що базуються на використанні нехарчової сировини. Цьому напрямку розвитку відновлюваних джерел енергії приділяється підвищена увага як з боку лідерів держав, представників науково-дослідницьких та громадських організацій, так і з боку бізнесу, оскільки, на думку багатьох аналітиків, це є перспективним напрямком розвитку «чистої» енергетики та усунення протиріч між агропромисловим комплексом та енергетичними компаніями [4].

Джерелами сировини для біопалива другого покоління в основному є різноманітні види сільськогосподарських та деревних відходів на основі лігноцелюлози, непридатних для використання у харчовій промисловості. Для цього також можна використовувати енергетичні дерева і трави (тополя, верба, міскантус, ятрофа тощо).

Ці насадження можуть рости на схилах, пагорбах, ярах, а також на малопродуктивних (маргінальних) землях, іноді навіть з перспективою відновлення цих земель без створення конкуренції з традиційними культурами [5]. Використання енергетичних культур також дозволяє зберегти лісовий фонд, для відновлення якого потрібні десятиліття.

Крім того, економіка сільського господарства та лісової продукції може бути покращена за рахунок використання деяких із цих відходів, як у випадку з ринком розробки гранульованого палива для ринків електроенергії та опалення. Слід зазначити, що 90 % світової продукції рослинної біомаси отримують з лігноцелюлози [6].

На відміну від інших відновлюваних джерел енергії, біомаса є універсальним джерелом енергії, яке можна використовувати як для виробництва електричної та теплової енергії, так і для палива на транспорті. Проте низька щільність енергії, нестабільність гранулометричного складу та фізичних властивостей біомаси є основними проблемами її використання.

Біомаса у вихідному стані має широкий розподіл вологи, нерівномірний розмір частин і низьку енергетичну щільність. У зв'язку з цим виникають труднощі при її зберіганні і транспортуванні. Усі ці причини обмежують використання біомаси [7].

З метою більш ефективного та економічного використання біомаси як сировини для вироб-

ництва транспортних палив необхідно покращувати її споживчі властивості. Одним із ефективних методів попередньої обробки та модифікації фізичних властивостей біомаси може бути процес піролізу [8].

Аналіз сучасних закордонних і вітчизняних досліджень та публікацій

Біомаса – це одне з перших джерел енергії, що використовувалось людьми. До біомаси відносять – рослинну сировину, торф, відходи деревини, паперу, натуральних та штучних волокон, харчових виробництв, тваринництва, водорості тощо. Як правило, целюлоза, геміцелюлози і лігнін є основними компонентами біомаси і складають приблизно 90-95 % від загальної ваги.

Целюлоза – природний полімер, полісахарид із довгою ланцюговою молекулою, яка утворена з повторюваних ланок, які складаються з двох глюкозних залишків. Загальна формула целюлози $(C_6H_{10}O_5)_n$, де n ступінь полімеризації складає від 6000 до 14000. Целюлоза стійка речовина, нерозчинна у воді і звичайних органічних розчинниках (спирт, ефіри), білого кольору.

Геміцелюлози - загальна назва групи речовин, близьких за хімічним складом до целюлози, але таких, що відрізняються від неї здатністю гідролізуватись та розчинятись в розбавлених лугах. Геміцелюлози – це здебільшого полісахариди: пентози $(C_5H_8O_4)_n$ та гексозани $(C_6H_{10}O_5)_n$ з п'ятьма або шістьма атомами вуглецю в основній ланці.

Ступінь полімеризації геміцелюлоз ($n = 60-200$) значно менший, ніж целюлози. Це сильно розгалужена молекула, що запобігає утворенню водневих зв'язків між полімерними ланцюгами. Таким чином, геміцелюлози мають аморфну макромолекулярну структуру з невеликою силою зв'язків, яка є відповідальною за порівняно легкий гідроліз зі слабкими кислотами та основами [9].

Крім целюлози та геміцелюлоз до складу клітинної оболонки входить ароматична сполука – лігнін, що скріплює целюлозні волокна і відрізняється великим вмістом вуглецю (60–66 %). Лігнін менш стійкий, ніж целюлоза і легко переходить в розчин при обробці деревини гарячими лугами, водними розчинами сірчистої кислоти або її кислих солей. Лігнін, виділений різними способами, відрізнявся за складом і властивостями. У хімічному сенсі лігнін – поняття загальне та умовне. У природі не існує двох однакових лігнінів. У літературі можна зустріти безліч формул лігніну [10].

Таблиця 1 – Порівняльна характеристика різних видів піролізу біомаси [17]

Процес піролізу	Час процесу, с	Швидкість нагрівання, °C/с	Розмір частинок, мм	Температура, °C	Вихід, %		
					рідкі прод.	вугілля	газ
Повільний	300...1800	0,1...0,2	5...10	300...700	30	35	35
Швидкий	0,5... 1,0	10...200	< 1	580...1000	50	20	30
Ультрапіроліз	< 0.5	>500	< 0.2	800...1200	75	12	13

Молекула лігніну невизначено велика і містить багато функціональних груп. Загальною структурною одиницею всіх видів лігніну є похідні фенілпропану. Згідно із сучасними уявленнями, лігнін – це складний тривимірний полімер ароматичної природи, що утворився в результаті поліконденсації декількох монолігнолів – коричневих спиртів (паракумарового, конеферилового, синапового).

Біомаса містить, хоча лише в невеликих пропорціях, ще одну фракцію, що складається з широкого спектру хімічних сполук, відомих як екстрактивні речовини. Середній вміст екстрактивних речовин в біомасі – 1-15 %, однак деякі дерева можуть мати близько 30 % екстрактивних речовин, відомих як дубильні речовини. Винятково неоднорідна екстрактивна фракція включає смоляні кислоти, жири, терпени, флавоноїди, лігнани, щербени, вуглеводи, дубильні речовини та неорганічні солі. Вони можуть мати захисну роль проти мікроорганізмів, тоді як деякі можуть служити резервом енергії [11].

Відомо, що більше 5500 років тому в Європі та на близькому сході використовувались технології піролізу для виробництва деревного вугілля [12]. Піроліз також використовувався для отримання різноманітних смол та бальзамуючих агентів у древньому Єгипті [13]. В свою чергу, наявність деревного вугілля дозволило забезпечити необхідні умови для розплавлення олова та міді і виготовлення бронзи. Основною сировиною для підтримання високої температури в металургійних горнах для мешканців Трипільських поселень, що знаходились на території сучасної України також було деревне вугілля. Для отримання деревного вугілля використовувались різні теплотехнічні споруди.

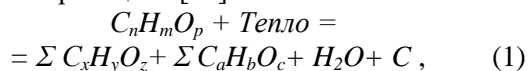
Слово піроліз походить від грецького “pyro” – за смислом вогонь та слова “lysis” за значенням розкладання, або руйнування на складові частини. Процес піролізу органічної речовини складається з одночасних та послідовних реакцій, коли органічний матеріал нагрівається в інертній атмосфері. У цьому процесі термічне розкладання органічних компонентів у біомасі починається при 300 °C і піднімається

до вищих температур – 800...1200 °C за відсутності кисню [14].

Основні хімічні процеси, що відбуваються під час проведення піролізу, наступні [10]:

- розщеплення вуглецевого скелету молекул;
- повне або часткове відщеплення функціональних груп з утворенням простих неорганічних сполук – води, аміаку, сірководню, оксиду та діоксиду вуглецю;
- полімеризація або конденсація вихідних молекул, утворених з них фрагментів та продуктів перетворення;
- ізомеризація (попередня або супутня) процесу деструкції;
- відщеплення водню (аж до виділення вільного вуглецю).

Процес піролізу може бути представлений загальною реакцією [15]:



де $C_nH_mO_p$ – біомаса;
 $C_xH_yO_z$ – рідини;
 $C_aH_bO_c$ – гази;
 C – вугілля.

В роботі [16] повідомляється, що серед сучасних технологій енергетичного використання біомаси найбільш універсальною, ефективною та дешевою є термічна конверсія методом піролізу. Істотною перевагою процесу піролізу є його самозабезпеченість, оскільки використання утворених палив дає тепло, необхідне для самого процесу та сушіння сирого матеріалу.

Висвітлення невирішених раніше питань

Залежно від умов експлуатації, піроліз може бути поділений на три основні категорії: звичайний, швидкий і ультрапіроліз. Вони відрізняються температурою процесу, швидкістю нагрівання, часом проведення процесу, розміром частинок біомаси тощо. Проте відносний вихід продукції залежить від технологічних параметрів процесу піролізу, як показано в таблиці 1.

Висвітлення основного матеріалу дослідження

Повільний піроліз відзначається малою швидкістю нагрівання, та проходить за низьких та середніх температур (300 – 700) °С. За цього виготовляються газоподібні, рідкі та тверді продукти піролізу [18]. Діапазони основних робочих параметрів та співвідношення виходу продуктів наведені в таблиці 1. Повільний піроліз є одним з найефективніших методів перетворення біомаси в деревне вугілля. У даному випадку час перебування парів в зоні піролізу досить тривалий, а компоненти у паровій фазі продовжують взаємодіяти між собою, що сприяє додатковому утворенню твердих речовин. Типовий процес повільного піролізу, оптимізований для виробництва дерев'яного вугілля, може виробляти 25 кілограмів біовугілля та 75 кілограмів газоподібних продуктів із 100 кілограмів беззольної сухої деревини.

Деревне вугілля виготовляється із біомаси шляхом піролізу у великих печах або репортах. Побічні продукти - різноманітні рідини та гази. Вихід продуктів реакції залежить від видів біомаси та умов нагрівання. Великі розміри частинок та повільне нагрівання сприяє утворенню вугілля шляхом збільшення часу контакту легких речовин із твердим вугіллем.

В даний час виробництво деревного вугілля виходить на новий рівень, що потребує створення досконаліших, добре організованих технологій і застосування матеріалів, які зможуть забезпечити максимальну енергоефективність та екологічну чистоту такого виробництва, котре буде в змозі забезпечити потреби та вимоги різних споживачів.

У процесі швидкого піролізу біомаса швидко (10...200) °С/с нагрівається до високої температури за відсутності кисню. Зазвичай під час проведення швидкого піролізу отримують від 60% до 75% рідких продуктів, 15 – 25% твердих речовин (головним чином деревного вугілля) та 10 – 20% газоподібної фази, що залежить від використовуваної сировини. Низькотемпературний швидкий піроліз (450...600) °С дозволяє максимізувати частку рідкого продукту. При більш високих температурах процесу (650...1000) °С основним продуктом є газ [19].

В даний час швидкий піроліз затвердився як спосіб термохімічної конверсії органічних матеріалів із значним потенціалом, особливо для виробництва рідкого палива, що може зберігатися та транспортуватися простіше та з меншими затратами, ніж тверда біомаса та хімічних продуктів [20, 21].

Високошвидкісний ультрапіроліз біомаси є перспективним процесом виробництва твердого, рідкого та газоподібного палива з біомаси. Цей процес характеризується високою температурою реакції між 450°C та 1200°C, дуже коротким періодом проходження газу (менше 1 с) та швидкою деполімеризацією в інертній атмосфері [14]. Швидке нагрівання усуває побічні реакції, в результаті чого отримують продукт, в'язкість якого зіставна з в'язкістю дизельного палива. Проте цей процес має певні технологічні обмеження, наприклад: погана термічна стійкість та корозійність біонафти, твердих речовин у масі, збільшення в'язкості з часом за рахунок каталітичної дії луку, концентрованого у вугіллі, наявність води, розчиненої в олії [22].

Первинними продуктами піролізу є піролізна рідина, тверда вуглецева речовина та гази, а їхній вихід залежить від виду сировини і параметрів процесу [23, 24, 25]. Зокрема для максимального виходу деревного вугілля передбачається низька температура процесу та мала швидкість нагрівання; для отримання рідкої фази – висока швидкість нагрівання, низька температура процесу та коротка його тривалість, а для максимального виходу генераторного газу – висока температура та низька швидкість нагрівання [26].

Піролізна рідина має багато назв – піролізне масло, біологічна олія, біологічний мазут, біопаливна олія, деревна рідина, деревне масло, рідкий дим, деревні дистиляти, піролізна кислота та рідка деревина. Вона горюча і відновлювана, тому використовується термін "біо" [17]. Ми будемо вживати термін біонафта.

Біонафта – це густа темнокоричнева смоляниста рідина з кислотно-димчастим запахом, за зовнішніми ознаками подібна до традиційної викопної нафти. В залежності від вихідної сировини і режимів процесу піролізу та наявності мікроорганізмів колір рідини може змінюватися і ставати темно-червоно-коричневим, темно-зеленим та майже чорним [27].

Біонафта – це високоокислені вуглеводні зі значним вмістом води як вихідної, так і утвореної внаслідок реакції. Можуть бути присутні і небажані домішки твердої вуглистої речовини, зольність яких складає – 0,13 (замість 0,01 дизельного палива та 0,03 для нафтового мазуту) [28].

Елементний склад біонафти та її в'язкість суттєво відрізняються від нафтових палив (таблиця 2), а її теплота згоряння знаходиться в межах 16-18 МДж/кг (проти 42,9 МДж/кг для моторного дизельного палива та 40,7 для котельного палива – нафтового мазуту). Вміст води

Таблиця 2 – Порівняльна характеристика піролізного палива та традиційних рідких палив [29]

Параметри	Піролізна рідина	Дизельне паливо	Мазут
Густина (при 15 °С), кг/м ³	1220	850	960
Кінематична в'язкість (при 50 °С) сантистокс	13	2,5	351
Нища теплота згоряння, МДж/кг	17,5	42,9	40,7
Вміст золи, % (мас)	0,13	<0,01	0,03
Вміст води, % (мас)	20,5	0,1	0,1
Елементарний склад:			
Вуглець %	48,5	86,3	86,1
Водень %	6,4	12,8	11,8
Кисень %	42,5	0,9	0
Сірка %	0	0,15...0,30	2,1

в біонафті складає 20-30%, а в нафтовому мазуті та дизельному паливі – менше 0,1%.

Високий вміст води в біонафті ускладнює її запалюваність, тому для запуску форсунок або стаціонарних двигунів використовують пілотне (пускове) паливо (як правило нафтове дизельне). Підвищена кислотність біонафти породжує корозію окремих систем під час її зберігання та використання (резервуарів, трубопроводів, арматури, форсунок тощо), що потребує використання антикорозійних матеріалів. Крім цього, біонафта відрізняється нестабільністю та може змінювати з часом свої властивості (збільшення в'язкості, розділення фаз, утворення тяжких осадів) те ж саме відбувається при її контакті з теплим повітрям [30].

Для підвищення якості біонафти використовують фізичні та хімічні способи. До перших відноситься високотемпературна фільтрація рідини або парів для усунення частинок вугілля, змішування біонафти з розчинниками та вуглеводнями (дизельним паливом) [31]. До хімічних методів відносяться: каталітичне дезоксигенування (видалення кисню) в присутності водню, гідрогенізація, крекінг в паровій фазі, на цеолітових каталізаторах тощо [32]. Водночас для комерціалізації процесу ще потрібно проводити тривалі дослідження.

Біонафта викликає великий інтерес внаслідок їх високої енергетичної щільності і потенційної можливості використання у якості рідкого палива. Її можна зберігати, перекачувати та транспортувати, як нафтопродукти, можна безпосередньо спалювати в котлах, газових турбінах, дизельних двигунах малої та середньої швидкості.

Твердими продуктами процесу піролізу є вуглиста речовина ($Q_{HP} = 30 \text{ МДж} / \text{кг}$), вихід якої може досягати 30-35% маси вихідної сировини при карбонізації за повільного піролізу.

Вуглиста речовина може використовуватися у вигляді палива для побутових котлів, а також для технологічних потреб промисловості.

Газоподібні продукти піролізу є середньо калорійним газом ($Q_{HP} = 15-22 \text{ МДж} / \text{нм}^3$), а за часткової газифікації - низькокалорійним газом ($Q_{HP} = 4-8 \text{ МДж} / \text{нм}^3$). Вихід газоподібного палива може доходити до 70 % маси сухої сировини за високотемпературного швидкого піролізу. Синтез-газ в основному здебільшого складається з водню H_2 і монооксиду вуглецю – CO . Він також містить невелику кількість – двооксиду вуглецю (CO_2), воду, азот та деякі вуглеводні – CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , смоли, золу, тощо в залежності від умов процесу та виду сировини.

У складі продуктів піролізу виявлено кілька сотень хімічних складових. Все більша увага приділяється регенерації окремих хімічних з'єднань (левоглюкозан, гідроксиоцтовий альдегід) або їх сімейств (поліфеноли) з продуктів піролізу. Вища цінність окремих хімічних продуктів в порівнянні з паливом могла б зробити вигідним витяг цих продуктів, навіть при їх невеликих концентраціях. Інтегральний підхід до отримання хімічних продуктів і палива відкриває широкі можливості цього напрямку.

Широкий розвиток у світовій практиці одержало використання біомаси (біопалива) для виробництва електричної та теплової енергії. Основним продуктом піролізу на сьогодні вважається біонафта, яка має потенціал для багатьох застосувань. Перевагами біонафти при енергетичному використанні в порівнянні з вихідною біомасою є вища енергетична густина, менші транспортні витрати, підвищення технологічності енергетичного використання, можливість прямого спалювання в котлах, турбінах та тихохідних дизельних двигунах, з генеруванням електроенергії, а також отримання комерційних продуктів для хімічного синтезу [33].

Перспективним також може бути використання деревного вугілля, яке, на відміну від деревних пелет та торифікованої біомаси, має нижчу вартість (табл. 3) та може змішуватись з викопним вугіллям при спільному спалюванні на електростанціях без обмежень [34].

Порівняльні характеристики використання різних палив в енергетичних цілях наведено в таблиці 3.

Таблиця 3 – Основні економічні показники використання різних палив в енергетичних цілях

Вид палива	Нижча теплота згоряння, МДж/кг	Вартість палива в перерахунку на корисну енергію, EUR/ГДж
Вугілля АС [35]	29,3	6,02
Деревні пелети [35]	17,0	5,88
Торифіковані пелети [7]	24	5,43
Біонафта [36]	18	3,95
Деревне вугілля [37]	30	1,6 - 3,1

За цього вартість торифікованих пелет визначали, виходячи з вартості звичайних деревних пелет за формулою [7]

$$S = S_{\Pi} Q_T / Q_{\Pi}, \quad (1)$$

де S_{Π} – вартість деревних пелет;

Q_T – нижча теплота згоряння торифікованих пелет МДж/кг;

Q_{Π} – нижча теплота згоряння деревних пелет МДж/кг.

Із представленої таблиці можна зробити висновок, що вартість продуктів піролізу біонафти та деревного вугілля у перерахунку на корисну енергію є найменшою, тому їхнє використання в енергетичних цілях має досить значні перспективи, особливо в умовах України. Разом з тим, для ефективної промислової реалізації цей напрямок потребує подальших комплексних досліджень.

Питанням прямого спалювання піропалива в котлах, що використовуються для виробництва тепла та електроенергії, присвячено ряд наукових робіт [38,39]. Попри низку очевидних складностей в порівнянні зі спалюванням традиційного палива (низька теплота згоряння, великий вміст води, кислотність), використання біонафти як заміника легкого котельного палива можна вважати одним з найперспективніших способів його утилізації.

Перш за все, це пов'язано з високою вартістю нафтопродуктів та постійною тенденцією

до їхнього здорожчання. Роботи в цій галузі ведуться за двома напрямками. З одної сторони, системи запалювання адаптуються до піролізних рідин (встановлення спеціальних пальників на існуючих котлах), що дозволяє уникнути дороговартісної процедури підвищення якості палива. З іншого боку, вдосконалюють саму технологію швидкого піролізу з метою отримання якіснішого рідкого продукту.

Фінська компанія Fortum Оу під час роботи над питаннями використання біонафти як заміника котельного палива для котлів потужністю 0,1...10 МВт виконала модифікацію існуючої системи спалювання палива. Були проведені випробовування зі спалювання біонафти, отриманої із деревної маси, в котлі Danstoker потужністю 2,5 МВт. Котел був оснащений пальником, призначеним для спалювання як мазуту, так і біонафти. Дослідження проводились на чистій біонафті і на сумішах біонафти з мазутом в різних пропорціях. Котел продемонстрував задовільну роботу на сумішах палива. Було встановлено, що для досягнення стійкого горіння у випадку використання тільки біонафти, необхідні відповідні модифікації [40].

Серед нових технологій, які перебувають в стадії розвитку, можна виділити спільне спалювання біонафти з викопним паливом. Успішна демонстрація технології спільного спалювання біонафти і природного газу була виконана на електростанції Harculo, 350 МВт (Нідерланди). Біонафта була вироблена на установці швидкого піролізу голландської компанії VTG і зберігалася протягом 5 місяців, поки йшла підготовка до демонстраційних випробовувань на електростанції. В ході експериментів було використано 15 тон піропалива і вироблено 25 МВт•год "зеленої" електроенергії. Зниження споживання природного газу склало 800 м³ / год, що еквівалентно 8 МВт. Після закінчення експериментів на форсунці не було виявлено жодних відкладів і було відзначено, що піропаливо при спалюванні поведилося як легке дистильатне паливо [41].

Біонафта, вироблена компанією Red Arrow Products Company за технологією RTR, була використана на комунальній електростанції Manitowac штат Wisconsin для вугільного котла потужністю 20 МВт. Дослідження проводились протягом 370 годин, за цього біонафта забезпечувала 5% потужності котла. Повідомляється, що після незначної модифікації існуючого обладнання не було виявлено жодних побічних ефектів, станція працювала у нормальному режимі без значних відхилень, за цього рівень викидів сірки знизився на 5% [42].

Газові турбіни мають різноманітне використання, найбільш важливими з них є установки для отримання електричної енергії. Досить важливим є те, що конструкції газових турбін можуть бути адаптовані до нового піролізного палива [43]. Зокрема канадська фірма Orenda Aerospace Corporation у співпраці з Ensyn Group Inc (США) та НПО Машпроект (Україна) модернізували газотурбінний двигун ГТ 2500 для роботи на біо-нафті, завдяки чому можливе його використання в промислових масштабах. Основні модифікації торкнулись паливної форсунки – вона була пристосована до роботи на в'язкому паливі з низькою теплою згоряння. Щоб запобігти пошкодженню елементів високотемпературної секції, було використано захисні покриття. Крім цього, була створена паливна система для двох видів палива: для того, щоб двигун міг стартувати на дизельному паливі і потім перейти на біонафту.

Основними напрямками для подальшого вдосконалення використання біонафти в газових турбінах необхідне дослідження ефектів - впливу фізичних та хімічних властивостей біонафти на процес її розпилювання, ефективність згоряння, викидів газоподібних та твердих частинок, а також важливим є вирішення проблеми сумісності біонафти з матеріалами, що використовуються в паливних системах (кислотна корозія) і в лопатях (ерозія, лужна гаряча корозія).

Утилізація піропалива в дизельних двигунах з метою вироблення електроенергії є досить перспективним напрямком, але ще далеким від широкого комерційного використання. Для можливості використання в двигуні до якості піропалива висуваються жорсткіші вимоги, ніж для спалювання в котлі. Основні проблеми пов'язані з високим вмістом золи в піропаливі, високою в'язкістю і низьким рН.

Одною з перших проблемою використання піропалива в дизельних двигунах почала займатися фінська фірма Wartsila Diesel Oy (Фінляндія) [44]. За результатами проведених випробувань Wartsila розробила вимоги до якості піролізних рідин, яким вони повинні задовольняти для використання в дизельному двигуні. Аналогічні вимоги стосовно котлів встановила компанія Stockholm Energi AB (Швеція) – потенційний споживач піропалива для спалювання в котлах [45].

В роботі [46] проведена оцінка собівартості електроенергії, отриманої при роботі дизельного двигуна компанії Wartsila на піропаливі RTR – процесу швидкого піролізу біомаси. Повідомляється, що загальні капітальні витрати

складають 7,8 млн. доларів, а собівартість електроенергії при вартості сировини 10 дол/тонна – 0,072 дол./кВт-год; 30 дол/тонна – 0,093 дол./кВт-год; 60 дол/тонна – 0,114 дол./кВт-год відповідно.

Нульова вартість сировини характерна для багатьох регіонів України. Робота системи може бути рентабельною при потужності близько 6 МВт. За умови прибутку 12% у рік термін окупності може скласти 15 років.

Компанія Ormrod Diesel виконала успішні тестові випробування зі спалювання піропалива в модифікованому двотактному дизельному двигуні потужністю 250 кВт. Три циліндри з шести були адаптовані під спалювання піролізних мастил з використанням до 5% дизпалива як пілотного (підсвічування) для ініціації процесу горіння (три інших циліндри на період експериментів були закриті). У двигуні використовувалися піропаливо без попередньої обробки. Всього було напрацьовано понад 400 годин. Заміри емісії показали, що, крім викидів CO₂, всі інші показники були нижчими за аналогічні, встановлені при роботі двигуна на дизпаливі [40].

Аналіз проведених досліджень показує, що стійка і тривала робота дизельного двигуна на біонафті у більшості випадків потребує різноманітних модифікацій елементів двигуна і застосування корозійностійких матеріалів. Разом з тим, при використанні емульсій з дизельним паливом модифікації двигунів є досить незначними.

Висновки

Проведені дослідження підтверджують можливість збільшення обсягу генерування та використання відновлювальної енергії за рахунок впровадження технологій піролізу біомаси, що дозволяє значною мірою заощаджувати традиційні топливно-енергетичні ресурси та покращити стан навколишнього середовища. Встановлено, що вартість продуктів піролізу – біонафти та деревного вугілля у перерахунку на корисну енергію є меншою в порівнянні з вивантаженим вугіллям, деревними і торифікованими пелетами. Запропоновано ряд енергетичних застосувань продуктів піролізу, найбільш перспективним серед яких є: використання біонафти в дизельних та газотурбінних двигунах. За цього стійка і тривала робота дизельного двигуна на біонафті у більшості випадків потребує модифікацій елементів двигуна і застосування корозійностійких матеріалів. Вважаємо за доцільне подальше проведення наукових досліджень для визначення оптимальних режимів

процесу піролізу, а також розроблення методів для вдосконалення властивостей біонафти.

Література / References

1. Panchuk M., Kryshtopa S., Shlapak L., Kryshtopa L., Panchuk A., Yarovyi V., Sladkowski A. Main trend of biofuels Production in Ukraine. *Transport Problems*. 2017. No 12 (4). P. 95-103.
2. Kryshtopa S., Panchuk M., Kozak F., Dolishnii B., Myktyii I., Hnyr M., Skalatska O. Fuel ekonomi raising of alternative fuel converted diesel engines. *Easten-european journal of enterprprise technologies*. 2018. No 8 (94). P.6-13.
3. Mandryk O.M., Arkhypowa L. M., Pobigun O.V., Maniuk O.R. Renewable energy sources for sustainable tourism in the Carpatian region. *IOP Publishing. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 144(2016)012007. International Conference on Innovative Ideas in Science (IIS2015) 12-13 November, Baia Mare, Romania. Volume 144. August 2016. DOI: [10.1088/1757-899X/144/1/012007](https://doi.org/10.1088/1757-899X/144/1/012007)
4. Geletukha G.G., Zhelezna T.A. State and Prospects of Bioenergy development in Ukraine. *Industrial Heat Engineering*. 2017. No 39(2). P. 60-64. [in Ukrainian]
5. Panchuk M., Kryshtopa S., Shlapak L. et al. Main trend of biofuelsproduction in Ukraine. *Transport Problems*. 2017. Vol. 12. No. 4. P. 95-103.
6. Kryshtopa S., Kryshtopa L., Melnyk V., Dolishnii B., Prunko I., Demianchuk Y. Experimental Research on Diesel Engine Working on a Mixture of Diesel Fuel and Fusel Oils. *Transport Problems*. 2017. No 12 (2). P.53-63.
7. Panchuk M., Kryshtopa S., Panchuk A. Perspectives for torrefaction technology development and using in Ukraine. *Inter J Ener Clean Env*. 2019. Vol. 20. P. 113–134.
8. Venderbosch R.H., Prins W. Fast pyrolysis technology development. In. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2010. P. 178-208. Published Online: 19 March 2010. <https://doi.org/10.1002/bbb.205>
9. Girio F.M., Fonseca C., Carvalheiro, F., Duarte L.C., Marques S., Bogel-Lukasik R. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. *Bioresour. Technol*. 2010. No. 101. P. 4775-4800.
10. Demirbas A. Products from lignocellulosic materials via degradation processes. *Energy Source Part A*. 2008. No 30. P. 27–37. DOI: [10.1080/00908310600626705](https://doi.org/10.1080/00908310600626705)
11. Rowell R.M., Pettersen R., Han J.S., Rowell J.S., Tshabalala M.A. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. Cell Wall Chemistry. *Cell Wall Chemistry*. CRC Press, Chapter 3, 2005. P. 487.
12. Antal M.J., Grönli M. The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2003. No 42(8). P. 1619-1640. DOI: [10.1021/ie0207919](https://doi.org/10.1021/ie0207919)
13. Mohan D., Pittman C. U., Steele P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels*. 2006. No 20. P.848–889. DOI: [10.1021/ef050239](https://doi.org/10.1021/ef050239)
14. Fisher T., Hajaligol M., Waymack B., Kellogg D. Pyrolysis behaviour and kinetics of biomass derived materials. *J. Appl. Pyrolysis*, 2002. P. 331–349.
15. Basu P. Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. Academic Press, 2010. 365 p.
16. Demirbas A. Partly chemical analysis of liquid fraction of flash pyrolysis products from biomass in the presence of sodium carbonate. *Energy Convers Manage*. (2002) 43:1801–9. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00137-6](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00137-6)
17. Balat M., Kirtay E., Balat H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conv. Manag*. 2009. Vol. 50. P. 3147–3157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.014>
18. Demirbas A. Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech Trunkbarks. *J Anal Appl Pyrol*. 2004. 72:215–9. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.06.005>
19. Demibas A., Arin G. An overview of biomass pyrolysis. *Energy Source. Part A*. 2002. Vol. 24. P. 471–482.
20. Brammer J.G., Lauer M., Bridgwater A.V. Opportunities for biomass-derived “bio-oil” in European heat and power markets. *Energy Policy*. 2006. Vol. 34. P. 2871–2880. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2005.05.005>.
21. Chiaramonti D., Oasmaa A., Solantausta Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev*. 2007. Vol. 11. P. 1056–1086. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.07.008>
22. Lanzetta M., Blasi D.C. Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1998. Vol. 44. P. 181–192. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00079-X)
23. Mohan D., Pittman C. U., Steele P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels*. 2006, 20:848–889. DOI: [10.1021/ef050239](https://doi.org/10.1021/ef050239)
24. Akmaz S., Gurkaynak M. A., Yasar M. The effect of temperature on the molecular structure of Raman asphaltenes during pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012.

- Vol. 96. P. 139-145. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.03.015>
25. Kern S., Halwachs M., Kampichler G., Pfeifer C., Pröll T., Hofbauer H. Rotary kiln pyrolysis of straw and fermentation residues in a 3MW pilot plant – Influence of pyrolysis temperature on pyrolysis product performance. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012. Vol. 97. P. 1-10.
26. Dobele G., Urbanovich I., Volpert A., Kampars V., Samulis E. Fast pyrolysis – Effect of wood drying on the yield and properties of bio-oil. *BioResources*. 2007. Vol. 2(4). P. 699-706
27. Demirbas A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Proc Technol*. 2007, 88:591–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.010>.
28. Bridgewater T. Aston University; A guide to fast pyrolysis of biomass for fuels and chemicals. PyNe Guide 1; March, 1999. URL: <http://courses.washington.edu/pse104/images/newslet6.pdf>
29. Vivarelli S., Tondi G. Pyrolysis Oil: innovative liquid biofuel for heating. The COMBIO Project. *Int. Workshop "Bioenergy for a sus; tainable development"*, Casino Vina del Mar – Chile, 8–9 November 2004.
30. Oasmaa A., Meier D. Norms and standards for fast pyrolysis liquids: 1. Round robin test. *J Anal. Appl. Pyrol*. 2005. Vol. 73 (2). P. 323–334. DOI: [10.1016/j.jaap.2005.03.003](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.03.003).
31. Shihadeh A. Rural Electrification from Local Resources: Biomass Pyrolysis Oil Combustion in a Direct Injection Diesel Engine. *PhD Thesis*. 1998, MIT. URL: <http://hdl.handle.net/1721.1/43601>.
32. Elliott D.C. Historical Developments in Hydroprocessing BioOils. *Energy Fuels*. 2007. Vol. 21. P. 1792-1815. DOI: [10.1021/ef070044u](https://doi.org/10.1021/ef070044u).
33. Panchuk M., Kryshtopa S., Śladkowski A., Panchuk A. Environmental Aspects of the Production and Use of Biofuels in Transport. *Ecology in Transport: Problem and solution, Lectore Notes sn Networks and System124*. Springer Nature Switzerland AG. 2020.
34. Bradley D. European Market Study for BioOil (Pyrolysis Oil). URL: http://www.unece.lsu.edu/biofuels/documents/2007July/SRN_009.pdf (accessed on 15 December 2006)
35. Geletukha G., Kramar V., Elik O., Antochsuk T., Titkov V. Comprehensive analysis of the Ukrainian biomass pellets market. Kiev. 2016. URL: <http://uabio.org/en/activity/uabio-analytics/3164-comprehensive-analysis-of-biomass-boilers-market-in-ukraine>
36. Prins W., Wagenaar B.M. Review of the rotating cone technology for flash pyrolysis of biomass. *Proc. of the International Conference on Gasification and Pyrolysis of Biomass*. Stuttgart, Germany, 9-11 April 1997. P. 316-326.
37. Bradley D. European Market Study for BioOil (Pyrolysis Oil). URL: http://www.unece.lsu.edu/biofuels/documents/2007July/SRN_009.pdf (accessed on 15 December 2006)
38. Venderbosch R.H., Prins W. Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2010. P. 178-208. Published Online: 19 March. <https://doi.org/10.1002/bbb.205>
39. Solantausta Y., Oasmaa A., Sipilä K., Lindfors C., Lehto J., Autio J., Jokela P., Alin J., Heiskanen J. Bio-oil Production from Biomass: Steps toward Demonstration, *Energy Fuels*. 2012. Vol. 26. P. 233-240. DOI: [10.1021/ef201109t](https://doi.org/10.1021/ef201109t)
40. Czernik S., Bridgewater A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels*. 2004. Vol. 18 (2). P. 590–598. DOI: [10.1021/ef034067u](https://doi.org/10.1021/ef034067u)
41. Venderbosch R.H., van de Beld L., Prins W. Entrained flow gasification of bio-oil for syngas. *12th European conference and technology Exhibition on Biomass for energy, Industry and climate Protection*, Amsterdam, The Netherlands, Juni 17-21, 2002.
42. Sturzl R. The commercial co-firing of RTP bio-oil at the Manitowoc Public Utilities power generation Station. June 1997. URL: <http://www.ensyn.com/docs/manitowoc/manitowoc>.
43. Moses C. Fuel-Specification Considerations for Biomass Liquids. *Proceedings of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Combustion Meeting*, Estes Park, CO., NREL-CP430-7215, September 26-28, 1994. P. 362-382.
44. Ahnger A., Graham R.G. Liquid Biofuel for Diesel Power Production: Techno-Economic Assessment. *Proc. of the 9th Europ. Bioenergy Conf.*, Copenhagen, Denmark, June 24-27, 1996. Pergamon. Vol. 3. P. 1614-1619.
45. Bridgewater A.V. Biomass Pyrolysis System Design. *Proc. of the 8th European Bioenergy Conference*. Vienna, Austria, October 3–5, 1994, Vol. 2. P. 1591–1602.
46. Ahnger A., Graham R.G. Liquid Biofuel for Diesel Power Production: Techno-Economic Assessment. *Proc. of the 9th Europ. Bioenergy Conf.*, Copenhagen, Denmark, June 24-27, 1996. Pergamon. Vol. 3. P. 1614-1619.