

УДК 662.76

Желєзна Т.А., Гелетуха Г.Г., Дроздова О.І.

Інститут технічної теплофізики НАН України

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ АБЛЯЦІЙНОГО ПІРОЛІЗУ БІОМАСИ

Розглянуто основні принципи процесу абляційного піролізу біомаси і описано існуючі види абляційних реакторів. Зроблено висновок про перспективність цієї технології термохімічної конверсії біомаси з точки зору потенційної можливості виробництва відносно дешевого рідкого палива з біомаси.

Рассмотрены основные принципы абляционного пиролиза биомассы и описаны существующие виды абляционных реакторов. Сделан вывод о перспективности этой технологии термохимической конверсии биомассы с точки зрения потенциальной возможности производства относительно дешевого жидкого топлива из биомассы.

The paper reviews the main principles of ablative fast pyrolysis and describes the existing types of ablative reactors. The paper draws a conclusion that ablative pyrolysis is a promising technology for the production of relatively cheap liquid biofuel.

$\Delta h_{\text{пир.}}$  – питома теплота для реалізації процесу піролізу;

$\Delta h_{\text{пир.сух.}}$  – питома теплота для реалізації процесу піролізу в перерахунку на суху біомасу;

БМ – біомаса;

КШ – киплячий шар;

Р/Т – масове співвідношення рідких та твердих продуктів піролізу.

### *Загальна характеристика технологій швидкого піролізу*

Швидкий піроліз дозволяє перетворити біомасу у горючу рідину, яку легше і дешевше транспортувати, зберігати й використовувати, ніж саму біомасу. Якщо енергетична густина, наприклад, соломи становить 2 ГДж/м<sup>3</sup>, а деревної тріски – 8 ГДж/м<sup>3</sup>, то для піролізної рідини, або піропалива, цей показник складає 28 ГДж/м<sup>3</sup>, що є аналогічним енергетичній густині нафтового пального. Це означає, що піропаливо можна відносно дешево транспортувати на великі відстані, тоді як біомасу економічно доцільно перевозити лише на відстань близько 50 км, максимум – 100 км.

Технології швидкого піролізу можна класифікувати наступним чином: піроліз у киплячому шарі, піроліз у циркулюючому киплячому шарі, піроліз у двох реакторах киплячого шару, абляційний піроліз (термін «абляція» означає стирання, плавлення, руйнування) та піроліз у потоці. На даний момент найкращі з комерційної точки зору результати досягнуто на установках з двома реакторами киплячого шару. Це установки компанії Ensyn Group Inc. (Канада), які працюють по запатентованій технології RTP™. Потужність найбільшої

з них складає 150 т/день по сухій сировині. Перспективними для комерціалізації є також реактори абляційного піролізу, які мають поліпшену можливість керування процесом. Огляд існуючих дослідницьких та комерційних установок швидкого піролізу біомаси наведено в [1].

Характеристики піропалива, що виробляється за різними технологіями швидкого піролізу – у киплячому шарі, у двох реакторах КШ, абляційним піролізом – представлено в табл. 1. З даних у таблиці видно, що піролізна рідина, отримана різними способами, має майже однакову нижчу теплоту згорання – близько 17 МДж/кг. При цьому найменший вміст води та найбільшу густину має піропаливо, отримане на установці з киплячим шаром. Піропаливо може як спалюватися в котлах (без попередньої обробки), так і застосовуватися у газотурбінних та дизельних двигунах (після підвищення якості). Існуючі методи підвищення якості піролізної рідини та способи її використання описані в [2].

### *Абляційний піроліз*

Абляційний піроліз є одним з видів швидкого піролізу, який зараз широко досліджується

в світі з метою отримання більшого виходу рідких продуктів. Цей вид піролізу має вагомий потенціал для створення реактора з високою питомою продуктивністю, зменшеними розмірами і зниженими капітальними витратами. Теплопередача відбувається у процесі прямого контакту твердих часток біомаси з нагрітою поверхнею реактора. Тепло передається поперек тонкої плівки піролізної рідини. Абляційний піроліз у порівнянні з іншими видами швидкого піролізу має дві характерні особливості: значна швидкість руху часток біомаси відносно нагрітої поверхні реактора (більше 1,2 м/с) і високий тиск, прикладений до часток (більше 500 кПа), що приводить до значних швидкостей абляції (більше 1 мм/с). На сьогодні відомі такі види абляційних реакторів: пластинчатий, конусний, вихровий та шнековий.

#### Абляційний пластинчатий реактор

Конструкцію абляційного пластинчатого реактора було розроблено в Астонському університеті (Великобританія) [3, 4]. Абляційний ефект досягається за допомогою чотирьох асиметрично розташованих лопаток, що обертаються в реакторі зі швидкістю до 200 об/хв. Лопатки притискають частинки біомаси до плоскої металевої поверхні, нагрітої до температури 600 °С. Використання обертових лопаток є ефективним способом швидкої абляції крупних частинок. Абляційний пластинчатий реактор працює з частинками біомаси розміром близько 6 мм. За результатами проведених досліджень, найбільший вихід рідкого продукту становить 66,1 % мас. при нагріванні робочої поверхні реактора до температури 602 °С. Особливістю отриманого піропалива є те, що воно досить стабільне і може зберігатися більше двох років без помітних змін якості. Технологію абляційного піролізу реалізовано на двох лабораторних установках потужністю 3 кг/год і 20 кг/год по сировині.

#### Абляційний конусний реактор

Розробкою, дослідженням та впровадженням технології абляційного піролізу в конусному реакторі займається компанія VTG-BTL (Нідерланди) [6, 7]. Реактор складається з обе-

ртового конуса, всередині якого розташований нерухомий конус. Процес швидкого піролізу відбувається у вільному просторі між конусами. Нижню частину обертового конуса, що має ряд великих отворів, занурено в киплячий шар, сформований частинками піску в потоці азоту. Під дією розрідження, що виникає при обертанні конуса, частинки піску всмоктуються в конус через отвори. В реакторі відбувається тісний контакт частинок біомаси та гарячого піску. Більш детальний опис реактора та принцип його роботи наведено в [1].

На даний момент існують кілька установок, що працюють за технологією абляційного піролізу з конусним реактором: дві лабораторні (10 і 50 кг БМ/год), пілотна – 250 кг БМ/год та дві комерційні – 2 і 5 тон БМ/год. На пілотній установці компанія VTG-BTL виробляє піропаливо на замовлення клієнтів. Швидкість обертання конуса в цій установці складає 300 об/хв. Внаслідок короткого періоду існування продуктів піролізу в пароподібній фазі втрата піропалива через реакції крекінгу становить всього 10 % мас., а кінцевий вихід рідкого продукту досягає 75 % мас. При цьому вихід піролізних газів становить 10 % і вуглистої речовини – 15 %. Установка працює на сировині з розміром частинок < 6 мм і вологістю < 10 % мас. Дотепер не виявлено ознак стирання поверхні конуса частками біомаси або піску.

На сьогодні з усіх видів абляційного піролізу саме технологія з використанням конусного реактора має найбільші успіхи у досягненні комерційного рівня використання.

#### Абляційний вихровий реактор

Технологію абляційного піролізу у вихровому реакторі було розроблено в Національній лабораторії відновлюваної енергетики США (NREL) і реалізовано на лабораторній установці потужністю 20 кг БМ/год (рис. 1) [10]. За допомогою інертного носія (пари або азоту з температурою 700 °С) частинки біомаси з високою швидкістю подаються до реактора по тангенційній траєкторії. Зіштовхуючись зі стінкою реактора, температура якої підтримується на рівні 625 °С, частинки миттєво

Табл. 1. Порівняння характеристик піропалива, отриманого різними технологіями швидкого піролізу біомаси [3, 5, 7-9]

Параметри	RTP-технологія: два реактори КШ*	Установка VTT (Фінляндія): КШ	Установка NREL (США): абляційний вихровий реактор	Установка BTG-BTL (Нідерланди): абляційний конусний реактор
Вміст твердих часток, % мас.	н.д.	0,03	0,045	
Вологість, %	14...31 (22)	17,0	18,9	15...30
pH	2,1...3,4 (2,5)	2,4	2,8	2,8...3,8
Густина, кг/м <sup>3</sup>	1160...1220 (1180)	1240	1200	1050...1250
Елементарний склад (суха маса):				
С, %	55,3...63,5 (56,4)	45,7	46,5	55...65
Н, %	5,2...7,0 (6,2)	7,0	7,2	5...7
О, %	39,43... 28,98 (37,1)**	47,0	46,1	**
N, %	0,07...0,39 (0,2)	<0,01	0,15	0,1...0,4
S, %	0,00...0,05 (<0,01)	0,02	0,02	0,00...0,05
Зола, %	0,04...0,25 (0,1)	0,2	<0,01	0,01...0,30
молярне відношення С/Н	0,89...0,76 (0,76)	н.д.	0,54	0,68
молярне відношення С/О	1,87...2,92 (2,02)	н.д.	1,35	1,78
Вища теплота згорання, МДж/кг	22,1...24,3 (23,1)	н.д.	н.д.	16...19
Нижча теплота згорання, МДж/кг	15...19 (17)	17,2	17,4	н.д.
В'язкість (при 40 °С), сантипуаз	35...55 (45)	н.д.	18	25...1000 (при 315 К)
Кінематична в'язкість, сантистокс:				
при 25 °С	233	н.д.	н.д.	н.д.
при 40 °С	134	н.д.	н.д.	н.д.
при 50 °С	н.д.	28	13,5	н.д.
Температура запалення, °С	51...58 (55)	95	64	н.д.
Температура застигання, °С	-25	-19	н.д.	н.д.

\* в дужках наведено типове значення параметру;

\*\* визначається по балансу; н.д. – немає даних.

плавляться з утворенням парогазової суміші. Ця суміш швидко уноситься з реактору інертним газом, в результаті чого час її перебування в реакторі становить всього 50...100 мілісекунд. Парогазова суміш очищається від

твердих часток в циклоні і поступає в систему охолодження. Вихід рідкого продукту за даною технологією становить 65 %.

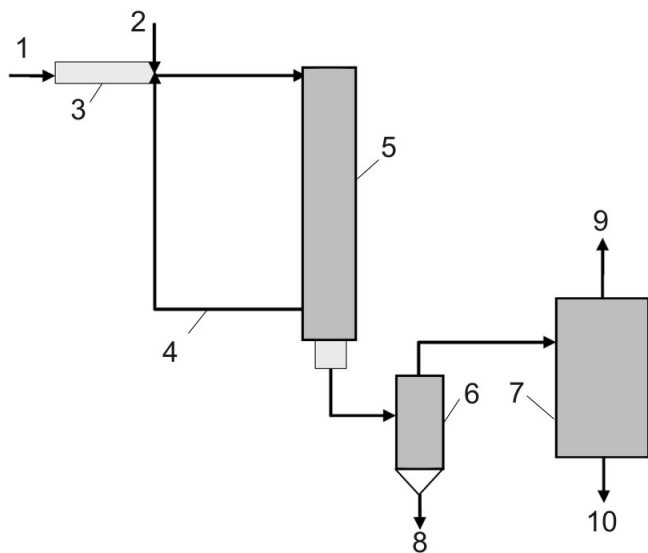
Однією з виявлених проблем конструкції установки була висока ерозія стінок реактора.

Крім того, виникли питання щодо можливості масштабування установки на більші потужності. В результаті цього в NREL було прийнято рішення призупинити роботи над абляційним реактором і зосередити зусилля на дослідженні процесу піролізу в киплячому шарі.

#### Реактор з двома шнеками

В німецькому науково-дослідному центрі Forschungszentrum Karlsruhe (FZK) розроблено процес BIOLIQ® для отримання рідкого палива та хімічних речовин з біомаси [11, 12]. Процес включає дві стадії: 1 – швидкий піроліз біомаси з отриманням піролізної рідини, 2 – газифікація суспензії, що складається з піролізної рідини та частинок деревного вугілля, з наступним скрапленням отриманого синтез-газу.

Швидкий піроліз реалізований у реакторі з двома шнеками, які обертаються в одному напрямку. Завдяки оригінальній конструкції в реакторі певним чином поєднано дію невеликого ефекту абляції і «мілкового» киплячого шару. Частинки біомаси змішуються з



**Рис. 1. Схема установки з абляційним вихровим реактором [10]:**

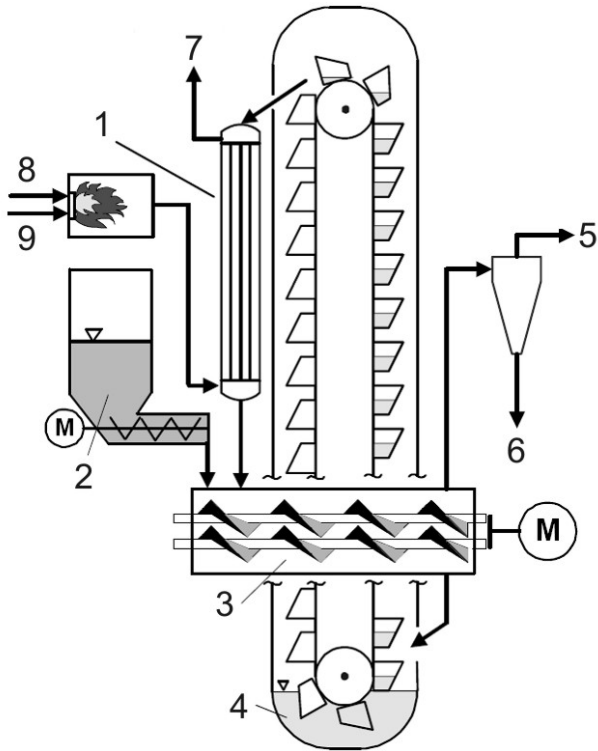
**1 – подача інертного газу, 2 – завантаження біомаси, 3 – ежектор, 4 – лінія рециркуляції твердих частинок, 5 – вихровий реактор, 6 – циклон, 7 – система охолодження, 8 – вихід деревного вугілля, 9 – вихід піролізного газу, 10 – вихід рідкого продукту.**

частинками матеріалу-теплоносія і переміщуються в горизонтальному напрямку до виходу з реактору. Біомаса нагрівається до температури 450...550 °С і зазнає розкладу з утворенням парогазової суміші. Ця суміш поступає до циклона для очищення від твердих частинок, а після цього – до системи охолодження і конденсації для збору рідкого продукту.

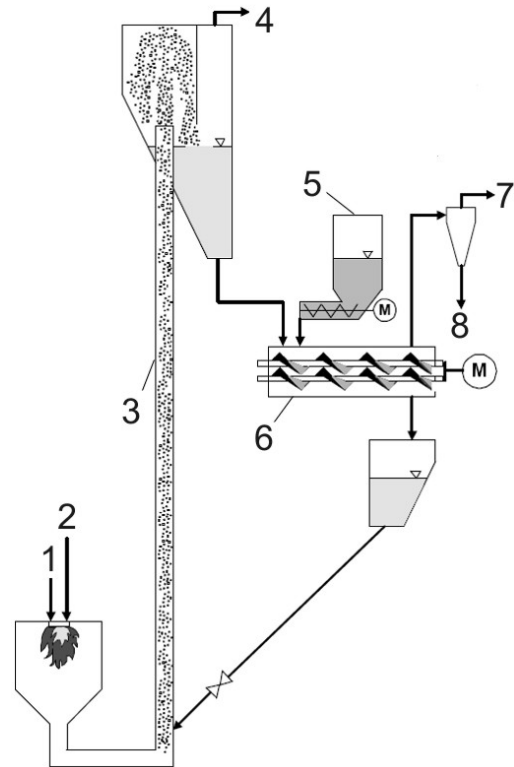
В якості теплоносія може виступати пісок, сталеві кульки діаметром 1,5 мм, частинки оксиду алюмінію. Використання піску є найгіршим варіантом, оскільки виникає необхідність в його частій заміні внаслідок стирання і утворення дуже малих частинок. Ці частинки уносяться з реактору парогазовою сумішшю і можуть потрапити до суспензії, яка на другій стадії процесу BIOLIQ® подається до газифікатора. Щодо сталевих кульок, було встановлено, що навіть після цілого року використання вони залишаються практично неушкодженими. Масове співвідношення між теплоносієм і біомасою становить 26/1 для сталевих кульок, 15/1 – для карбиду кремнію, 14/1 – для піску.

Було розроблено дві схеми циркуляції матеріалу-теплоносія. Першу, із замкненим контуром, реалізовано на лабораторній установці продуктивністю 15 кг БМ/год. Другу, з незамкненим контуром, – на пілотній установці продуктивністю 0,5 т БМ/год. У першому варіанті теплоносій переміщується ковшовим елеватором і нагрівається димовими газами у теплообміннику (рис. 2). Другий варіант передбачає пневматичне переміщення теплоносія і його прямий контакт з димовими газами (рис. 3).

Процес піролізу у реакторі з двома шнеками досліджувався при температурі 500 °С і тиску 1 бар. Найкращі показники по виходу рідини було отримано при піролізі деревини – 67 % по масі (табл. 2). При цьому співвідношення рідкий продукт/твердий продукт також було найвищим – 3,8. Виробництво суспензії з піролізної рідини і деревного вугілля у колієдному змішувачі для наступної газифікації, з точки зору енергетичних витрат, доцільно при  $P/T > 2$ . Тепло, необхідна для реалізації



**Рис. 2. Схема піролізної установки із замкненим контуром циркуляції теплоносія [12]: 1 – теплообмінник, 2 – система завантаження біомаси з дозатором, 3 – піролізний реактор, 4 – ковшовий елеватор, 5 – парогазова суміш, що направляєтся до системи конденсації, 6 – деревне вугілля, 7 – димові гази, 8 – газ, 9 – повітря.**



**Рис. 3. Схема піролізної установки із незамкненим контуром циркуляції теплоносія [12]: 1 – повітря, 2 – газ, 3 – пісок, 4 – вихлопні гази, 5 – система завантаження біомаси з дозатором, 6 – піролізний реактор, 7 – парогазова суміш, що направляєтся до системи конденсації, 8 – деревне вугілля.**

Табл. 2. Вихід продуктів піролізу при використанні різних видів біомаси [12]

Вид біомаси	Вихід продуктів піролізу, мас. %			Р/Т
	Деревне вугілля + зола (в тому числі зола)	Піропаливо + вода (в тому числі вода)	Газ	
Деревина буку	17,9 (0,8)	67,2 (12,4)	14,9	3,8
Солома пшениці	25,5 (6,0)	49,8 (11,5)	24,7	2,0
Солома рису	35,1 (18,8)	42,4 (9,5)	22,5	1,2
Сіно	24,3 (6,5)	43,5 (9,8)	32,2	1,8
Висівки пшениці	28,5 (6,0)	59,2 (8,4)	12,3	2,1

процесу швидкого піролізу, становить 0,86...1,77 МДж/кг в залежності від виду біомаси та її вологості (табл. 3).

Абляційний шнековий реактор  
В Інституті технічної теплофізики НАН України розроблено оригінальну конструкцію

Табл. 3. Теплота, необхідна для реалізації процесу швидкого піролізу [12, 13]

Вид біомаси (вологість)	$\Delta h_{\text{пір.}}$ , МДж/кг	$\Delta h_{\text{пір.сух.}}$ , МДж/кг
Дуб (8,0 % мас.)	$1,61 \pm 0,26$	$1,46 \pm 0,28$
Лушпайка вівса (10,2 % мас.)	$1,04 \pm 0,18$	$0,78 \pm 0,20$
Сосна (7,5 % мас.)	$1,77 \pm 0,31$	$1,64 \pm 0,33$
Солома кукурудзи (8,8 % мас.)	$1,53 \pm 0,26$	$1,35 \pm 0,28$
Солома пшениці (11,5 % мас.)	0,88	0,57
Тверда деревина (8,0 % мас.)	0,86	0,64

абляційного шнекового реактора. Принциповими відмінностями від піролізеру FZK є наявність одного шнеку конічної форми і відсутність інертного матеріалу-теплоносія.

Для дослідження технології швидкого абляційного піролізу споруджено лабораторну установку потужністю 15 кг БМ/год (рис. 4). Принцип дії лабораторної установки полягає в наступному. Подрібнена біомаса завантажується в бункер-дозатор, з якого надходить до шнекового реактора. Шнек, обертаючись в корпусі, проштовхує частки біомаси вздовж осі реактора. Оскільки вісь шнеку має конічну форму, зазор між шнеком та стінкою реактора зменшується по мірі наближення до виходу з реактора. Завдяки цьому частинки біомаси зазнають ущільнення та стираються об шнек та корпус реактора. Крім того, біомаса нагрівається за рахунок теплоти, яка ззовні підводиться до корпусу реактора. Процес піролізу відбувається при температурі порядку 500...600 °С. Утворена в ректорі парогазова суміш поступає до циклона для очищення від твердих частинок, після чого направляється до скрубера. В скрубєрі відбувається охолодження парогазової суміші з відділенням рідкої фракції – піролізної рідини, яка накопичується в окремій посудині. На лабораторній установці проведено пусконаладжувальні роботи з метою її підготовки до серії експериментальних досліджень.

В перспективі розроблену технологію планується покласти в основу створення мобільних установок для виробництва рідкого палива з біомаси, а існуюча лабораторна

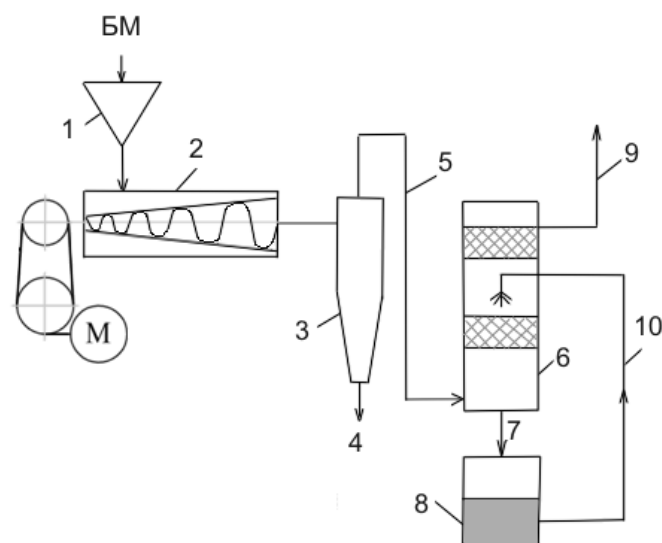


Рис. 4. Принципова схема лабораторної піролізної установки ІТТФ НАН України:

- 1 – завантажувальний бункер-дозатор,
- 2 – піролізний реактор з конічним шнеком,
- 3 – циклон, 4 – зола, 5 – парогазова суміш,
- 6 – скрубєр, 7 – піропаливо, 8 – посудина для збору піропалива, 9 – піролізний газ,
- 10 – робоча рідина скрубєра.

установка може слугувати їх прототипом. Концепція використання таких установок в Україні полягає в наступному. Мобільна установка пересувається від одного місця з високою концентрацією сировини до іншого, виробляючи рідке паливо. Вироблене піропаливо доставляється кінцевому споживачу транспортними засобами у цистернах. Оскільки рідке паливо має високу енергетичну щільність у порівнянні з необробленою біомасою, його

перевезення на великі відстані (більше 100 км) є економічно доцільним. За існуючих умов найбільш оптимальним вважається спалювання піропалива у пиловугільних пальниках на вугільних електростанціях України. Таким чином можна замінити використання природного газу/мазуту, як підсвітки і, відповідно, скоротити споживання викопних палив. Застосування піропалива на вугільних електростанціях має також позитивний екологічний ефект – зниження емісії парникових газів, оскільки біомаса є CO<sub>2</sub>-нейтральною, зменшення рівня викидів сірководню та оксидів азоту.

### Висновки

Швидкий піроліз є перспективною технологією термохімічної конверсії біомаси, яка дозволяє відносно дешево отримати рідке паливо з біомаси. Абляційний піроліз є одним з видів швидкого піролізу, який інтенсивно досліджується в світі і має добрий потенціал для досягнення демонстраційного та комерційного рівнів розвитку. Технологія абляційного піролізу, що розробляється в ІТТФ НАН України, в перспективі може бути покладена в основу створення мобільних установок для виробництва піропалива з біомаси. Застосування таких установок сприятиме заощадженню традиційних енергоносіїв та покращенню екологічної ситуації в Україні.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Железная Т.А., Гелетуха Г.Г. Современные технологии получения жидкого топлива из биомассы быстрым пиролизом. Обзор. Часть 1. // Пром. теплотехника. – 2005, т. 27, № 4. – С. 91-100.
2. Железная Т.А., Гелетуха Г.Г. Современные технологии получения жидкого топлива из биомассы быстрым пиролизом. Обзор. Часть 2. // Пром. теплотехника. – 2005, т. 27, № 5. – С. 79-90.
3. Bridgwater A.V., Peacocke G.V.C. Fast pyrolysis for biomass // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – N 4. – 2000. – P. 1-73.
4. Peacocke G.V.C., Bridgwater A.V. Production of liquids in high yields by ablative fast pyrolysis. Proc. of the 8th European Bioenergy Conference. Vienna, Austria, 3-5 October 1994, Vol. 3.– P. 1749-1756.
5. Oasmaa A., Czernik S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils – state of the art for the end users // Energy & Fuels, 13, 1999.– P. 914-921.
6. 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.
7. Venderbosch R.H., Prins W. Fast pyrolysis technology development // Biofuels, Bioproducts & Biorefining, 4, 2010.– P. 178-208.
8. Venderbosch R.H., Ardiyanti A.R., Wildschut J., Oasmaa A., Heeres H.J. Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. Published online: 3 March 2010.
9. Solantausta Y., Oasmaa A. Fast pyrolysis of forestry residues and sawdust, production and fuel oil quality. Proceedings of the International Nordic 2003 Conference.
10. Ringer M., Putsche V., and Scahill J. Large-scale pyrolysis oil production: a technology assessment and economic analysis. Technical Report NREL/TP-510-37779, November 2006.
11. Henrich E. The status of the FZK concept of biomass gasification. Proceedings of the 2nd European Summer School on Renewable Motor Fuels, 29-31 August 2007, Warsaw, Poland.
12. Kornmayer C., Dinjus E., Henrich E., Weirich F. Advanced fast pyrolysis in a twin screw mixer reactor. Proceedings of the 15th European Conference and Exhibition, 7-11 May 2007, Berlin, Germany.– P. 1316-1319.
13. Daugaard D.E., Brown R.C. Enthalpy for pyrolysis for several types of biomass // Energy & Fuels, 17, 2003.– P. 934-939.

Получено 07.02.2011 г.