

LIETUVOS ŽEMĖS ŪKIO UNIVERSITETAS

TVIRTINU:

Mokslo prorektorius

Albinas Kusta

2006 m.mėn.d.

**BIODEGALŲ GAMYBOS ATLIEKŲ EFEKTYVAUS PANAUDOJIMO
ENERGETINĖMS REIKMĖMS TECHNOLOGINIUISE PROCESUOSE
GALIMYBIŲ IŠTYRIMAS IR ĮVERTINIMAS IR EKONOMIŠKAI
PAGRĮSTŲ REKOMENDACIJŲ KAIP VYKDANT ŠĮ PROCESĄ GALIMA
MAŽINTI BIODEGALŲ GAMYBOS SAVIKAINĄ IR APLINKOS TARŠĄ
PARENGIMAS**

STUDIJOS ATASKAITA

Studijos koordinatorius

Prutenis Petras Janulis

Akademija, Kauno r.

2006

VYKDYTOJŲ SĄRAŠAS

prof. dr. P. P.Janulis [1, 2, 3]

vyr. m. d. doc. dr. V.Makarevičienė [1, 2.1,2.2, 2.4, 3]

vyr. m. d. dr. E.Sendžikienė [2.2,2.3,3]

j.m.d. Regina Vainiūnaitė [2]

Lietuvių kalbos redaktorė:

Laima Jonikienė

Studijos

BIODEGALŲ GAMYBOS ATLIEKŲ EFEKTYVAUS PANAUDOJIMO ENERGETINĖMS REIKMĖMS TECHNOLOGINIULOSE PROCESUOSE GALIMYBIŲ IŠTYRIMAS IR ĮVERTINIMAS IR EKONOMIŠKAI PAGRISTŲ REKOMENDACIJŲ KAIP VYKDANT ŠĮ PROCESĄ GALIMA MAŽINTI BIODEGALŲ GAMYBOS SAVIKAINĄ IR APLINKOS TARŠĄ PARENGIMAS

Anotacija

Studijoje pateikiama biodegalų gamybos atliekų efektyvaus panaudojimo energetinėms reikmėms galimybių analizė ir rekomendacijos, kaip efektyviai panaudojant gamybos atliekas galima sumažinti biodegalų gamybos savikainą ir aplinkos taršą.

Išanalizuoti duomenys apie Lietuvos įmonėse susidarančius biodegalų gamybos atliekinius produktus: biodyzelino gamyboje – glicerolio fazę ir rapsų išspaudas, bioetanolio gamyboje – žlaugtus. Šių atliekinių produktų kiekio augimo prognozė iki 2008 m. parodė, kad plečiantis biodegalų gamybai iki 2008 m. labai padidės šių atliekinių produktų kiekis, todėl būtina ieškoti naujų efektyvių būdų šių produktų panaudojimui. Tai leistų sumažinti biodegalų gamybos savikainą, gamintojams duotų papildomo pelno, mažiau lėšų valstybė galėtų skirti paramai biodegalų gamintojams.

Žlaugtų panaudojimo galimybių analizė parodė, kad jie energetinėms reikmėms gali būti panaudojami dviem būdais. Pirmuoju atveju žlaugtai turi būti perskiriami separuojant į dvi fazes, vėliau tirštoji fazė išdžiovinama ir parduodama pašarų gamintojams, o jai džiovinti panaudojamos biodujos, gautos iš skystosios žlaugtų fazės anaerobinio perdirbimo biodujų reaktoriuje metu. Antruoju atveju visi pagaminti žlaugtai gali būti tiekiami į biodujų reaktorių, o iš jame susidariusių dujų generuojama elektros ir šiluminė energija. Pagamintos šiluminės elektros energijos pilnai pakanka įmonės poreikiams patenkinti, o dalį pagamintos elektros energijos galima parduoti.

Įvertintos įvairiapusės glicerolio fazės panaudojimo galimybės parodė, kad didžiausias ekonominis efektas gaunamas glicerolį panaudojant 1,3 propandiolio gamybai, o iš jo gaminant PTT (politrimetilentereftalatas) ir poliolių. Tačiau tokiai gamybai realizuoti reikia didelių investicijų, rinkos tyrimų, suinteresuotų pirkėjų bei gamintojų, todėl pradiniam etape siūloma glicerolį panaudoti medienos atliekų arba šiaudų briketų gamyboje. Padidinto klampio 5% glicerolio įterpimas į medienos ar šiaudų biomasę beveik dvigubai padidina tablečių atsparumą gniuždymui ir trinčiai. Produkcijos šilumingumas nedaug skiriasi, o prekinė kokybė pagerėja. Iš glicerolio fazės, turinčios muilo, ją pridėdant prie substrato (kiaulių mėšlo) galima gaminti biodujas, kurių išėiga esant 15 % glicerolio koncentracijos padidėja apie 1,5 karto. Glicerolio fazė gali būti panaudojama ir emulsijų su mazutu bei sočiųjų riebalų rūgščių metilesteriais. Taip kartu išsprendžiamos aplinkosauginės problemos, susijusios su sieros dioksido kiekiu deginant mazutą. Ateityje biodegalų gamybos atliekas ir šalutinius produktus ar iš jų gautas biodujas tikslinga panaudoti antrosios kartos biodegalų gamybai. Gaminant iš medienos ir glicerolio fazės (30%) arba rupinių ir išspaudų (20%) mišinio tinkamos sudėties sintezės dujas, sudujinimui reikia naudoti O₂/H₂O garų mišinį.

TURINYS

1. ĮVADAS.....	5
2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	7
2.1. Šalies įmonėse susidarantys biodegalų gamybos atliekiniai produktai.....	7
2.2. Žlaugtų panaudojimo galimybės.....	9
2.3. Glicerolio fazės panaudojimo galimybės.....	15
2.3.1. Medienos kuras. Glicerolio panaudojimas briketų bei granulių gamyboje.....	18
2.3.2. Glicerolio panaudojimo biodujų gamybai tyrimai.....	25
2.3.3. Sintezės dujų gamybos būdų iš biomasės analizė.....	35
2.3.4. Glicerolio panaudojimas emulsijų, skirtų miestų katilinių ir šiluminių elektrinių, gamybai.....	46
2.3.5. Glicerolio fazės panaudojimo energetikai ekonominis pagrindimas.....	47
2.4. Rapsų išspaudų panaudojimas.....	48
3. IŠVADOS IR REKOMENDACIJOS.....	49
LITERATŪRA.....	51

1. ĮVADAS

Biodegalų gamybą ir naudojimą Lietuvoje skatina tarptautiniai įsipareigojimai, susiję su šiltnamio efekto dujų emisijų mažinimu bei naudojamų transporte biodegalų kiekio didinimu. Įtakos turi ir nuolat didėjanti dyzelino paklausa, palyginus su benzinu, bei nuolat kylanti degalų kaina. Be to, plečiant biodegalų gamybą ir naudojimą, sukuriamos papildomos darbo vietos žemės ūkyje ir perdirbimo pramonėje, tuo pačiu didinant žemės ūkio gamyboje produkcijos dalį, skirtą ne maisto reikmėms.

Tačiau biodegalų gamybos plėtra Lietuvoje vyksta vangiai. Nors kylant mineralinių degalų kainai, didėja vietinių gamintojų suinteresuotumas biodegalų gamyba, tačiau biodegalų gamybos plėtra mūsų šalyje iki šiol buvo nepakankama - Lietuva neįvykdė įsipareigojimų, numatytų ES direktyvoje 2003/30/EB dėl skatinimo naudoti biokurą ir kitą atsinaujinantį kurą transporte. Joje numatyta 2005 m. padidinti biodegalų sunaudojimą iki 2 % nuo bendro degalų sunaudojimo transporte. Biodegalų gamybos plėtrą stabdo didelė biodegalų gamybos savikaina, dėl kurios biodegalai negali konkuruoti su mineraliniais degalais, o gamintojai, net gaudami valstybės paramą už superkamas žaliavas (rapsų sėklas ir grūdus), negauna pakankamo pelno. Biodegalų gamybos savikainą galima sumažinti optimaliai panaudojant biodegalų gamybos metu susidarančius šalutinius produktus ir atliekas.

Biodyzelino gamybos metu susidaro glicerolio fazė, kurios pardavimas praktiškai neįmanomas dėl didelio šio produkto pertekliaus rinkoje intensyviai plečiantis biodyzelino gamybai ES šalyse. Gryno glicerolio (gaunamo perdirbant glicerolio fazę) panaudojimo galimybės įprastinėse pramonės šakose (kosmetikos, maisto, popieriaus ir pan.) jau pasiekė ribą, todėl ES šalyse imta domėtis kitomis glicerolio fazės panaudojimo galimybėmis. Viena iš galimybių – panaudojimas energetinėms reikmėms taip kompensuojant dalį gamybos energijos sąnaudų.

Bevandenio etanolio gamyboje taip pat susidaro sunkiai panaudojama atlieka – spirito žlaugtai. Žlaugtai pasižymi dideliu drėgniu (5-10 % s.m.), todėl greitai genda. Užsienyje žlaugtai naudojami pašarų gamybai kaip baltymų šaltinis, tam jie yra džiovinami. Džiovinimui reikia papildomų energijos sąnaudų, tokia technologija yra brangi ir Lietuvoje dar neįdiegta, todėl būtina ieškoti kitų žlaugtų panaudojimo galimybių.

Darbo tikslas – ištirti ir įvertinti biodegalų gamybos atliekų efektyvaus panaudojimo energetinėms reikmėms technologiniuose procesuose galimybes ir parengti ekonomiškai pagrįstas rekomendacijas, kaip vykdant šį procesą galima mažinti biodegalų gamybos savikainą ir aplinkos taršą.

Tiksliui pasiekti buvo sprendžiami šie *uždaviniai*:

- ✓ Išanalizuoti ir susisteminti 2004–2006 metų duomenis apie šalies įmonėse susidarancius biodegalų gamybos atliekinius produktus (glicerolio fazė, spirito žliaugtų).
- ✓ Ištirti ir įvertinti biodegalų gamybos atliekų efektyvaus panaudojimo energetinėms reikmėms technologiniuose procesuose galimybes (nustatyti biodegalų gamybos atliekų kokybę išreiškiančius rodiklius (šiluminę vertę ir pan.), šių atliekų naudojimo energijai gaminti efektyviausią būdą ir įrangą).
- ✓ Parengti ekonomiškai pagrįstas rekomendacijas, kaip vykdant biodegalų gamybos atliekų efektyvų panaudojimą energetinėms reikmėms technologiniuose procesuose, galima mažinti biodegalų gamybos savikainą ir aplinkos taršą.

2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

2.1. Šalies įmonėse susidarantys biodegalų gamybos atliekiniai produktai

Mūsų šalyje šiuo metu veikia dvi biodyzelino gamybos įmonės: KŽŪB „Telšių bioenergija“, kurios pajėgumai yra nedideli ir siekia apie 2–3 tūkst. t riebalų rūgščių metilesterių (RRME) per metus, ir stambesnė biodyzelino (RME) gamybos įmonė UAB „Rapsoila“, įsteigta 2002 m. „Rapsoila“ projektinis pajėgumas buvo 10 tūkst. t rapsų aliejaus riebalų rūgščių metilesterių (RME). Šiomet įmonė padvigubino gamybos apimtį, kurios pasiekė 20 tūkst. t RME per metus. Bioetanolis gaminamas tik vienoje įmonėje – UAB „Biofuture“ (buvusi AB „Stumbras“ Šilutės spirito gamykla). Jos gamybos pajėgumai šiomet padvigubėjo nuo 7 tūkst. t iki 15 tūkst. t bevandenio etanolio per metus. Visų biodegalų gamybos įmonių pajėgumai ir plėtros prognozė pateikta 2.1.1 pav.

2.1.1 lentelė. Biodegalų gamybos apimtys Lietuvoje ir plėtros perspektyvos

Metai	Biodyzelinas						Bioetanolis		Bendra gamybos apimtys tūkst. t/m
	KŽŪB „Telšių bioenergija“	UAB „Rapsoila“	UAB „Mestilla“	UAB „Arvi“	AB „Achema“	UAB „Šiaurės vilkas“	UAB „Arvi“	UAB „Biofuture“	
Pajėgumas Tūkst. t/m.	2	30	108	20	100	22	20	25	
2004	2	7	-	-		-	-	7	16
2005	2	7	-	-		-	-	8	17
2006	2	14	-	-		-	-	15	31
2007	2	25	30	4	*	10	-	20	91
2008	2	30	90	6	*	20	20	25	193

* dar nepaskelbta, kur gamykla bus statoma ir kada pradės gamybą

Pateikti duomenys rodo, kad jau 2007 m. Lietuvoje turėtų būti pasiektas ES direktyvoje reikalaujamas biodegalų gamybos kiekis (2.1.2 lentelė), o 2008 m. numatomas staigus biodegalų gamybos apimčių šuolis dėl naujai instaliuotų gamybos įmonių bei senųjų įmonių gamybos apimčių didėjimo.

2.1.2 lentelė. Reikalaujamas bioetanolio ir biodyzelino sunaudojimo augimas 2005 - 2010 m.

Metai	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Reikalavimai biodegalų kiekiui %	2	2,75	3,5	4,25	5,0	5,75
Bioetanolio gamybos apimtys tūkst. t/m	7,2	9,9	12,6	15,3	18,0	20,0
Biodyzelino gamybos apimtys tūkst. t/m.	13,8	19,0	24,15	29,32	34,5	40,0

Didėjant biodegalų gamybos apimtims, didės ir jų gamybos metu susidarančių šalutinių produktų ir atliekų kiekis.

Biodyzelino gamyboje be pagrindinio produkto – riebalų rūgščių metilesterių susidaro du šalutiniai produktai – glicerolio fazė ir rapsų išspaudos (2.1.3, 2.1.4 lentelė). Vidutiniškai biodyzelino gamybos metu susidaro apie 10 % glicerolio fazės nuo pagaminto RRME kiekio. 2004–2006 m. šio produkto kiekis mūsų šalyje siekė 0,9 tūkst. t per metus. Tačiau didėjant biodyzelino gamybos apimtims jau 2008 m. šio produkto kiekis gali pasiekti 14,8 tūkst. t per metus.

Glicerolio perdirbimo į farmacinio grynumo glicerolį įmonių mūsų šalyje kol kas nėra. Tokias įmones apsimoka instaliuoti tik turint ne mažiau kaip 10 tūkst. t/m. techninio glicerolio. Tačiau ir išgryninto glicerolio paklausa yra gana ribota dėl labai išaugusios pasiūlos. Todėl būtina ieškoti naujų būdų ir technologijų perdirbti šiuos šalutinius biodyzelino gamybos produktus.

2.1.3 lentelė. Glicerolio fazės potencialas ir prognozės Lietuvoje

Metai						
Glicerolio fazė tūkst. t/m.	KŽŪB „Telšių bioenergija“	UAB „Rapsoila“	UAB „Mestilla“	UAB „Arvi“	UAB „Šiaurės vilkas“	Iš viso:
2004	0,2	0,7	-	-	-	0,9
2005	0,2	0,7	-	-	-	0,9
2006	0,2	1,4	-	-	-	1,6
2007	0,2	2,5	3,0	0,4	1,0	7,1
2008	0,2	3,0	9,0	0,6	2,0	14,8

Rapsų išspaudų kiekis biodyzelino gamyboje taikant esamas Lietuvoje technologijas (mechaninį aliejaus spaudimą) pateiktas 2.1.4 lentelėje. Kai kurios naujai statomos įmonės (pvz., UAB „Mestilla“), įvertindamos galimą rapsų sėklų trūkumą plečiant biodyzelino gamybą, numato dalį biodyzelino gaminti ir iš kitų žaliavų: atvežtinio pigaus palmių aliejaus, sojų aliejaus ar atliekinių gyvūninės ar augalinės kilmės riebalų. Todėl šiose įmonėse susidarys mažesnis išspaudų kiekis.

2.1.4 lentelė. Rapsų išspaudų kiekio prognozės Lietuvoje

Metai Rapsų išspaudos tūkst. t/m.						Iš viso:
	KŽŪB „Telšių bioenergija“	UAB „Rapsoila“	UAB „Mestilla“	UAB „Arvi“	UAB „Šiaurės vilkas“	
2004	4	14	-	-	-	18
2005	4	14	-	-	-	18
2006	4	28	-	-	-	32
2007	4	50	30	8	20	112
2008	4	60	84	12	40	200

Bioetanolio gamyboje be pagrindinio produkto susidaro anglies dvideginis ir spirito žlaugtai, kurie šiuo metu mūsų šalyje racionaliai nepanaudojami. Įvertinant bioetanolio gamybos plėtros perspektyvas (2.1.2 lentelė), galima teigti, kad Lietuvoje iki 2008 m. žlaugtų kiekis padidės beveik trigubai palyginti su 2006 m. (2.1.5 lentelė). Todėl būtina ieškoti spirito žlaugtų panaudojimo būdų, iš jų perspektyviausias būtų žlaugtų panaudojimas energetinėms reikmėms, jais kompensuojant gamybos energijos sąnaudas ir tuo pačiu mažinant bioetanolio gamybos savikainą.

2.1.5 lentelė. Žlaugtų potencialas Lietuvoje ir jo augimo perspektyvos iki 2008 m.

Metai	UAB „Arvi“	UAB „Biofuture“	Iš viso:
2004	-	10,5	10,5
2005	-	12	12
2006	-	22,5	22,5
2007	-	30	30
2008	30	37,5	67,5

2.2. Žlaugtų panaudojimo galimybės

Gaminant etanolį įprastiniu būdu, žaliavos fermentavimo procese etanolio ir CO₂ gavimui sunaudojama tik 2/3 sausųjų medžiagų. Likusi žaliavos sausųjų medžiagų dalis (1/3) pereina į gamybos atlieką – žlaugtus. Juose yra baltymų, ląstelių, riebalų, pelenų ir kitų medžiagų. Baltymų kiekis žlaugtuose yra didesnis negu grūduose, nes jie susidaro mielių gyvybinės veiklos procese. Beveik visi angliavandeniai sunaudojami etanolio gamybai, todėl žlaugtuose jų beveik nelieta, o riebalų kiekis žlaugtuose lieka toks pats, kaip ir žaliavoje.

Žlaugtų fizikinės ir cheminės savybės bei maistingumas priklauso nuo etanolio gamybai naudotos žaliavos (2.2.1 lentelė).

2.2.1 lentelė. Žlaugtų cheminė sudėtis ir maistingumas %, priklausomai nuo bioetanolio gamybai naudotos žaliavos

Rūšis	Sausosios medž.	Proteinai	NEM*	Riebalai	Ląstelinai	Pelenai	100 kg pašaro proteinų paš.vnt.	
Kviečių	11,50	2,90	5,70	0,60	0,70	0,60	1,45	9,2
Kukurūzų	8,40	2,00	4,30	0,90	0,70	0,50	1,10	9,0
Melosas	7,80	1,90	4,00	-	-	1,90	0,30	6,2
Rugių	6,80	1,50	3,38	0,34	0,57	0,35	0,90	8,0
Bulvių	5,80	1,20	3,10	0,10	0,60	0,70	0,50	4,3

* NEM - neazotinės ekstraktinės medžiagos

Maistingiausi yra grūdų žlaugtai. Jų 100 kg yra 8–9 pašarinių vienetų ir 0,9–1,45 kg proteinų. Mažiau maistingi bulvių žlaugtai, juose 100 kg yra 4,3 pašarinio vieneto ir 0,5 kg proteinų, todėl gaminant pašarus galvijams ir siekiant, kad juose netrūktų maisto medžiagų, didelis dėmesys kreipiamas į žlaugtų rūšį ir maistingumą.

Žlaugtuose taip pat randamas nemažas kiekis mielių likučių, kurie yra vertingas baltymų ir B grupės vitaminų šaltinis. Grūdų žlaugtuose daug vertingų amino rūgščių [Baranauskas S., 1992] (2.2.2 lentelė).

2.2.2 lentelė. Amino rūgščių sudėtis grūdų žlaugtuose

<i>Amino rūgštis</i>	<i>Kiekis g/kg saus. medž.</i>
Lizinas	8,7
Metioninas	4,6
Triptofanas	2,3
Argininas	10,2
Histidinas	7,3
Leucinas	23,3
Izoleucinas	15,4
Fenilalaninas	15,1
Treoninas	9,6
Valinas	16,6

Žlaugtuose gausu mikro- bei makroelementų: kalcio (4,85–10,38) g/kg, fosforo (5,91–8,25) g/kg sausosios medžiagos, geležies (0,87–1,51) mg/kg, kobalto (0,49–1,64) mg/kg, vario (4,4–12,09) mg/kg, nikelio (1,6–4,93) mg/kg ir cinko (19,7–39,7) mg/kg sausosios medžiagos.

Dėl didelio baltymų kiekio sausojoje medžiagoje (daugiau kaip 26 %) žlaugtai priskiriami baltyminių pašarų grupei, todėl daugelyje šalių jie naudojami pašarų gamybai.

Viena pagrindinių žlaugtų neigiamų savybių – didelis vandens kiekis juose. Priklausomai nuo etanolio gamybos technologijos ir naudojamų žaliavų, sausos medžiagos kiekis žlaugtuose po etanolio distiliavimo gali svyruoti nuo 4 % iki 13 %. Atlikti SPAB „Stumbras“ Šilutės spirito gamyklos (dabar UAB „Biofuture“) žlaugtų tyrimai (2.2.3 lentelė) parodė, kad įmonėje gaunami skysti žlaugtai pasižymi labai mažu sausųjų medžiagų ir atitinkamai visų kitų tirtų rodiklių kiekiu. Siekiant efektyviai panaudoti tokius žlaugtus gyvulių šėrimui ilgesnį laiką, būtina juos koncentruoti arba džiovinti. Toks produktas būtų paklausus rinkoje kaip baltyminis priedas pašarams ir bioetanolio gamybos įmonė gautų papildomą pelną.

2.2.3 lentelė. SPAB „Stumbras“ Šilutės spirito gamyklos žlaugtų fizikiniai cheminiai rodikliai

Rodiklis	Kiekis	Nustatymo metodas
Sausosios medžiagos %	7,40	LST ISO 6496,
Žalieji baltymai %	2,21	LST 1497, LST 1523
Žalieji riebalai %	0,40	ISO 6492
Žalioji ląsteliena %	0,68	ISO 6865
NEM %	3,80	
Pelenai %	0,30	ISO 5984
Kalcis %	0,016	LST ISO 6490-1
Fosforas %	0,066	LST ISO 6491
Cukrus %	0,26	Žin., 2000 Nr. 60-1785
Apykaitos energija MJ/kg:		
galvijams	0,57	Žin., 2000 Nr. 60-1789
kiaulėms	0,93	

Žlaugtus koncentruojant spirito pramonėje, paprasčiausias sprendimo būdas yra žlaugtų separavimas į dvi fazes [S.Vostikov ir kt., 1999]. Nuseparavus žlaugtus gaunama tirštoji fazė (apie 40 % drėgmės), kurios kiekis – 11 % nuo pradinio tūrio. Jos maistingumo rodikliai yra geresni, todėl ji naudojama gyvulių šėrimui, o skystoji – gražinama į etanolio gamybą, taip sumažinamos energijos sąnaudos ir gaunama didesnė sausų medžiagų koncentracija vėliau gaunamuose žlaugtuose. Kitas siūlomas būdas skystajai frakcijai panaudoti – biodujų gamyba, kur jie būtų biodujų žaliava ir energijos šaltiniu.

Efektyviu žlaugtų panaudojimu ypač domisi JAV, kur ypač aktualūs gamtosauginiai reikalavimai. Daugelyje JAV gamyklų etanolio gamybos procesą siekiama padaryti visiškai beatliekiu. Etanolio gamyklose gaunami du turtingi baltymų šaltiniai produktai: tirštoji žlaugtų fazė (*distillers grains*) ir skystoji žlaugtų fazė (*thin stillage*). Po grūdų fermentavimo proceso ir etanolio distiliavimo žlaugtai, kuriuose paprastai yra 90 % vandens, yra separuojami ar centrifuguojami, siekiant gauti tirštąją ir skystąją žlaugtų fazes. Tirštosios fazės sudėtyje dominuoja nefermentuotų grūdų likučiai (baltymai, ląsteliena, riebalai). Skystoji fazė yra mielių, tirpių maisto medžiagų ir labai smulkių grūdų dalelių suspensija. Tirštoji fazė sudaro vidutiniškai 1/3, o skystoji – 2/3 visos žlaugtų masės, tačiau ši proporcija priklauso nuo gamybos sąlygų ir naudojamos įrangos. Vėliau tirštoji žlaugtų fazė yra džiovinama (*dried distillers grains – DDG*) ir naudojama galvijų šėrimui, o skystoji – nugarinama iki molazės tipo konsistencijos (*syrup*). Koncentruota skystoji fazė parduodama gyvulių šėrimui arba maišoma su tirštąja faze ir džiovinama (*dried grains + solubles – DDGS*). Ekonominis ir gamtosauginis etanolio gamybos efektas pasiekiamas maksimaliai gražinant skystąją fazę ar kondensatą, gaunamą nugarinant skystąją žlaugtų fazę į

fermentacijos procesą. Taip galima pasiekti didesnę etanolio išeią, nes gražinamoje fazėje lieka nedidelis kiekis cukraus ir krakmolo.

Atsižvelgiant į tai, kad žlaugtų džiovinimui reikia papildomų energijos sąnaudų, ieškoma būdų šioms sąnaudoms kompensuoti. Vienas tokių būdų – žlaugtus perskirti į tirštąją ir skystąją fazes, skystąją fazę nukreipti į biodujų gamybos reaktorių, o gautas biodujas panaudoti tirštosios fazės džiovinimui. Tokią technologiją siūlo firma Ukr NII SPIRTBIOPROD. Anaerobinis procesas šioje technologijoje vykdomas 28–30 °C temperatūroje 24 val. gautose biodujose yra 70 % metano.

Lietuvoje žlaugtai šiuo metu visiškai nepanaudojami. Siekiant įvertinti visas galimybes ir parinkti optimaliausią variantą pirmiausia buvo nagrinėtas procesas, kai žlaugtai perskiriami į dvi fazes ir tirštoji fazė džiovinama panaudojant iš skystosios fazės gautų biodujų energiją. Be to, siekiant sumažinti medžiagines sąnaudas, numatyta dalį skystosios fazės gražinti į etanolio gamybą (misos paruošimo fazę).

Principinė tokio proceso, jį diegiant etanolio gamybos įmonėje, kurios pajėgumas 7 tūkst. t etanolio per metus, technologinė schema pateikta 2.2.1 pav.

Diegiant tokį procesą, gaunama 509 kg/h sausų žlaugtų (10 % drėgnio), kurie gali būti parduodami pašarų gamintojams. Gautų biodujų visiškai užtenka išdžiovinti atskirtą tirštąją fazę. Atlikta įrangos pasiūlos apžvalga parodė, kad žlaugtų perskyrimui į dvi fazes tikslinga panaudoti GEA Westfalia dekanterį. Naudojant šią įrangą tirštoje fazėje lieka 25 % s.m., jos kiekis 1834 kg/h. Elektros energijos sąnaudos $40 \text{ kWh/h} \times 0,23 = 9,2 \text{ Lt/h}$. 1 tonos žlaugtų separavimo sąnaudos $9,2/1,16 = 7,93 \text{ Lt/t}$.

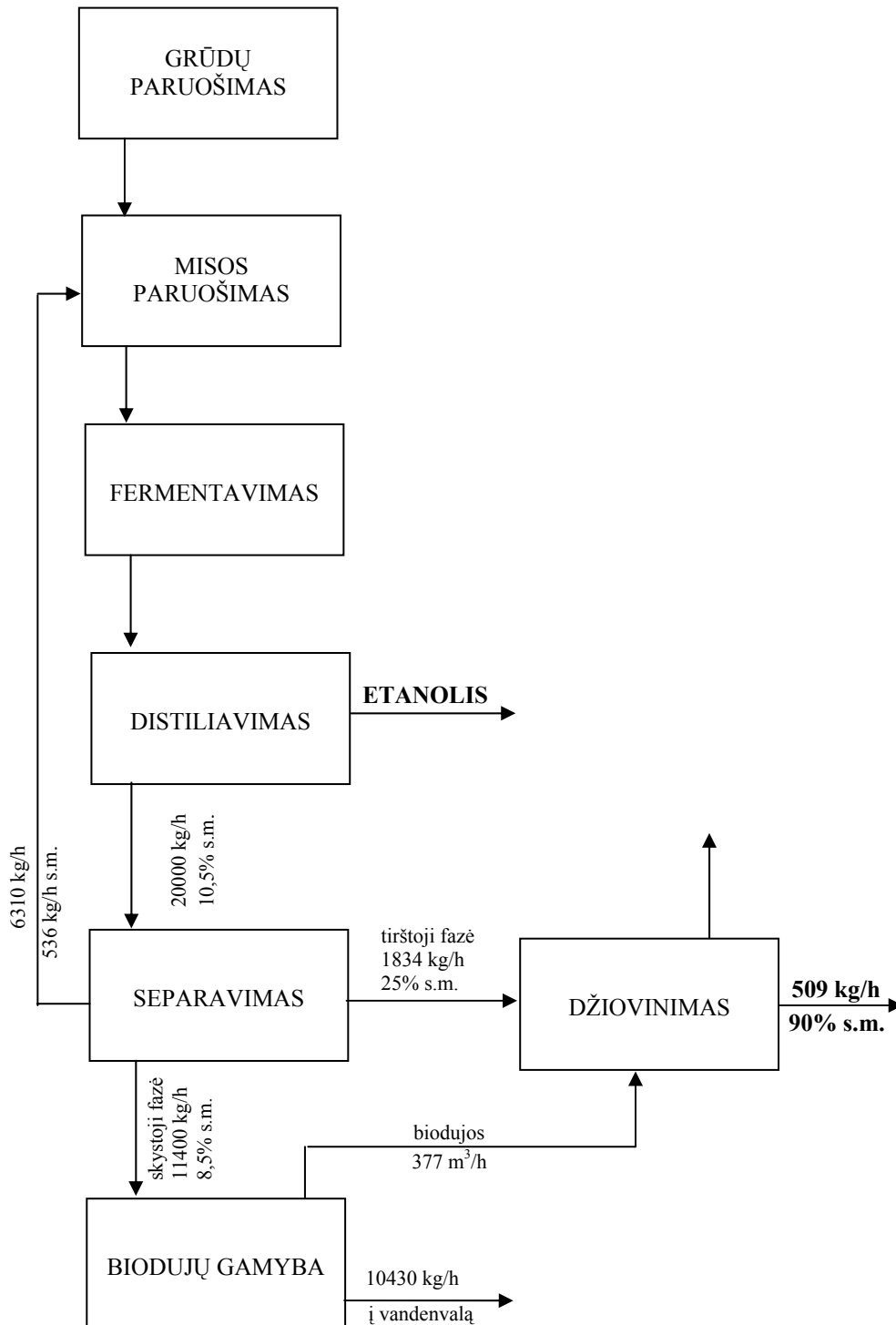
Tirštajai žlaugtų fazei džiovinti galima naudoti džiovyklą A1 - IŽR/211-03 (Rusija). Žlaugtų kiekis džiovyklos įėjime 1834 kg/h. Išdžiovinto (10 % drėgnio) kiekis 509 kg/h. Reikia pašalinti vandens: $3 \cdot 115,6 - 1160 = 1955,6 \text{ kg/h}$. Tokiam vandens kiekiui pašalinti reikia $274,9 \text{ m}^3/\text{h}$ biodujų.

Biodujų gamybai reikia instaliuoti biodujų reaktorių – 600 m^3 (44 t, St), surenkamo gelžbetonio biotanką 1500 m^3 bei dujopūtes 2 vnt. $2000 \times 2 = 4000 \text{ m}^3$. Reikia ir poliamidinio pluošto nešiklio mikroorganizmų imobilizavimui 1 000 kg. Bioreaktorius gamins biodujas, kuriose bus 70 % metano. Tokių dujų susidarys $377 \text{ m}^3/\text{h}$. Jų pakaks išdžiovinti tirštajai žlaugtų fazei, o likutį galima sunaudoti įmonės katilinėje deginant kartu su mazutu.

Dalis skystosios fazės (6310 kg/h) gražinama į misos paruošimą. Po žlaugtų anaerobinio apdorojimo biodujų reaktoriuje likęs vanduo išleidžiamas į kanalizacijos tinklus ar vietinę vandenvałą.

Apytikrė įrangos kaina 292 000 USD.

Sausų žlaugtų išeiga 12,2 t per parą. Vidutinė kaina, kuria galima būtų realizuoti produktą – 300 Lt/t.

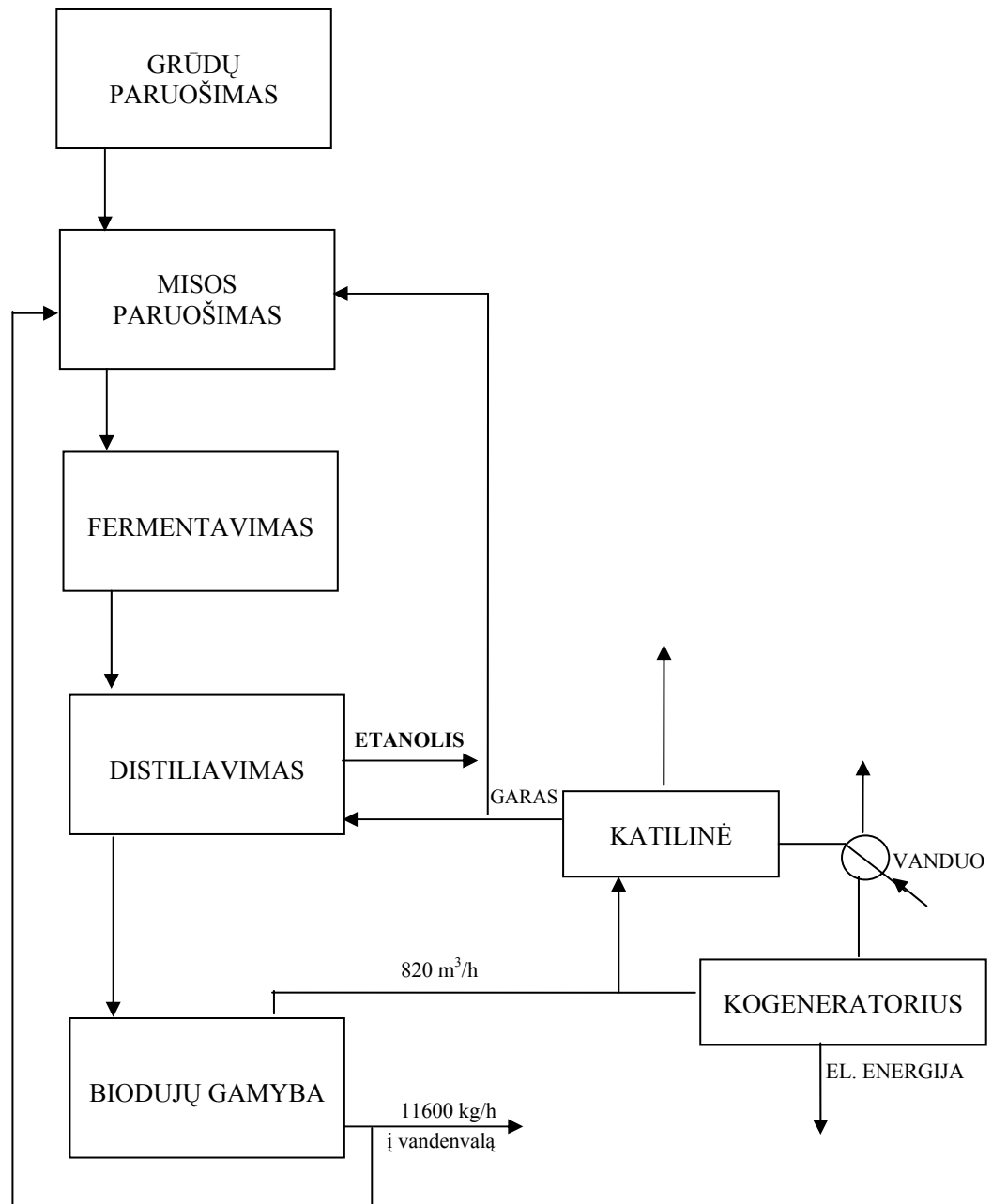


2.2.1 pav. Principinė etanolio gamybos schema ir materialinis energijos balansas džiovinant tirštąją žlaugtų fazę, o skystąją panaudojant biodujų gamybai

Kitas nagrinėtas variantas, kurį galėtų diegti etanolio gamintojai – visų susidariusių žlaugtų nukreipimas į biodujų reaktorių, gautas biodujas panaudojant etanolio gamybos procese susidarančių energijos sąnaudų kompensavimui, nors tokia technologija užsienio šalyse diegiama rečiau. Etanolio gamyboje iš grūdų siūloma taikyti mezofilinį anaerobinį biodujų gamybos iš etanolio žlaugtų procesą, kurio optimali temperatūra 35–36 °C [Vilkie A. et al, 2000]. Todėl žlaughtai po etanolio distiliavimo atvėsunami iki reikiamos temperatūros. Gaunama biodujų išeiga sudaro 0,25 l/g žlaughtuose esančių organinių medžiagų, išreikštų biologiniu deguonies sunaudojimu. Vidutinis biologinės kilmės medžiagų konversijos į metaną efektyvumas siekia 70 %. Po apdorojimo biodujų reaktoriuje žlaugtų biologinis užterštumas sumažėja iki tokio lygio, kad jie gali būti išleidžiami į kanalizacijos tinklus. Tuo pačiu šis vanduo gali būti gražinamas ir į etanolio gamybos procesą. Nurodoma [Pfeffer et al, 2006], kad taikant tokią technologiją etanolio gamybos įmonėje, kurios gamybos apimtis siekia 60 tūkst. t etanolio per metus, iš žlaugtų pagamintos biodujos sukuria papildomai 9,5 MW elektros energijos ir 5,2 MW šiluminės energijos, kurios gali būti kompensuojamos energijos sąnaudos pradinėse etanolio gamybos stadijose: misos paruošime, distiliavime ir pan.

Principinė proceso, kurį galima būtų diegti etanolio gamybos įmonėje (gamybos apimtis – 7 tūkst. t etanolio per metus), schema pateikta 2.2.2 pav. Šiuo atveju palyginti su anksčiau nagrinėtuju nereikalinga žlaugtų separavimo ir tirštosios fazės džiovinimo įranga. Tačiau turi būti naudojami keli biodujų reaktoriai bei biotankai. Į biodujų reaktorių tiekiami 20 t/h neseparuotų žlaugtų (10,5 % s.m.). Biodujų reaktoriuje anaerobinėmis sąlygomis pagaminama 820 m³/h biodujų ir susidaro 11600 kg/h vandens, kuris nukreipiamas į vandenvałą. Dalis šio vandens (6310 kg/h) gražinama į etanolio gamybos procesą. Susidariusios biodujos tiekiamos į kogeneratorių, kuriame gaminama elektros energija, bei katilinę, kurioje iš jų gaminamas garas. Šviežiai tiekiamas į katilinę vanduo ir grįžtamas kondensatas prieš tiekiant į garų gamybos katilą pašildomas iš kogeneratoriaus išėjusiomis dūminėmis dujomis. Pagamintas garas ir elektros energija paskirstomi priklausomai nuo momentinio poreikio.

Gaminant 7 tūkst. t etanolio per metus ir visus žlaughtus panaudojant biodujų gamybai, o jas – garo ir elektros energijos gamybai, įmonė sutaupytų 351,6 MWh elektros energijos ir 2133 t mazuto.



2.2.2 pav. Principinė etanolio gamybos schema ir materialinis energijos balansas žlaugtus panaudojant biodujų gamybą

2.3. Glicerolio fazės panaudojimo galimybės

Glicerolio fazės sudėtis priklauso nuo taikomos biodyzelino gamybos technologijos (naudojamo katalizatoriaus, gauto produkto gryninimo būdo ir pan.). Kai kuriose technologinėse schemose iš glicerolio fazės nugarinamas metanolis, atskiriamos riebalų rūgštys ir muilai. Nevienodas ir glicerolio fazėje esančio vandens kiekis. Pagrindinės

nevalytos glicerolio fazės sudedamosios dalys yra glicerolis, riebalų rūgštys, riebalų rūgščių metilesteriai, muilai (kalio ar natrio druskos) ir vanduo.

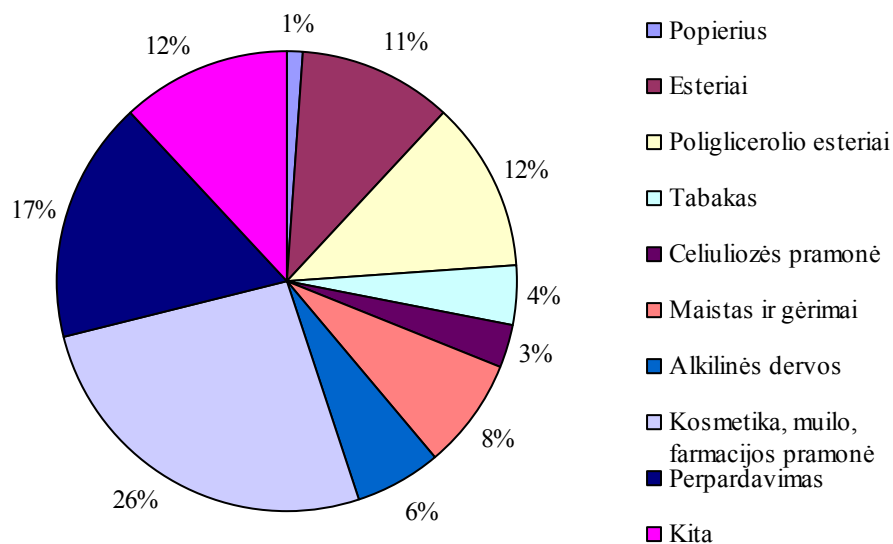
Fizikinės ir cheminės glicerolio savybės, priklausomai nuo taikomų glicerolio fazės apdorojimo technologijų, pateiktos 2.3.1 lentelėje. Pagal grynumą išskiriamos trys glicerolio grynumo klasės.

2.3.1 lentelė. Fizikinės cheminės glicerolio savybės

	Glicerolio fazė	Žalias glicerolis	Grynas glicerolis
Tankis 20 °C g/cm ³	1,12	1,18	1,26
Kinematinė klampa 40 °C mm ² /s	240	1602	1800
Vanduo, %	26.8	1.1	2.5
Glicerolis	63.3	85.3	99.8
P	-	2.36	-
K	2.20	2.33	-
Na	0.11	0.09	-
Metanolis	26.7	0.04	-
Organinės medžiagos (rapsų metilesteris ir laisvosios riebalų rūgštys %)	0.71	0.44	-

Mažo grynumo glicerolis (glicerolio fazė) savo sudėtyje turi didelį kiekį metanolio ir vandens, kuriuos išgarinus gaunamas vidutinio grynumo glicerolis (žalias glicerolis). Didelio grynumo glicerolis gaunamas distiliavimo būdu. Daugelyje biodyzelino gamybos įmonių iš glicerolio fazės išgarinamas metanolis ir atskiriamos laisvosios riebalų rūgštys, t.y. gaunamas techninis apie 80 % grynumo glicerolis. Toks glicerolis gaunamas ir kol kas vienintelėje Lietuvoje stambesnėje biodyzelino gamybos įmonėje UAB “Rapsoila”.

Glicerolis naudojamas labai įvairiose pramonės šakose (2.3.1 pav.) [*Chemical-Technical Utilization of Vegetable Oils, Final Conference, Bonn, 2000*].



2.3.1 pav. Glicerolį naudojančios pramonės šakos Vakarų Europoje

Glicerolio pasiūla plečiantis biodyzelino gamybai Vakarų Europoje nuolat didėja, o paklausa išlieka beveik tokia pati, todėl krenta glicerolio rinkos kaina, o kai kurie nauji biodyzelino gamintojai nebesugeba įsitvirtinti rinkoje. Tradiciniai glicerolio panaudojimo būdai taikomi tik grynam ($\geq 99,5\%$) gliceroliui. Lietuvos biodyzelino gamintojai susiduria su ta pačia problema. Jie nesugeba realizuoti glicerolio Europoje, o glicerolio gryninimo įmonės mūsų šalyje nėra ir nenumatoma tokią statyti. Prognozuojama biodyzelino gamybos plėtra sukels dar daugiau glicerolio realizacijos problemų. Užsienio gamintojai ieško kitų glicerolio panaudojimo galimybių. Pradėti glicerolio panaudojimo 1,3-propandiolio gamybai biotechnologiniais metodais tyrimai. Ši medžiaga yra poliesterio ir poliuretano sintezės monomeras, suteikiantis šiems polimerams geresnes fizikines ir chemines savybes [Haile K., 1996]. Glicerolio panaudojimas 1,3-propandiolio gamybai yra perspektyvi sritis, tačiau artimiausiu metu negalima tikėtis tokios technologijos diegimo Lietuvoje, todėl būtina ieškoti kitų glicerolio fazės panaudojimo galimybių, tarp kurių patraukliausia – panaudojimas energetiniams tikslams kompensuojant įmonių energijos sąnaudas ir tuo pačiu mažinant pagrindinio produkto – biodyzelino gamybos savikainą.

Patraukliausiu atrodytų neperskirtos glicerolio fazės maišymas su skystu kuru, pvz., mazutu, ir deginimas katilinėse. Tačiau glicerolis ir kt. fazės komponentai nesimaišo su naftos produktais ir išsisluoksniuoja, todėl jų panaudojimas problemiškas.

Austrijos žemės ūkio inžinerijos institute (BLT) vykdomi bandymai, siekiant žalią glicerolį panaudoti medžio drožlių briketų gamybai. Tačiau būtina ištirti jo deginių emisijos sudėtį, nes aukštoje temperatūroje galimas akroleino, kuris yra labai toksiškas, susidarymas [http://utenti.lycos.it/chemco/glixbl.htm]. Briketų gamybai gali būti naudojama glicerolio

fazė, iš kurios pašalintas metanolis. Kiti glicerolio fazės komponentai netrukdo, o metanolis vis tiek pasišalins briketų gamybos metu į aplinką, teršdamas orą kenksmingais garais, sudarydamas pavojingas gaisrui ir sproгимui sąlygas.

2.3.1. Medienos kuras. Glicerolio panaudojimas briketų bei granuliu gamyboje

Lietuvoje medienos kuras yra viena iš svarbiausių biokuro dalių. Tai lėmė gana nemaži Lietuvos miškų plotai. Miško plotas Lietuvoje didėja nuo XX amžiaus vidurio. Mažiausias miškingumas – 19,7 proc. – užfiksuotas 1948 m., o didžiausias – 32,5 proc. – 2006 m. 2006 metais Lietuvoje buvo 2121 tūkst. ha miško žemės, per 5 metus padidėjo 101 tūkst. ha. Lietuvos miškuose 2006 01 01 sukaupta 401,1 mln. m³ stiebų, iš jų 83,3 mln. m³ brandžių stiebų tūris. Kasmet Lietuvoje savaime išauga 4–5 tūkst. ha, įveisiama 1-2 tūkst. ha naujų miškų apleistose žemės ūkio paskirties žemėse, pievose, ganyklose. Artimiausiu metu planuojama kasmet apželdinti 3-5 tūkst. ha ne miško žemių.

Svarbiausios miško biokuro dalys yra malkinė mediena ir kirtimo atliekos. Medienos atliekų ištekliai skirstomi į tris kategorijas [*Morkevičius A., 1986*]: potencialiai, realūs ir ekonomiškai naudingi. Potencialiai ištekliai rodo, kiek kasmet iš viso susikaupia medienos atliekų. Realus atliekų kiekis rodo visus potencialius jų išteklius, išskyrus tą dalį, kuri negali būti panaudota.

Metinės miško kirtimų apimtys Lietuvoje dabar yra apie 6,3 mln. m³. Valstybinio miškotvarkos instituto vertinimu kirtimo atliekų kasmet susidaro apie 2,5 mln. m³.

Kirtimo atliekų išteklius daugiausia lems kirtimo apimtys. Prognozuojama, kad jos didės:

- 2001–2010 – 6,3 mln. m³;
- 2011–2020 – 7,5 mln. m³;
- 2021–2030 – 8,3 mln. m³.

Brangstant energetinėms žaliavoms, vis labiau domimasi energetinių želdinių veisimu. Dar labiau tai daryti skatina Kioto protokolas, nes medienos panaudojimas kurui gali prisidėti prie šiltnamio efekto mažinimo. Europos Sąjungos šalyse yra didelis žemės ūkio produkcijos perteklius (išskyrus Portugaliją), todėl energetinių plantacijų veisimas yra alternatyva maistiniam žemės ūkiui.

Mediena kūrenamos jėgainės sudaro didžiausią dalį tarp visų jėgainių, kai energijos gamybai naudojami atsinaujinantieji energijos ištekliai. Bendra mediena kūrenamų jėgainių instaliuota galia yra apie 251 MW. Yra įgyvendinti 67 projektai, iš jų 19 atvejų instaliuoti nauji katilai garo ir šilumos gamybai, likusiais atvejais esamas gamtinių dujų ar mazuto katilas rekonstruotas prijungiant pakurą.

Tradicinis medienos deginimas krosnyse gali būti nesudėtingas ir neproblemiškas esant nedidelėms energijos gamybos apimtims ir pigiai darbo jėgai. Tokiam energijos gamybos būdui reikia daug darbo sąnaudų, o kylant gyvenimo lygiui Lietuvoje, mes vis labiau vertiname tiek savo, tiek kitų žmonių laiką. Medienos smulkinimo įrengimai suteikia galimybę mechanizuoti medienos kuro ūkio tvarkymą ir automatizuoti deginimo procesą. Paskesnis medienos deginimo ūkio modernizavimas ir perėjimas prie pjuvenų briketų arba granulių leidžia išspręsti kai kuriuos sunkumus, susijusius su medienos kuro transportavimu ir saugojimu [*Pagrindinių objektų ir darbų, vykdant nacionalinę energijos vartojimo efektyvumo didinimo programą, įgyvendinimas, 2003*]. Gaminant medienos briketus ir granules atsiranda papildomos išlaidos džiovavimo ir suspaudimo procesuose. Tai padidina šio kuro kainą. Tačiau šio tipo biokuras kai kuriais atvejais turi daugiau privalumų nei trūkumų. Palyginus su neapdirbtu medienos kuru, granulėse yra mažiau drėgmės, iki penkių kartų didesnė energetinė vertė, deginimui reikia paprastesnių įrenginių, paprastesnė priežiūra, galima ilgesnį laiką saugoti kurą be supuvimo grėsmės.

Medienos granulių vienodumas pagal dydį, drėgmės kiekį, pjuvenų dalelių tankį turi labai didelės įtakos galimybei pilnai automatizuoti degimo procesą ne tik dideliuose energetiniuose objektuose, bet ir mažose krosnyse. Dėl šios priežasties kelios Europos Sąjungos šalys (Austrija, Vokietija, Švedija ir kt.) yra priėmusios medienos briketų ir granulių techninius kokybės standartus. Nors atskirų šalių kokybės standartai ne visiškai sutampa, tačiau pagrindiniai normose nustatyti parametrai yra beveik tie patys:

- *Granulių dydis.* Šis parametras lemia kuro transportavimo ir tiekimo į degimo kamerą įrangos pasirinkimą. Granulių dydis turi įtakos ir pačiam degimo procesui.
- *Granulių piltinis tankis.* Santykinai mažas piltinis tankis neigiamai veikia briketų ir granulių energetinę vertę ir padidina kuro transportavimo ir saugojimo sąnaudas.
- *Granulių tankis.* Kuo didesnis medienos kuro elementų tankis, tuo ilgiau granulės dega.
- *Granulių šiurkštumas.* Nelygus kuro elementų paviršius (daug briaunų, atplaišų, šerpetų) sumažina automatizuoto katilo kuro padavimo sistemos patikimumą. Taip pat dėl esančių šerpetų padidėja dulkių išlakos degimo metu.
- *Drėgnumas* turi įtakos granulių energetinei vertei, degimo proceso efektyvumui ir temperatūrai, pasiekiamai degimo proceso metu.
- *Peleningumas* yra labiausiai nepageidaujamas individualių gyvenamųjų namų šilumos tiekimo sektoriuje. Tai pirmiausia yra susiję su padidėjančia būtinybe periodiškai šalinti susidariusius pelenus. Didelis kuro peleningumas taip pat padidina šlako, kietų nuogulų susiformavimo galimybę bei išmetamų dulkių kiekius. Didesnis kuro

peleningumas yra leistinas dideliems energetiniams projektams dėl jų geresnio deginimo proceso ir juose įrengtų išlakų valymo įrenginių (jei tokie yra sumontuoti).

- *Energetinė vertė.* Kuo didesnis pasiekiamas šis parametras, tuo pirmiausia sumažinamos transportavimo ir saugojimo sąnaudos.
- *Azoto kiekiai granulėse.* Azoto kiekiai yra ribojami siekiant išvengti draudžiamų medžiagų naudojimo medienos granuliu gamyboje ir didesnių azoto oksidų emisijų.
- *Sieros ir chloro kiekiai kure.* Šių cheminių elementų kiekiai medienos granulėse dažniausiai padidėja naudojant įvairius priedus arba medienos atliekas, padengtas klėjais, lakais ar kitomis cheminėmis medžiagomis. Sieros ir chloro kiekiai medienos kure yra ribojami dėl jų junginių neigiamos įtakos degimo procesui, padidėjančios kietų nuogulų ir koroziją skatinančių medžiagų susidarymo tikimybės, o taip pat sieros ir chloro junginių emisijų.
- *Kalio kiekis kure* yra svarbus dėl jo įtakos pelenų dūlėjimo ir aerozolių susidarymo procesams. Padidėjęs kalio kiekis medienos kure sumažina pelenų dūlėjimo spartą ir dėl to gali pradėti formotis šlakas arba kietos nuogulos degimo kameroje.

Šiuo metu Lietuvoje nėra priimta specialių standartų medienos granulėms, tačiau vykstant šio kuro tipo standartizacijos procesui Europos Sąjungoje tikėtina, kad ateityje atsiras panašūs reikalavimai ir Lietuvoje.

2.3.1.1 lentelė. Didžioji dalis Lietuvos granuliu gamintojų [www.ekostrategija.lt]

Nr.	Įmonė	Gamybos pradžia	Gamybos apimtys t/metus	Gamybos plėtra	Produkcijos realizavimo rinkos
1	UAB „Baltic wood“	2000	12000-15000	Padidinti 2 kartus	100% Danija
2	EW Produktai	2002	Nepateikė duomenų	Planuojama	ES šalys (Danija)
3	UAB „Gairelita“	2003	12000	Neplanuoja	100% ES (Švedija, Danija)
4	UAB „Granulta“	2002	1500	Padidinti 2 kartus	80% Danija,
5	UAB „Nemora group“	2001	6000	Neplanuoja	20% Italija, Švedija, Anglija, Vokietija
6	UAB „Utenos gelžbetonis“	2000	4200	Neplanuoja	98% Danija
		Iš viso	apie 23700		

Nesant Lietuvoje oficialios medienos granuliu gamintojų duomenų bazės, šis gamintojų sąrašas buvo sudarytas „Ekostrategijos“ darbuotojų.

Per metus pagaminama daugiau kaip 26000 t medienos briketų ir apie 39000 t medienos granuliu. Pagal gamintojų vertinimą artimiausiu metu bendros medienos briketų

gamybos apimtys gali padidėti apie 30 % (iki 34000 t/metus), o medienos granulių gamyba – apie 40 % (iki 55000 t/metus). Kadangi Lietuvoje briketai ir granulės yra gaminami iš medienos apdirbimo proceso metu susidarančių atliekų, gamybos apimčių didėjimas labiausiai priklauso nuo susidarančio pjuvenų kiekio. Kai kurių gamintojų briketų ir granulių gamybos plėtimo planus riboja nepakankamas žaliavos kiekis. Beveik visi gamintojai visą arba didžiąją dalį savo produkcijos realizuoja vakarų Europos rinkose. Lietuvoje nėra įrengta didelių pilnai automatizuotų medienos kūrą deginančių jėgainių, o gyventojai, apšildantys būstus degindami medienos kūrą, naudoja pigesnes malkas arba medienos atraižas. Dėl šių priežasčių šalyje nėra susiformavusi medienos briketų ir granulių rinka. Skatinant vietinių ir atsinaujinančiųjų energijos išteklių naudojimą bei gerėjant pragyvenimo lygiui, tikėtina, kad daugės ir vietinių medienos briketų ir granulių vartotojų.

Medienos kuro kaina Lietuvoje nereguliuojama ir yra nustatoma pagal susitarimą tarp tiekėjo ir pirkėjo. Medienos kuro kainų vidurkiai: medienos atliekos – 5,6 Lt/GJ; medienos atliekos ir medžio skiedros – 9,79 Lt/GJ; medienos atliekos, medžio skiedros ir iškastinis kuras (iškastinis kuras naudojamas energijos poreikiams patenkinti piko metu) – 11,13 Lt/GJ. Medienos briketų kaina priklauso nuo metų laiko. Vasarą medienos briketų kaina yra žemesnė ir kinta nuo 4,2 iki 16,0 Lt/GJ. Atitinkamai žiemą kuro kaina yra aukštesnė – nuo 18,8 iki 20,0 Lt/GJ. Pjuvenų granulių kaina gamybos vietoje: 16,5-19,0 Lt/GJ [<http://www.avei.lt/AA0DF5EE-95FE-4090-9772-3D78255371DC.W5Doc?frames=no&>]

Energijos generavimo sąnaudos mediena kūrenamoje jėgainėje priklauso nuo to, ar jėgainė yra naujai instaliuota, ar rekonstruota, pritaikant medienos kūrenimui. Rekonstruotose jėgainėse energijos savikaina vidutiniškai yra 34,45 Lt/GJ, naujose jėgainėse – 28,39 Lt/GJ. Šis skaičius priklauso nuo techninės priežiūros sąnaudų, kurių vidurkiai atitinkamai 15,38 Lt/GJ rekonstruotose jėgainėse ir 12,88 Lt/GJ naujose jėgainėse.

Šiaudai yra grūdų gamybos šalutinis produktas, todėl jų kiekį lemia javų pasėlių plotai, derlingumas, taikomos agrotechnologijos. Didžiausias šiaudų kiekis buvo gautas 1997 m. (3239,8 tūkst.t). Tačiau 2001-2004 m. pastebima šiaudų kiekio didėjimo tendencija, nors 2003 m. šiaudų kiekis (2894,9 tūkst. t) mažesnis, palyginti su 1997 m.

Šiaudai naudojami gyvulininkystėje kraikui ir pašarams, apšildinimui, be to, dalis šiaudų nesurenkama dėl gamtinių sąlygų. Eliminavus nuostolius, techninis šiaudų potencialas 2002 m. siekė 250 tūkst. t/ metus (0,99 TWh).

Lietuvoje nėra šiaudų kuro rinkos. Šiaudų kuro kaina kinta nuo 3,79 iki 5,36 Lt/GJ (pagal kaloringumą) ir priklauso nuo įsigijimo būdo. Yra galimi trys šiaudų įsigijimo būdai. Pigiausiu atveju šiaudais kūrenamo katilo savininkas yra žemės ūkio institucija ar pan. ir turi savų šiaudų kuro išteklių. Antru atveju šiaudai perkami iš ūkininkų ar žemės ūkio įmonių.

Trečiu atveju šiaudais kūrenamo katilo savininkas išsinuomoja lauką po derliaus nuėmimo ir surenka šiaudus. Paskutinis atvejis yra pigesnis, palyginus su antru, tačiau katilo savininkas turi turėti atitinkamą įrangą šiaudams surinkti ir parvežti.

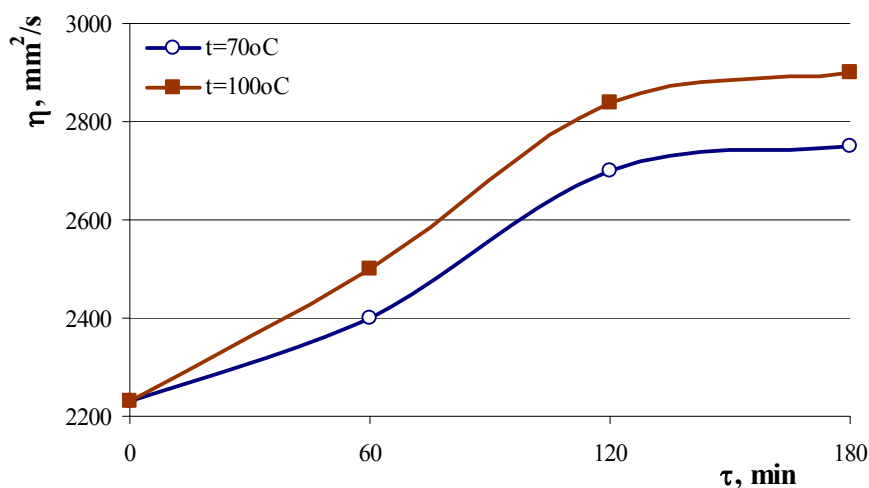
Energijos savikaina šiaudais kūrenamoje jėgainėje vidutiniškai lygi 8 Lt/GJ, techninės priežiūros sąnaudos jose sudaro apie 6 Lt/GJ. Energijos pardavimo kaina vidutiniškai lygi 38 Lt/GJ (pagal kaloringumą).

Šiuo metu šiaudai kurui naudojami 9 šildymo katiluose 5 gyvenvietėse ir kaimuose. Tiksliai vienoje katilinėje yra šiaudų smulkinimo ir automatinė kuro tiekimo sistema. Katilų galia yra nuo 15 iki 450 kW. Mažesnio galingumo katilai naudojami šildymui individualiuose namuose, šiluma, pagaminta didesnės galios katiluose, yra tiekama kaimo mokykloms ar ligoninėms bei į centralizuotos šilumos tiekimo tinklus. Bendra instaliuota galia yra 5 MW.

Investicijos į šiaudus deginančias jėgaines yra labai skirtingos ir yra nuo 583 iki 2029 Lt/kW. Toks didelis skirtumas atsiranda dėl to, kad į projekto sąnaudas įtraukiami įvairūs papildomi įrenginiai, pvz., nauji katilinės pastatai, sandėliai ir kt. Investicijos yra mažesnės, kai katilai įrengiami esamose katilinėse.

Biodegalų gamybos atliekas – glicerolio fazę galima panaudoti energetiniams tikslams, t.y. medienos ir šiaudų granulių ar briketų gamyboje. Glicerolio fazėje gausu muilų (11-12 %), ji yra labai klampi, ilgiau laikant želatinuojasi, sudarydama netakią medžiagą. Ją būtų galima naudoti medienos atliekų, šiaudų granulių ar briketų gamybai kaip kokybę gerinantį priedą.

Siekiant padidinti granulių (tablečių) atsparumą gniuždymui ir trinčiam, glicerolio fazė buvo kaitinama esant 70 °C ir 100 °C iki 3 h, siekiant gauti fazę su skirtingu klampiu ir ištirti jos, kaip klijuojančio užpildo, poveikį medienos atliekų granulių stiprumui. Gauti duomenys pateikti 2.3.1.1 paveiksle.



2.3.1.1 pav. Glicerolio fazės klampio priklausomybė nuo temperatūros ir kaitinimo trukmės

Iš gautų duomenų galima spręsti, kad keičiant temperatūrą ir kaitinimo trukmę, galima gauti produktą su užsiduotu klampiu.

Tyrimams buvo paruoštos 4 grupės lapuočių medienos atliekų su įvairia frakcine sudėtimi:

1. smulki 0 – 5 mm;
2. vidutinė 5 – 10 mm;
3. stambi 10 – 20 mm;
4. neperskirtas visų trijų grupių mišinys santykiu 1:2:1.

Tabletės suspaustos 100 MPa slėgyje. Buvo nustatytas tablečių tankis, atsparumas gniuždymui ir trinčiai. Gauti duomenys pateikti 2.3.1.2 lentelėje.

2.3.1.2 lentelė. Medienos frakcinės sudėties įtaka tablečių tankiui ir atsparumas gniuždymui ir trinčiai

<i>Grupės Nr.</i>	<i>Tankis g/cm³</i>	<i>Atsparumas gniuždymui MPa</i>	<i>Atsparumas trinčiai %</i>
1	0,83-0,85	39	80
2	0,87-0,89	43	86
3	0,92-0,94	47	91
4	0,88-0,90	46	87

Tolesniems tyrimams pasirinktas 4 grupės mišinys ir nustatyta tablečių atsparumo gniuždymui ir trinčiai priklausomybė nuo presavimo slėgio, duomenys pateikti 2.3.1.3 lentelėje.

2.3.1.3 lentelė. Medienos atliekų tablečių atsparumo gniuždymui ir trinčiai priklausomybė nuo presavimo slėgio

<i>Presavimo slėgis MPa</i>	<i>Atsparumas gniuždymui MPa</i>	<i>Atsparumas trinčiai %</i>
60	31	80
100	47	83
150	50	85
200	52	89
250	53	91
300	54	91

Nustatyta, kad tablečių atsparumas, palyginus su gryna mediena, padidėja 8–14 kartų, nors tankis tik 2,2–2,5 karto. Toks atsparumo augimas, palyginus su tankio pokyčiu, paaiškinamas tuo, kad sumažėja neatsparių ląstelių kiekis jas suardžius. Tabletėse atsiranda tarpmolekulinių jungčių poveikis. Be to, būtina įvertinti mažų dalelių ir medienos pluošto poveikį tablečių mechaniniam atsparumui.

4 grupės medienos atliekų žaliava (medienos (lapuočių) drėgnis apie 8 proc.) buvo mirkoma įvairiai apdorotoje glicerolio fazėje. Buvo pasirinktos glicerolio fazės su įvairiais klampiais ir buvo stebimas glicerolio įsigėrimo į medieną kiekis, priklausomai nuo laiko.

Nustatyta, kad geriausiai glicerolis įsigeria į medieną, esant mažesniai jo klampiui per ilgesnį laiką, vidutiniškai per 3 val. Buvo gauti pavyzdžiai, kuriuose buvo atitinkamai 5, 7 ir 10 % glicerolio, ir minėtu būdu buvo pagamintos medienos tabletės bei nustatytas jų atsparumas gniuždymui ir trinčiai. Gauti duomenys pateikti 2.3.1.4 lentelėje.

2.3.1.4 lentelė. Glicerolio kiekio ir klampio įtaka medienos tablečių atsparumui ir šilumingumui

<i>Glicerolio kiekis %.</i>	<i>Klampus mm²/s</i>	<i>Atsparumas gniuždymui MPa</i>	<i>Atsparumas trinčiai %</i>	<i>Šilumingumas MJ/kg</i>
5	2750	101	191	18,1
7	2550	74	130	16,9
10	2200	55	104	16,1

Naudojant didesnio klampio glicerolio fazę, jo įsigeria mažai, bet yra didžiausia įtaka medienos tablečių mechaninėms savybėms: atsparumui gniuždymui ir trinčiai.

Buvo pagamintos tabletės ir iš susmulkintų šiaudų. Jų atsparumas gniuždymui – 15 MPa, trinčiai 29 %.

Šiaudų tabletės buvo gaminamos su įvairiu (5 %, 7 %, 10 %) glicerolio kiekiu. Buvo nustatytas produkto atsparumas gniuždymui ir trinčiai bei šilumingumas, gauti duomenys pateikti 2.3.1.5 lentelėje.

2.3.1.5 lentelė. Glicerolio kiekio ir klampio įtaka šiaudų tablečių atsparumui ir šilumingumui

<i>Glicerolio kiekis %.</i>	<i>Klampus mm²/s</i>	<i>Atsparumas gniuždymui MPa</i>	<i>Atsparumas trinčiai %</i>	<i>Šilumingumas MJ/kg</i>
5	2750	95	180	15,8
7	2550	62	119	15,5
10	2200	49	95	15,0

Buvo atlikti medienos tablečių ir šiaudų tablečių deginių emisijų tyrimai kieto kuro katilė „Atrama 7“. Gauti rezultatai pateikti 2.3.1.6 lentelėje.

2.3.1.6 lentelė. Medienos ir šiaudų tablečių deginių emisijos

<i>Deginamos medžiagos</i>	<i>CO mg/m³</i>	<i>HC mg/m³</i>	<i>NO_x mg/m³</i>
Medienos tabletės	66	2	172
Medienos tabletės su 5 % glicerolio	65	2	170
Medienos tabletės su 7 % glicerolio	63	1,8	167
Medienos tabletės su 10 % glicerolio	62	1,7	166
Šiaudų tabletės	65	1,8	170
Šiaudų tabletės su 5% glicerolio	65	1,8	168
Šiaudų tabletės su 7 % glicerolio	61	1,7	166
Šiaudų tabletės su 10 % glicerolio	60	1,5	163

Nustatyta, kad medienos tablečių emisijos mažesnės nei šiaudų tablečių. Gaminant tabletes su gliceroliu šiek tiek sumažėja deginių emisijos.

2.3.2. Glicerolio panaudojimo biodujų gamybai tyrimai

Biodujų gamyba – tai daugiaetapis procesas. Gamybos pagrindą sudaro anaerobiniai mikroorganizmai. Tačiau kai kurių autorių teigimu visgi iki 50 % viso bakterijų kiekio gali siekti anaerobinės ir fakultatyvinės anaerobinės bakterijos [Favre R., 1982; Hungate R.E; Rolle R.D. et al., 1977]. Biodujų gamybos proceso metu mikroorganizmai iš mėšle, gyvūniniuose atliekose ir kitose organinėse atliekose esančių angliavandenilių, riebalų ir baltymų savo gyvybinei veiklai naudoja cheminę energiją.

Biodujų gamybos pirmasis etapas – hidrolizė. Stambūs molekuliniai junginiai (riebalai, baltymai, angliavandeniai, celiuliozė) paverčiami smulkesniais (amino rūgštimis, riebalų rūgštimis, monosacharidais). Susidariusius skilimo produktus toliau skaido fermentinės bakterijos ir redukuoja iki karboninių rūgščių, alkoholio, sieros vandenilio, amoniako. Metano bakterijos dar nesugeba naudoti visų susidariusių produktų, todėl acetoninių bakterijų, jungiančių rūgimą ir metano susidarymą, vaidmuo labai svarbus. Apie 70 % metano bakterijų savo medžiagų apykaitoje naudoja acto rūgštį ir tik apie 30 % žinoma bakterijų rūšių, kurios naudoja vandenilį ir anglies dvideginį [Kowalik P., 1997].

Biodujų kokybė labai priklauso nuo jas sudarančių medžiagų koncentracijos. Jas sudaro šie pagrindiniai komponentai: metanas 40–75% [Schulz H., 1996; Arbeitsgruppe BIOENERGIE, 2000]; 50–75% [Grepmeier M. et al, 2000]; anglies dvideginis 25–60% [Schulz H., 1996, Arbeitsgruppe BIOENERGIE, 2000]; 25–50% [Grepmeier M. et al, 2000]; 27–40% [Koettner M., 2000]; azotas 0–7% [Schulz H., 1996, Arbeitsgruppe BIOENERGIE, 2000]; <2 % [Grepmeier M. et al, 2000]; deguonis 0–2% [Schulz H., 1996, Arbeitsgruppe BIOENERGIE, 2000]; vandenilis 0–1% [Schulz H., 1996, Arbeitsgruppe BIOENERGIE, 2000]; <1% [Grepmeier M. et al, 2000]; sieros vandenilis 0–1% [Schulz H., 1996., Arbeitsgruppe BIOENERGIE, 2000]; <2 % [Grepmeier M. et al, 2000]; vanduo 2–20% [Grepmeier M. et al, 2000].

Lietuvoje biodujų energetika plėtojama nuo 1994 m., ir šiuo metu veikia šešios biodujų jėgainės, perdirbančios miestų nuotekų dumblą (Kauno ir Utenos), maisto pramonės atliekas (AB “SEMA” ir AB “Rokiškio sūris”) ir gyvulių mėšlą (ŽŪB „Vyčia“ ir UAB „Lekėčiai“). Pastarosiose dviejose jėgainėse kartu su mėšlu perdirbamos maisto pramonės

įmonių atliekos. Biodujų jėgainės AB “Rokiškio sūris” ir UAB Lekėčiai pastatytos ir pradėjo veikti 2003 m.

Lietuvos biodujų jėgainėse įrengtų bioreaktorių bendra talpa yra apie 16 tūkst. m³. Visos jėgainės pajėgios perdirbti apie 340 tūkst. t organinių atliekų per metus. Bendra biodujų jėgainių energetinė galia siekia 16 MW. Iš jų generuojama šiluminė galia – 13 MW, o elektrinė galia – 0,5 MW. 2002 m. keturios biodujų jėgainės pagamino apie 22 GWh šiluminės ir elektros energijos.

2.3.2.1 lentelė. Lietuvos biodujų jėgainių rodikliai

[[http://www.elektroklubas.lt/tyrimai/2003/\(26\)_bioduju.htm](http://www.elektroklubas.lt/tyrimai/2003/(26)_bioduju.htm)]

Rodiklis	AB “SEMA”	Kauno vandenvala	Utenos vandenvala	ŽŪB “Vyčia”	UAB “Lekėčiai”	AB “Rokiškio sūris”
Reaktorių dydis m ³	3 000	10 000	2 x 1000	3 x 300	2000	800
Šiluminė galia MW	7,8	3,8	0,44	0,90	1,2	0,6
Elektrinė galia MW	-	-	0,275	0,185	0,6	0,33
Metinė gamyba GWh elektros energijos	-	-	0,77	0,50	*	*

*Nėra duomenų

Pagrindinis biodujų gamybos žaliavų šaltinis Lietuvoje (kaip ir visoje Europos Sąjungoje) yra gyvulių mėšlas, todėl biodujų energetikos sektoriaus plėtra yra susijusi su šalies gyvulininkystės dabartine būkle ir perspektyvomis.

Taip pat Lietuvoje kasmet susidaro apie 1 mln. t komunalinių atliekų. Apytiksliais vertinimais didžiuosiuose Lietuvos miestuose dabar vienam gyventojui per metus susidaro apie 300 kg, mažesniuose miestuose – apie 220 kg ir kaimo vietovėse apie 70 kg komunalinių atliekų. Apie 44 % visų nepavojingų atliekų patenka į sąvartynus [*Aplinkos būklė 2002*].

Įvertinant bendrąjį atliekų kiekį (apie 1 mln. t per metus), galima daryti išvadą, kad biologiškai suyrančių atliekų potencialas siekia apie 0,3–0,5 mln. t per metus. Šios atliekos galėtų būti panaudojamos energijos gamybai, jas atskyrus nuo kitų rūšių komunalinių atliekų ir perdirbus biodujų reaktoriuose. Iš šio kiekio atliekų kasmet galima išgauti apie 15–20 mln. m³ biodujų, kurių energetinė vertė siekia 100 GWh. Tačiau iki šiol komunalinės atliekos Lietuvoje beveik nerūšiuojamos, dauguma jų vežama į sąvartynus, kur patenka ir kitų kategorijų nepavojingų atliekų – gatvių ir kelių sąšlavos, biologiškai suyrančios atliekos iš maisto perdirbimo ir maitinimo įstaigų. Degios atliekos gali būti sudeginamos atliekų sudeginimo įmonėse. Biologiškai suyrančios atliekos nukreipiamos į biodujų energijos gamybą. Biodujos gali būti gaunamos ir įrengus regeneruojamų sąvartynų biodujų surinkimo sistemas, tačiau kol kas Lietuvoje neveikia nei viena tokio tipo biodujų surinkimo sistema. Atliktos studijos didžiuosiuose Vilniaus ir Kauno sąvartynuose parodė, kad techniškai įmanoma ir ekonomiškai apsimoka įrengti ir eksploatuoti sąvartynų dujų įrenginius

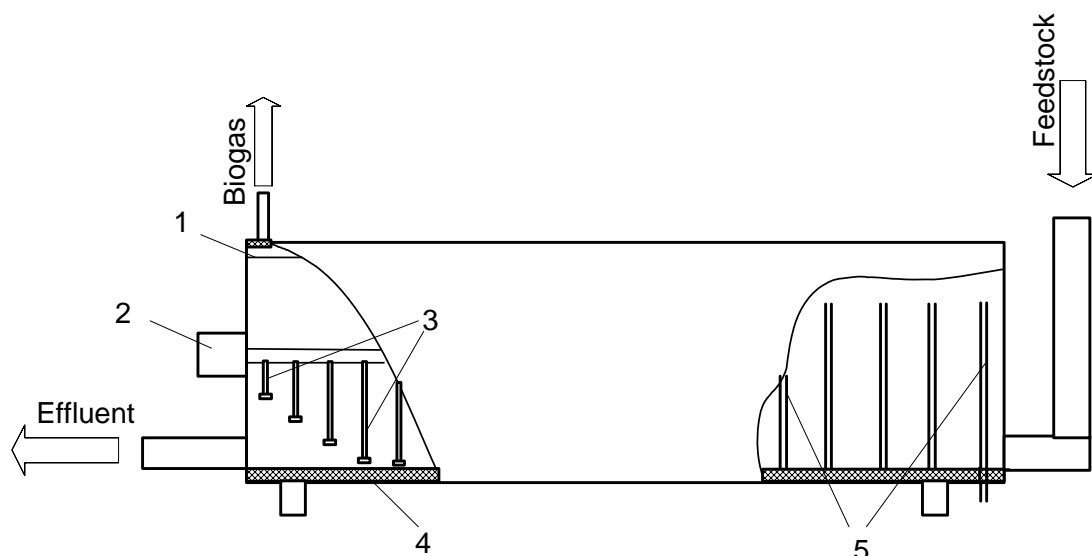
sąvartynuose. Nustatyta, kad Lapių sąvartyne Kauno rajone išgautinas 990 m³/h biodujų kiekis, kuris ekvivalentiškas 45 MW galiai.

2002 m. šalies nuotekų valymo ir išleidimo sistemą sudarė 967 valymo įrenginiai, kuriuose valomos išleidžiamos į paviršinius vandenis nuotekos. Remiantis Aplinkos apsaugos agentūros informacija, Lietuvos miestuose, miesteliuose ir kaimuose per 2002 m. buvo išleista 170,4 mln. kubinių metrų buitinių nuotekų. Iš dalies išvalyta apie 46,8 proc. šių nuotekų (biologinio ir mechaninio valymo įrenginiuose), 14,6 proc. iš dalies išvalyta tik mechaniniu būdu, 37,9 proc. (su papildomu azoto ir fosforo šalinimu) visiškai išvalyta, 0,6 proc. išleista nevalytų. Nors pastačius arba rekonstravus nuotekų valymo įrenginius daugelyje miestų į vandens telkinius patenkančių organinių teršalų kiekis, palyginti su 1990 m., sumažėjo 5 kartus, tačiau per metus vis dar išleidžiama 6–7 tūkstančiai tonų organinių teršalų ir 3–4 tūkstančiai tonų biogeninių medžiagų. Daugelio miestų ir miestelių nuotekų išvalymas neatitinka ES reikalavimų. Kauno ir Utenos biodujų jėgainės jau keleri metai sėkmingai perdirba miesto nuotekų dumblą, o pagamintas dujas naudoja savo energetinėms reikmėms bei parduoda vietinėms katilinėms. Jų pavyzdžiu galima plėtoti biodujų jėgainių statybą kitose vandenvalos įmonėse. Tam yra palankus laikas, nes šiam tikslui galima panaudoti ISPA fondo lėšas, skirtas vandenvalos įmonių rekonstrukcijai.

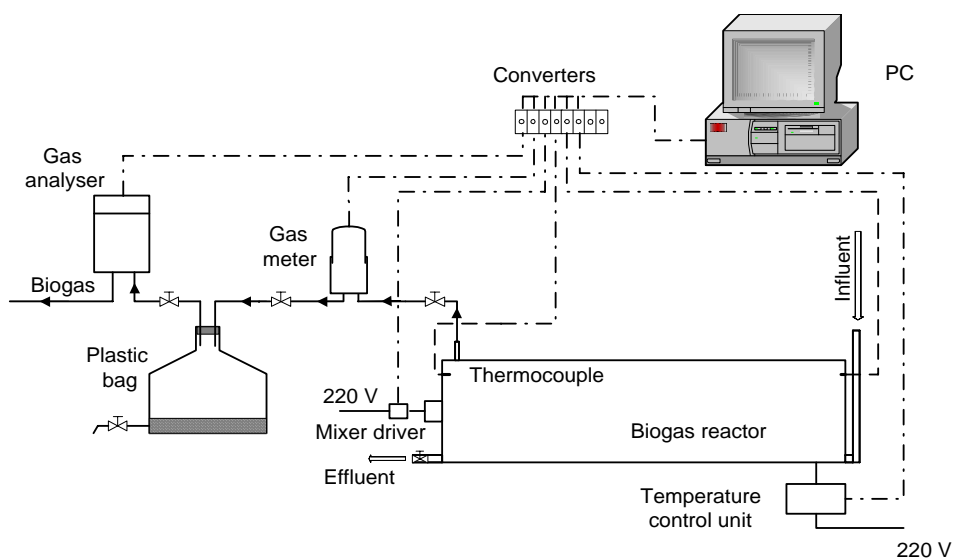
Biodučių gamybos plėtrai galima panaudoti ir biodegalų gamybos atliekas ar šalutinius produktus – glicerolio fazę, rapsų išspaudas ar rupinius, muilus, žlaugtus, fuzelius ir pan. Laboratorinėmis sąlygomis buvo ištirtos glicerolio fazės ir metanolio panaudojimo biodučių gamybai galimybės. Skaidant jas anaerobiniuose reaktoriuose su kiaulių mėšlo užpildu. Substrate buvo 7 % sausų medžiagų, visam reaktoriuje 1,12 kg, gaunamas biodučių kiekis 0,34 m³. Biodučių gamyboje galima naudoti ir kitas biodyzelino gamybos atliekas – rupinius ir išspaudas, bet jų maksimalus kiekis gali būti iki 20% nuo bendro sausų medžiagų kiekio, kadangi jose yra dideli azoto kiekiai.

Anaerobinio glicerolio skaidymo bandymai buvo atlikti naudojant horizontalų laboratorinį reaktorių (2.3.2.2 pav.). Bendras reaktoriaus tūris – 20 l, o darbinis – 18,5 l. Reaktorius buvo pagamintas iš 200 mm skersmens nerūdijančio plieno cilindro. Temperatūra buvo palaikoma elektrine kaitinimo spirale, užvyniota ant cilindro paviršiaus ir izoliuota. Biomasės temperatūra buvo nustatoma termopora, dėta į reaktorių ir sujungta su temperatūros kontrolės prietaisu. Mezofilinio proceso temperatūra 38,5 – 39,5 °C palaikoma laike eksperimento metu. Reakcijos mišinys, susidedantis iš kiaulių mėšlo ir glicerolio, buvo maišomas maišyklėmis, pritvirtintomis ant horizontalios ašies. Maišyklė sukama elektriniu varikliu, kontroliuojant laiką (2.3.2.3 pav.). Pagamintos biodujos, matuojamos tūriniu dujų matuokliu. Gautos biodujos nukreipiamos į 50 l plastikinę talpą kiekvienai analizei. Plastikinė

talpa užpildyta NaCl tirpalu. Biodujų sudėtis matuojama specialiu dujų analizatoriumi (SCHMACK Biogas, Vokietija).



2.3.2.2 pav. Laboratorinis biodujų gamybos reaktorius: 1 – skysčio lygis, 2 – elektrinis variklis, 3 – maišyklė, 4 – atskyrimas, 5 – kaitinimo ritė



2.3.2.4 pav. Principinė mėšlo laboratorinio anaerobinio veikimo reaktoriaus schema

Aparatūra gali matuoti metano, dioksidų, sieros vandenilio ir deguonies kiekį biodujose. Analogiškai signalai iš termoporos, kaitinimo, dujų matuoklio ir analizatoriaus paverčiami į elektroninius signalus ir patenka į kompiuterį. Matavimo sistema yra pajėgi formuoti ir saugoti visų eksperimentų duomenis.

Buvo tiriama, kaip priklauso metano išeiga nuo laiko – ji labai didėja iki 16 paros ir pasiekia 300 l/kg s.m., o vėliau – po 60 parų – 340 l/kg s.m.

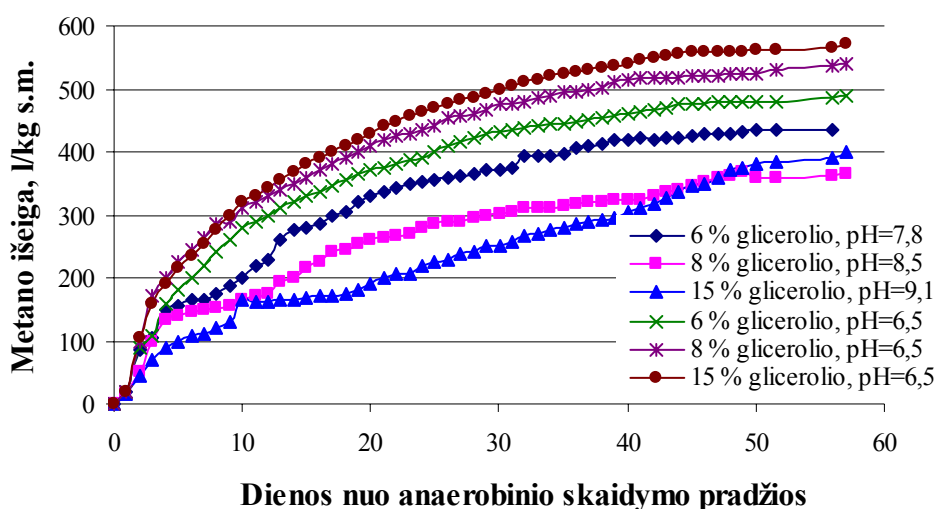
Gaminant biodujas buvo dedamas glicerolis ir analizuojama metano išėiga, priklausomai nuo glicerolio kiekio. Duomenys pateikti 2.3.2.2 lentelėje.

2.3.2.2 lentelė. Metano išėigos priklausomybė nuo glicerolio kiekio biodujose ir anaerobinio skaidymo laiko

Glicerolio kiekis %	Laikas, paros										
	2	5	10	15	20	25	29	30	35	50	56
0	60	125	235	272,5	302,5	310	312,5	314,5	315,2	327	331
3	80	155	245	312,5	345	365	377	382,5	395	408	410
6	85	155	200	280	330	355	370	372	396,5	434	435
8	50	140	165	215	260	285	300	301,5	315	360	362
15	45	100	165	167,5	190	225	250	250,5	280	380	392

Iš duomenų nustatyta, kad gaminant biodujas ir įdedant iki 6 % glicerolio, metano išėiga didėja. Daugiau glicerolio dedant metano išėiga mažesnė, nes muilai trukdo susidaryti metanui.

Siekiant sumažinti neigiamą muilų poveikį, į mišinį buvo dedama fosforo rūgštis ir nustatyta, kaip metano išėiga kinta, kintant pH. Duomenys pateikti 2.3.2.5 paveiksle.



2.3.2.5 pav. Metano išėigos priklausomybė nuo glicerolio kiekio ir pH

Iš pateiktų duomenų galima spręsti, kad apdorojus glicerolio fazę fosforo rūgštimi, suskaidžius muilus ir sumažinus pH iki 6,5, galima labai padidinti metano išėigą net esant didelėms glicerolio fazės koncentracijoms. Esant 15 % koncentracijos metano kiekis padidėjo nuo 365 l/kg s.m. iki 580 l/kg s.m.

Sieros vandenilio pašalinimas iš biodujų

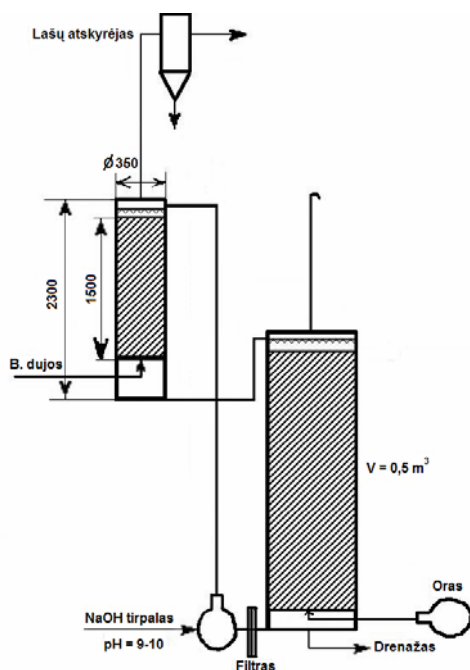
Biodujas naudojant elektros energijos ir sintezės dujų gamybai labai svarbu iš jų pašalinti sieros vandenilį. Sieros vandenilio pašalinimas iš biodujų buvo atliktas aktyvuota anglimi, prieš tai apdorota kalio permanganto tirpalu (2 % KMnO_4 nuo anglies masės); atidirbusiu geležies oksido katalizatoriumi ir gamtiniu ceolitu (Ukraina). Sieros vandenilio koncentracija dujose prieš valymą buvo 2500–2600 ppm. Dujų tūrinis greitis $45\text{--}50\text{ h}^{-1}$. Gauti rezultatai pateikti 2.3.2.3 lentelėje.

2.3.2.3 lentelė. Sieros vandenilio pašalinimo efektyvumas valant dujas kietais adsorbentais

Adsorbentas	Laikas h					
	5	10	15	20	25	30
	Sieros vandenilio kiekis po valymo ppm					
Aktyvuota anglis	26	108	600	890	1630	2200
Ceolitas	1200	1680	2400	-	-	-
Geležies oksidas	39	64	107	285	390	530

Pateikti duomenys leidžia daryti išvadą, kad geriausiai sieros vandenilį iš dujų pašalina atidirbęs CO konversijos geležies oksidų katalizatorius, o ceolitai pasirodė kaip labai neefektyvus adsorbentas. Be to, geležies oksido katalizatorių galima aktyvuoti (regeneruoti) pridėdant nedidelį kiekį (2–3% nuo masės) koncentruoto natrio šarmo tirpalo.

2.3.2.6 paveiksle pateikta sieros pašalinimo iš biodujų schema. Čia sieros vandenilis absorbuojamas natrio šarmo tirpalu, o susidaręs natrio sulfido ir hidrosulfido mišinys regeneruojamas anaerobinėse sąlygose, siera bakterijomis, užneštomis ant medienos drožlių, iki elementinės sieros.

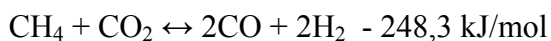
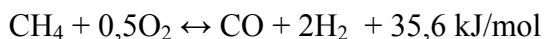
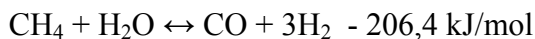


2.3.2.6 pav. Sieros pašalinimo iš biodujų schema

Biodujų dujų kiekis – 3000 m³/parai, sorbento (NaOH tirpalo) 21 l/min, oro kiekis 660 m³/parai, absorberio įkrovos tūris – 0,14 m³ (Rašigo žiedai), regeneratoriaus tūris 0,5 m³, regeneratoriaus įkrovos (medienos atliekos) tūris 0,4 m³.

Biodujų riformingo į sintezės dujas galimybių analizė

Sintezės dujos naudojamos antros kartos biodegalų gamybai. Vidutiniškai biodujose būna 60 % CH₄, 35 % CO₂ ir 5 % priemaišų (H₂, N₂, CO, H₂S, O₂, lakūs aminorai, vanduo). Lyginant su dujomis, gaunamomis biomasės sudujinimo būdu, jose nėra kietų dalelių ir dervų. Metanas, gamtinės dujos, metano homologai (etanas, propanas, butanas), šių medžiagų turinčios dujos (koksavimo ar biodujos) gali būti konvertuojamos į sintezės dujas (CO ir H₂) naudojant oksidatorius. Pramoniniu mastu naudojami tik H₂O garai, oras arba O₂ bei CO₂. Konversija vykdoma pagal reakcijas:



Procesą lydi vandens dujų reakcija $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 41,0 \text{ kJ/mol}$ ir daugybė pašalinių procesų (anglies išsiskyrimo ir sudujinimo, aukštesnių angliavandenilių oksidavimas ir kt.).

Reakcijos su H₂O ir CO₂ endoterminės, joms įvykdyti būtinos šilumos sąnaudos. Priešingai, reakcijos su deguonimi išskiria šilumą (egzoterminės). Šios proceso savybės lemia didelę technologinių schemų ir konversijos būdų įvairovę. Produktų (CO ir H₂) išeigos priklauso nuo panaudotos technologijos ir svyruoja tarp 50–70% H₂ ir 10–30% CO. Dujose lieka apie 10% CO₂, iki 1% CH₄ ir vandens garų.

Metano konversijos technologijas galima sugrupuoti :

1. Nekatalizinė metano konversija deguonimi ~ 1500 °C temperatūroje. Tam naudojamas vamzdžio tipo futeruotas konverteris ir CH₄ : O₂ = 1 : (0,5-0,6). Teoriškai santykis O₂/CH₄ = 0,5. Jį viršijus prasideda metano pilno oksidavimo (degimo) reakcija į CO₂ ir H₂O, išskirianti daug šilumos ir leidžianti pasiekti 1400–1500 °C temperatūrą. Konvertuotose dujose yra 30–31% CO, 53–56% H₂, 1–2% CO₂, apie 0,4% CH₄. Likęs kiekis – H₂O garai ir mikropriemaišos (N₂, Ar). 1000 m³ (H₂ + CO) pagaminti reikia 385-398 m³ metano bei 240–250 m³ techninio (98%) deguonies.

Šiuo metu šis sintezės dujų gamybos metodas pripažįstamas neekonomišku ir beveik nenaudojamas stambiatonažėse gamybose.

2. Katalizinė metano konversija. Ši technologijų grupė dvejoja:

- autoterminė metano konversija deguonies (oro) ir H₂O garų mišiniu viename aparate.

- dvilaispė metano konversija (endoterminė vandens garais vamzdinėse krosnyse ir egzoterminė oru ar deguonimi šachtiniuose konverteriuose).

Abiem atvejais naudojami Ni-korundas-priedai ar Ni-Al₂O₃-priedai katalizatoriai, turintys 8–30% NiO. Katalizatoriai redukuojami iki Ni ir naudojami konversijai. Procesai vykdomi 800–1100 °C temperatūroje.

Nagrinęjant biodujų panaudojimo sintezės dujų gamybai galimybes būtina atsižvelgti į tai, kad šiuolaikinė dvilaispė metano konversija naudojama tik didelio našumo (>600 t produkto/parai) amoniako ar metanolio gamybose. Technologija sudėtinga, reikalauja pastovaus žaliavų tiekimo ir t. t. Mažėjant našumui technologija tampa neekonomiška dėl būtinumo deginti gamtines dujas kaip kurą vamzdinėje krosnyje (šilumos gamyba endoterminei metano konversijai).

Biodujų arba jų mišinių su gamtinėmis dujomis konvertavimui į sintezės dujas tinkamesnė būtų vienalaipsnė metano konversija. Tam galima būtų naudoti biodujų ir gamtinių dujų mišinį, sumaišant komponentus taip, kad priešreakcinėse dujose būtų 3–4% CO₂ (biodujose CO₂ ~35 %). Biodujų ir gamtinių dujų santykis būtų ~ 1 : 10.

Panaudojus konversijai deguonį ir vandens garus, priešreakcinės dujos turėtų turėti santykius CH₄ : O₂ : H₂O = 1 : 0,65 : (1,5–2). Tokių mišinių autoterminės katalizinės konversijos parametrai ir įrengimai gerai žinomi. Naudojami katalizatoriai nurodyti 2.3.2.4 lentelėje. Katalizatorių savitojo paviršiaus plotas svyruoja tarp 8–10 m²/g. Katalizatoriai veikia esant tūriniam greičiui 4000 h⁻¹ (1m³ katalizatoriaus gali konvertuoti 4000 m³/h dujų).

2.3.2.4 lentelė. Metano konversijos katalizatorių sudėtis

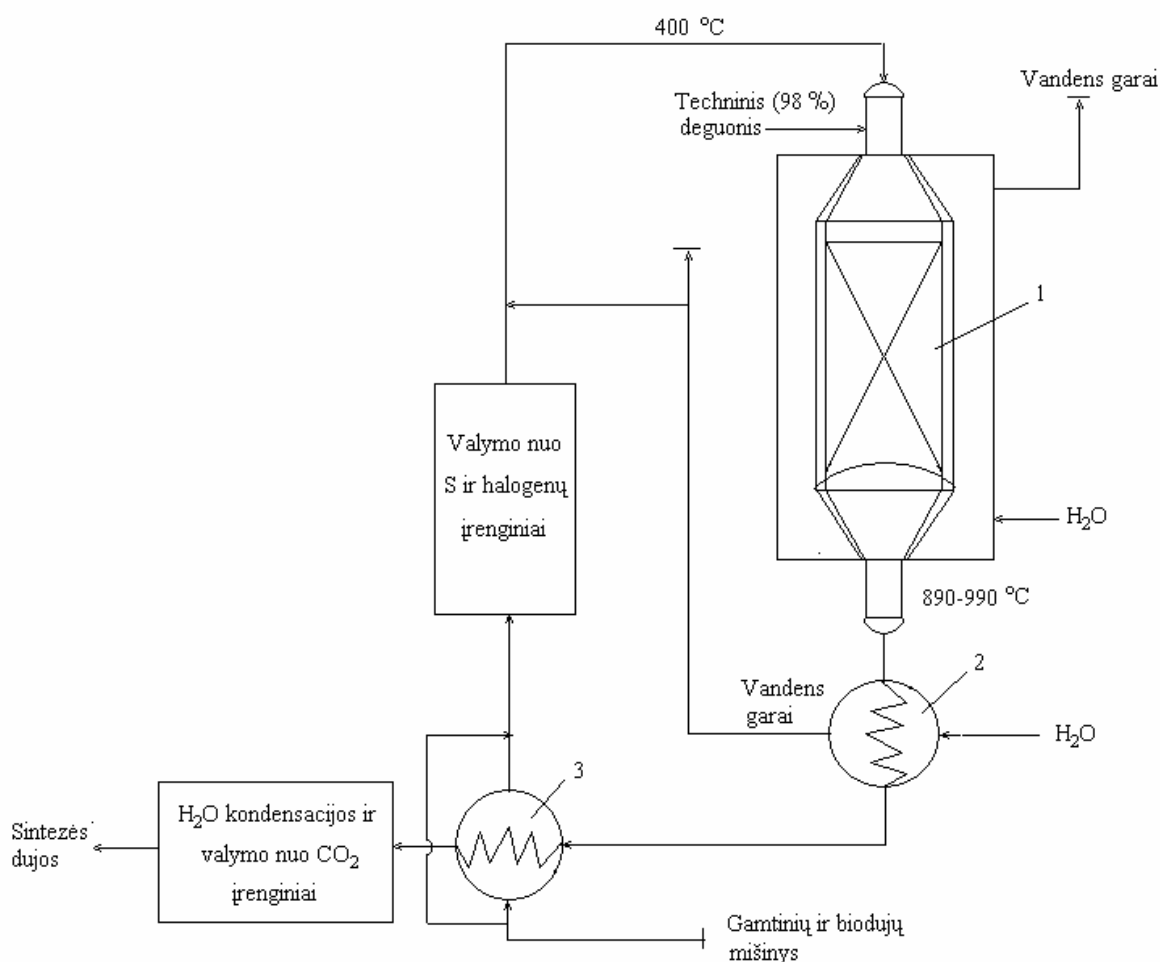
Katalizatorius	Sudėtis % masės								Granulių dydis mm
	NiO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O	SO ₄ ²⁻	
GIAP-8 (Rusija)	7,5-8,0	91-92	<0,05	<0,05	-	-	<0,6	<0,05	15x15
BC (BASF, Vokietija)	6-8	2-3	2,0-2,5	1,5-2,2	0,2	84-88	<0,1	<0,03	Rutulio formos 20-25
RKS-2 (Holder Topse Danija)	8-10	62-64	<0,2	<0,3	-	27-29	<0,2	<0,05	20x20

Konvertuotų dujų valymas naudojant jas Fisher-Tropsh sintetinio (FTS) dyzelino gamybai išnagrinėtas, tačiau sieros junginiai ir halogenai turi būti sugaudyti prieš metano konversijos reaktorių (ribinė S junginių koncentracija yra 0,5 mg/m³). CO₂ ir H₂O iš sintezės

dujų turėtų būti šalinami prieš FTS aparatus. Jei dujose nebus kietų dalelių ar aerozolių, tai nereikėtų naudoti ciklonų, rankovinių filtrų ir kt. kietų medžiagų atskyrimo įrengimų.

Konversija vykdoma šachtinio tipo futeruotame reaktoriuje (2.3.2.7 pav.). Proceso temperatūra 900–1000 °C. Konvertuotose dujose būtų 20–25% CO, 46–50% H₂, apie 8% CO₂, 0,4% CH₄ ir vandens garai.

Biodujų panaudojimą sintezės dujų gamybai lems jų debitas. Į metano vienalaipsnės konversijos reaktorių reikia tiekti bent 8–10 m³/h dujų mišinio. Tada kas valandą turėtų susinaudoti 20–21 t atliekų biodujų gamybos įrengimuose. Tai rodo, kad grynas biodujas tikslinga naudoti energetiniams poreikiams. Cheminėms sintezėms naudotini tik biodujų ir gamtinių dujų mišiniai.



2.3.2.7 pav. Biodujų ir gamtinių dujų konversijos principinė schema:

1 – šachtinis konverteris (futeruotas, su vandens apvaskalu), 2 – garo katilas, 3 – konvertuotų dujų šilumos utilizavimo įrenginiai.

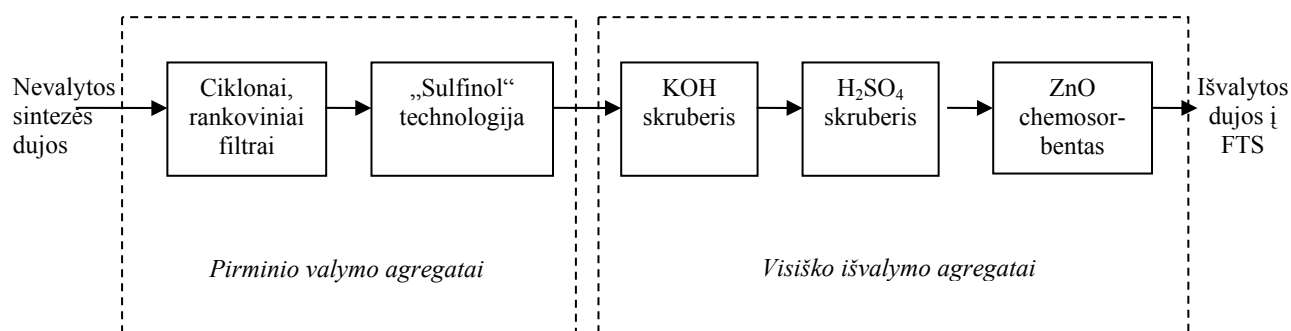
Sintezės dujų, gautų iš biomasės, valymo būdų analizė

Žematemperatūrei FTS pagamintos dujos turi būti valomos pagal šias stadijas:

- valymas nuo dulkių ir dervų. Tam dujos atšaldomos iki 150 – 200 °C, praeina ciklonus bei aukštatemperatūrius rankovinius filtrus;

- valymas nuo sieros junginių, CO₂, HCl ir kt. rūgščių komponentų.

Sintezės dujose esančias priemaišas galima išvalyti po vieną, naudojant specialius metodus, tokius kaip sieros junginių hidrinimas ir chemisorbcija, CO₂ absorbcija vandeniu, aminių ar šarmų tirpalais ir t. t. Siekiant sumažinti dujų valymo išlaidas, šiuo metu rekomenduojamas „Sulfinol“ procesas, leidžiantis „sugaudyti“ visas rūgščias priemaišas vienam aparate. Gilesniam išvalymui užtikrinti šis metodas papildomas apsaugos aparatais. Pirmiausia – skruberis su KOH tirpalu dėl Cl ir HCl apsaugos, skruberis su H₂SO₄ apsaugai prieš šarminius metalų junginius ir ZnO chemisorbentas H₂S dujoms šalinti. Šiuolaikinė valymo sistema pateikta 2.3.2.8 pav.



2.3.2.8 pav. Sintezės dujų valymo principinė schema

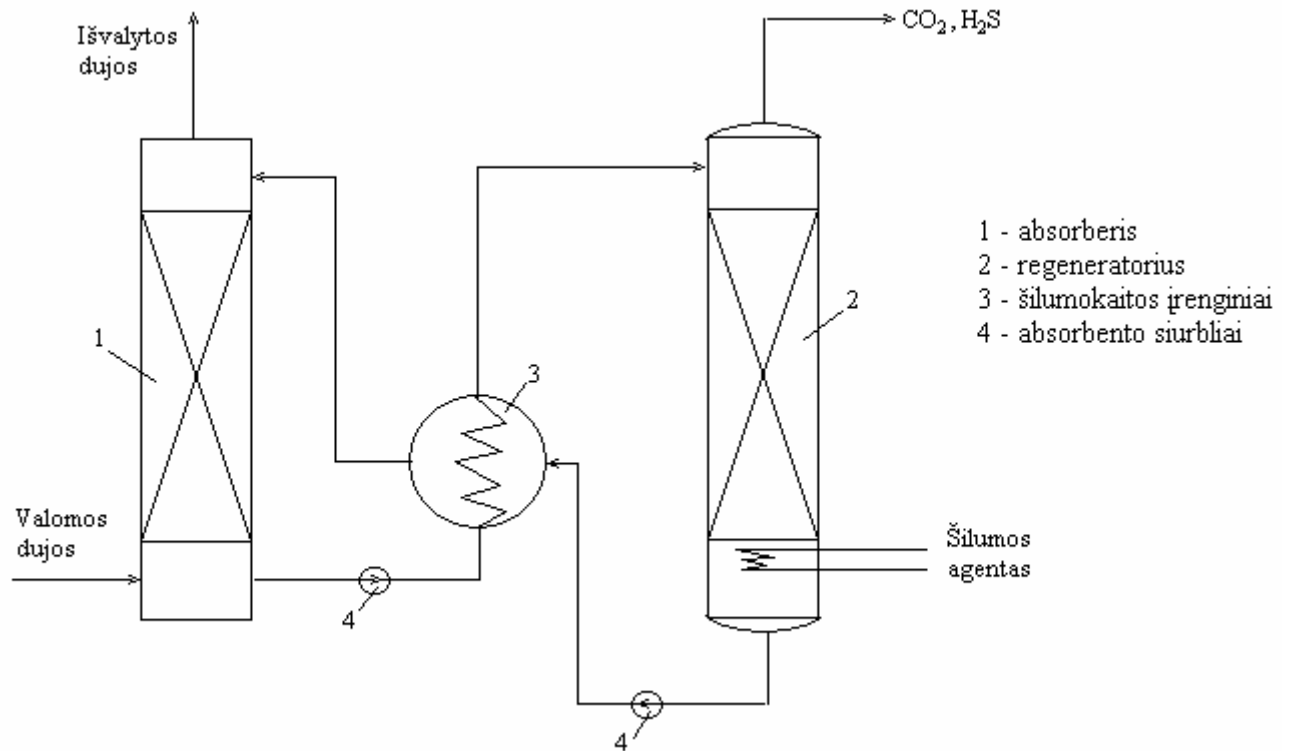
Šiuolaikiniu požiūriu pigiausias absorbentas – vanduo, gerai žinomi MEA, DEA tirpalai – nenaudotini, nes greta efektyvios CO₂ absorbcijos blogai absorbuoja merkaptanus ir CS₂. Priešingai, „Sulfinol“ technologijoje absorbentas šiuos junginius sorbuoja apie 10 kartų geriau (2.3.2.5 lentelė).

2.3.2.5 lentelė. Palyginamieji MEA ir „Sulfinol“ technoliniai rodikliai 12 – 15 atm slėgyje

Rodiklis	20 % MEA	„Sulfinol“ procesas
Valomų dujų debitas m ³ /h	24700	35800
Absorbento debitas m ³ /h	64,2	76
Rūgščių dujų konc. absorbente m ³ /m ³	33,5	42,5
Sieros junginių konc. išvalytose dujose cm ³ /m ³ (m.d.)	~200	<20

„Sulfinol“ absorbentą sudaro 30 % DEA (dietanolaminas), 64 % sulfolanas (ciklo tetrametilsulfonas), 6 % vandens. Slėgyje, artimame atmosferiniam, absorbento pusiausviroji geba CO₂ ir sieros junginių atžvilgiu yra ~33 – 34 m³/m³. Didinant slėgį iki 13 – 15 atm

absorbcijos geba didėja iki $70 \text{ m}^3/\text{m}^3$. Absorbcijos metu gali būti pasiektas apie 80 % absorbento prisotinimo laipsnis. palyginus su pusiausviruoju. „Sulfinol“ technologija yra klasikinė ciklinė absorbcijos technologija, vykdoma dviejuose pagrindiniuose aparatuose – absorberyje ir regeneratoriuje (2.3.2.9 pav.). Aparatai įkrautiniai, projektuojami priimant linijinį dujų greitį apie $0,2 - 0,3 \text{ m/s}$.



2.3.2.9 pav. Sintezės dujų valymo „Sulfinol“ technologija principinė schema

Įmovoms naudojami Rašigo žiedai, Palio balneliai arba Intalox tipo perforuotos įmovos. Šilumos sąnaudos „Sulfinol“ technologijoje vyrauja tarp 4 ir $7 \text{ MJ/m}^3 \text{ CO}_2$. CO_2 koncentracija išvalytose dujose paprastai neviršija 100 m.d .

2.3.3. Sintezės dujų gamybos būdų iš biomasės analizė

Terminiai biomasės perdirbimo būdai

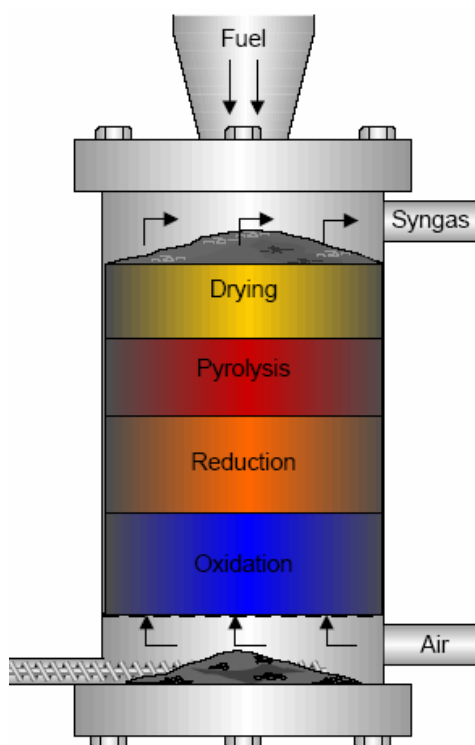
Kaip biomasė, sintezės dujoms gaminti gali būti naudojamos medienos atliekos ar šiaudai, granuliu ar briketų pavidalu. Žaliava prieš patekdama į dujų generavimą turi būti išdžiovinama ir susmulkinama. Sintezės dujų gamybai (biomasės oksidavimui) naudojamas oras, deguonis ar jų mišinys, procesas vyksta atmosferos ar padidintame slėgyje. Gautos dujos išvalomos šlapiu ar sausu būdu ir patenka į dujų apdorojimo stadiją, kurios metu vyksta

riformingo, vandenilio ir anglies monoksido santykio koregavimo bei anglies dioksido pašalinimo procesai. Tolesnė gamybos stadija yra skystųjų degalų sintezė, kurios metu, naudojant atitinkamą katalizatorių, gaunami reikiamos sudėties produktai. Nepanaudotos sintezei dujos patenka į dujų turbiną ir naudojamos energijos gamybai.

Skystųjų biodegalų gamyboje gali būti naudojamos įvairios, skirtingai paruoštos ir skirtingai kainuojančios biomasės žaliavos. Nuo žaliavos tipo priklauso ir produkto išeiga. Pigiausia žaliava yra medienos skiedros, jų paruošimui reikia mažiausiai energijos ir materialinių sąnaudų, o jas perdirbus į degalus gaunamas didžiausias ekonominis efektas. Vienas iš variantų – skiedras maišyti su glicerolio faze (iki 30 %) arba rupiniais ir išspaudomis (iki 20 %). Sintezės dujų gamybai gali būti naudojami įvairių tipų dujų generatoriai, besiskiriantys savo konstrukcija, veikimo sąlygomis, gaunamų dujų kokybe. Šioms žaliavoms galima naudoti įvairius dujų generatorius.

Kylančio srauto dujų generatorius (DG)

Žaliava (kuras) tiekama iš viršaus, o oksidatorius (oras, deguonis ar garas), tiekiamas į dugną ir kyla į viršų per kuro sluoksnį (2.3.3.1 pav.), esantį ant grotelių, per kurias patenka oras.



2.3.3.1 pav. Tipinis kylančio oro srauto dujų generatorius

Pilnas sudegimas įvyksta sluoksnio apatinėje dalyje, oksidacijos zonoje, kurioje susidaro CO_2 ir H_2O garai ir temperatūra pakyla iki $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Karštos dujos pereina per

reakcijos zoną, kurioje gaminasi H₂ ir CO, bei atšaldomos iki 750 °C. Tolimesniam sluoksnyje vyksta dujinė pirolizė, išskirianti iš biomasės didelius kiekius dervų ir kitų dujofikavimo teršalų (PIG). Pabaigoje dujos išdžiovina įeinančią drėgną biomasę ir iš reaktoriaus išsina maždaug 500 °C temperatūros.

Kylančio srauto dujų generatorių privalumai yra šie:

- biomasės dalelių dydis, forma ir drėgmė nėra svarbi ir mažiau turi reikšmės nei kylančio oro srauto dujų reaktoriuje;
- paprasta konstrukcija;
- gaunamos aukšto šilumingumo dujos, nes dujų sintezės agentas pirmiausia praeina oksidavimo zoną, vėliau – redukavimo ir pirolizės zonas.

Trūkumai:

- sintezės dujų kokybė dažniausiai yra prasta;
- kai sintezės dujos pereina pirolizės ir džiovavimo zonas, zonos pabaigoje pasigaminusios dervos nėra skaidomos ir gaunamos beveik prisotintos dujos, turinčios 10–20% dervų;
- aukšta temperatūra prie reaktoriaus grotelių gali užkimšti jas pelenais;
- šio proceso optimizavimas yra neįmanomas dėl kompleksinės ir nevienalytės proceso prigimties.

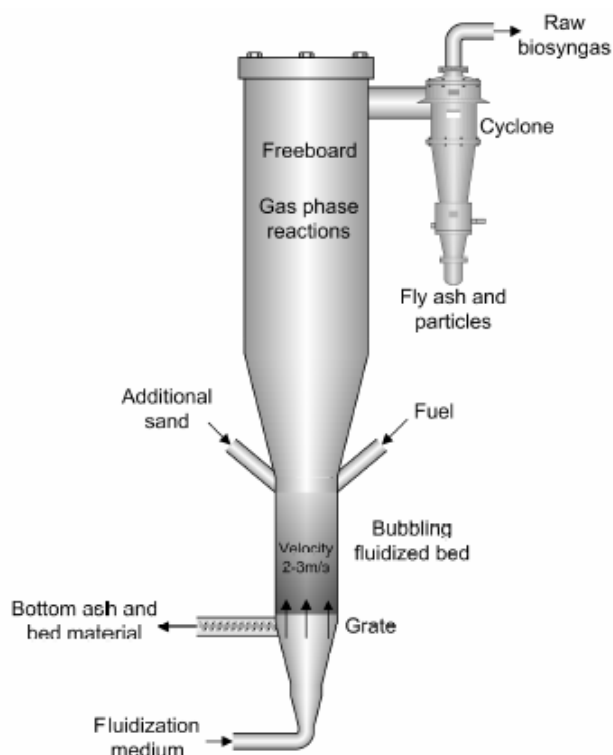
2.3.3.1 lentelė. Reaktoriaus charakteristikos:

Degalų tipas	Įvairių dydžių medienos granulės ir skiedros
Sauso kuro sąnaudos (t/h)	<10
Šilumingumas (MJ/Nm ³)	4-5
Dervų kiekis sausose dujose (mg/Nm ³)	Beveik sočios – 35000 mg/Nm ³
Dujinimo agentas	Dažniausiai deguonis, garas ar mišiniai
Darbo slėgis (bar)	Atmosferos
Darbo temperatūra (°C)	300-1000

Barbotuojančio pseudoverdančio srauto dujų generatorius (DG)

Šiuose generatoriuose paprastai naudojamas kvarcinio smėlio sluoksnis (dalelių dydis 250 μm) (2.3.3.2 pav.). Gali būti naudojamos ir kitos tinkamos reikiamos kokybės medžiagos – dolomitas, aukštakrosnių šlakas. Kvarcinio smėlio sluoksnis pagerina šilumos mainus tarp biokuro dalelių, proceso greitį ir tuo pačiu padidina sintezės dujų gamybos efektyvumą bei dujų išėigą. Oksidavimo agentas (paprastai oras) tiekiamas palaipsniui. Pirmiausia jis patenka į smėlio sluoksnio apačią. Oro greitis turi būti toks, kad sluoksnyje susidarytų burbulai ir smėlis imtų plūduriuoti (virti). Jeigu oras tiekiamas per dideliu greičiu, susidarę dideli burbulai sunkiai prasiskverbia iki sluoksnio paviršiaus. Dalį verdantį sluoksnį sudarančių dalelių oras išneša iš reaktoriaus. Siekiant grąžinti į procesą, virš reaktoriaus įrengtas ciklonas,

per kurį iš reaktoriaus išeina susidariusios sintezės dujos, o surinktas smėlis grąžinamas į verdančiojo sluoksnio apatinę dalį.



2.3.3.2 pav. Tipinis barbotuojančio sluoksnio dujų generatorius

Generatoriaus trūkumas yra tas, kad priklausomai nuo sluoksnį sudarančios medžiagos prigimties ir sintezės dujų sudėties kyla problemų dėl susidarančių pelenų. Jiems susilydžius, smėlio dalelės sulimpa. Jeigu temperatūra išlaikoma tokia pati ar dar keliama, aglomeratų susidarymo greitis ir jų dydis dar labiau išauga ir verdantis sluoksnis suyra. Todėl pramoniniuose įrenginiuose mažinama sintezės temperatūra, dažniau keičiamas smėlio sluoksnis, į jį pridedama mineralinių rišančiųjų medžiagų, pvz., dolomito. Tačiau šios priemonės yra gana brangios, labai didina gamybos savikainą.

Jeigu oksidavimo agentu naudojamas deguonis, metano kiekis sintezės dujose yra santykinai mažas, todėl šis reaktorius gali būti naudojamas kaip aukštatemperatūris, autoterminis metano riformingas.

Generatoriaus privalumai:

- didelis našumas, geras maišymasis ir didelis proceso greitis;
- dervų kiekis sintezės dujose mažas, tačiau ne toks mažas kaip krentančio srauto dujų generatoriuose;
- galima naudoti įvairaus dydžio ir drėgmės daleles;
- galima palaikyti aukštą darbo temperatūrą 900–950 °C (susidarant mažam dervų kiekiui sintezės dujose).

Trūkumai:

- sintezės dujose yra verdantį sluoksnį sudarančių dalelių;
- gali vykti dalelių aglomeracija.

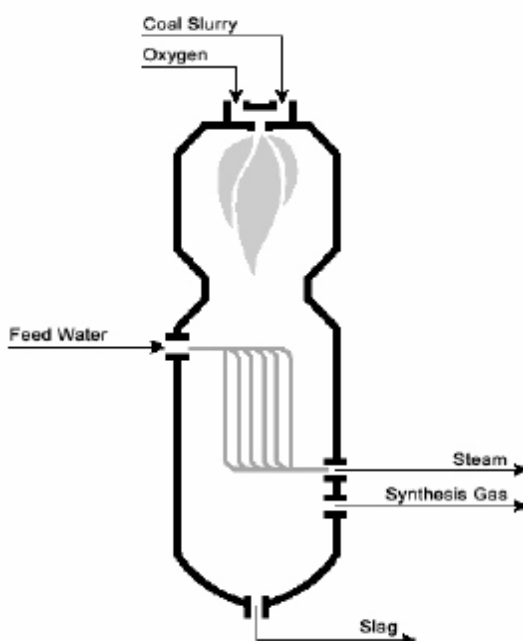
2.3.3.2 lentelė. Generatoriaus charakteristikos:

Degalų tipas	Skirtingų dydžių medienos granulės ir skiedros bei drėgmės kiekis
Sauso kuro sąnaudos (t/h)	5-180 t/parą (nėra realios ribos, priklauso nuo biomasės išteklių)
Šilumingumas (MJ/Nm ³)	5,5-13 (deguonis ir garas)
Dujų sudėtis (% masės)	5-26 H ₂ , 13-27 CO, 12-40 CO ₂ , 13-56 N ₂ , <18H ₂ O, 3-11 CH ₄
Dervų kiekis sausose dujose (mg/Nm ³)	13500
Dujinimo agentas	deguonis/garas/mišinys
Darbo slėgis (bar)	1-35
Darbo temperatūra (°C)	650-950

Įeinančio viršutinio srauto dujų generatorius (DG)

Šiuose generatoriuose kaip žaliava naudojamos dujos, milteliai ar suspensija. Ji sumaišoma su garu/deguonimi ir dujinama liepsnoje esant aukštai temperatūrai. Jeigu naudojama biomasė, ji prieš tai turi būti susmulkinama iki miltelių pavidalo, kartais pirolizuojama iki dujų, kokso ir dervų, kurios prieš dujinant suspenduojamos.

Šiuo metu veikiančiose demonstracinėse įmonėse įeinančio viršutinio srauto dujų generatoriuose kaip žaliavos naudojama pulverizuota anglis ar naftos koksas. Jie gali dirbti ir degalų suspensija. Procesas vyksta aukštoje temperatūroje (daugiau kaip 1200 °C) ir slėgyje (daugiau kaip 20 bar). Šiomis sąlygomis susidaro šarmams atsparus lydytas šlakas ir beveik visiškai neturinčios savo sudėtyje dervų sintezės dujos, todėl paprastėja jų valymo procesas.



2.3.3.3 pav. Tipinis viršutinio srauto dujų generatoriaus

Tipinis viršutinio srauto dujų generatoriaus pavyzdys pateiktas 2.3.3.3 pav. Degalai (dujos, milteliai ar suspensija) sumaišomi su deguonies/garo srautu ir aukštoje temperatūroje (daugiau nei 1200 °C), sukūrinėje liepsnoje, konvertuojami į sintezės dujas per labai trumpą laiką (kelias sekundes). Šiomis sąlygomis susidariusiose sintezės dujose beveik nėra dervų, o gautas šlakas yra atsparus šarmams. Karštos sintezės dujos patenka į radialinį šaldytuvą, kuriame gaunamas aukšto slėgio garas. Dujos pereina vandens sluoksnį, esantį šaldytuvo apatinėje dalyje, kur iš jų pašalinamas šlakas, ir išeina iš generatorius. Surinktas apatinėje generatoriaus dalyje šlakas tiekiamas į bunkerį. Iš jo atskiriamas vanduo, kuris po išvalymo gražinamas atgal į procesą.

Dujų generatoriaus privalumai:

- dujose beveik nėra dervų;
- šlakas atsparus šarmams.

Trūkumai:

- didelė energijos dalis virsta į šilumą, todėl būtina integruotis su garą naudojančia ar elektrą gaminančia pramone;
- sintezės dujų gamyba iš biomasės miltelių yra brangi.

2.3.3.3 lentelė. Generatoriaus charakteristikos

Degalų tipas	Anglies milteliai/suspensija, galima biomasės milteliai/suspensija ar pirolizės alyva
Gamybos apimtys, sausos kuro (t/h)	Daugiau nei 700 MWth
Šilumingumas (MJ/Nm ³)	10,4 (deguonis ar garas)
Dujų sudėtis (% masės)	31,2 H ₂ , 62,1 CO, 0,8 CO ₂ , sausas H ₂ O, mažai CH ₄ (jei dujinimas vykdomas aukštoje temperatūroje ir vidutiniame slėgyje)
Dervų kiekis sausose dujose (mg/Nm ³)	Labai žemas, dažniausiai be dervų
Dujinimo agentas	deguonis/garas/mišinys
Darbo slėgis (bar)	>20 bar iki 50 bar
Darbo temperatūra (°C)	>1200

Pagrindinė FTS žaliava yra specialiais metodais paruoštos sintezės dujos (CO ir H₂), kuriose esančių priemaišų ribinės koncentracijos pateiktos 2.3.3.4 lentelėje. Šiose dujose santykis H₂/CO = 2 – 2,15.

2.3.3.4 lentelė. Priemaišų ribinės koncentracijos [Tijmensena et al., 2002]

Priemaišos sintezės dujose	Koncentracija, ppm
Kietos dalelės	0
HCN + NH ₃	20 × 10 ⁻³
H ₂ S + COS	10 × 10 ⁻³
Šarmai	10 × 10 ⁻³
HCl (Cl)	10 × 10 ⁻³
Dervos	0

CO₂ ir H₂O priemaišos naudojant Co katalizatorių nemažina vaškų susidarymo reakcijų greičio, tačiau mažina H₂ parcialinį slėgį. Naudojant Fe katalizatorių CO₂ ir H₂O mažina selektyvumą.

SASOL technologijoje sintezės dujose yra 100 – 200 ppm CO₂ po valymo aminų tirpalais.

Sintezės dujų gamyba ir valymas sudaro apie 70 % technologijos išlaidų. Iki šiol kokybiškos sintezės dujos yra gaminamos sudujinant anglį arba naudojant katalizinę gamtinių dujų riformingą. CO ir H₂ gali būti pagamintos ir iš biomasės. Tam galima naudoti du metodus: biomasės pirolizę esant 550 – 650 °C arba jos sudujinimą specialiuose reaktoriuose deguonies ir vandens garų mišiniais.

Norint toliau naudoti dujas Fisher-Tropsch sintezės (FTS) technologijoje, manome, kad svarstyti tik biomasės sudujinimo technologija dėl šių priežasčių: biomasės pirolizės metu pasigamina daug dervų, o santykis H₂/CO neviršija 0,3 (2.3.3.5 lentelė).

2.3.3.5 lentelė. Biomasės pirolizės metu susidarantių dervų ir sintezės dujų kiekiai

Biomasės rūšis	Dervos g/kg sausos biomasės	H ₂ % mol.	CO % mol.
Žolės	351	8	29
Šiaudai+ 20 % glicerolio	370	9	36
Mediena+ 20 % glicerolio	273	7	45

Tokios dujos negali būti naudojamos FTS technologijai.

Perspektyviausia biomasės rūšimi FTS technologijai pripažįstama mediena. Galima naudoti ir medieną, sumaišytą su 20 % glicerolio ar rupinių (išspaudų). Biomasė gali būti sudujinta 2.3.3.6 lentelėje nurodytomis technologijomis [Tijmensena et al., 2002].

2.3.3.6 lentelė. Medienos sudujinimo technologijos ir jų parametrai [Tijmensena et al., 2002]

Dujų generatoriaus pavadinimas	IGT (JAV)	IGT+ (JAV)	Enviro Power (EP) (JAV)	Termiska Processer (TPS) (Švedija)
1	2	3	4	3
Proceso tipas	Tiesioginis, deguonis, slėginis	Tiesioginis, deguonis, slėginis	Tiesioginis, oras, slėginis	Tiesioginis, oras, atmosferinis
Slėgis, atm	34	20,3	22	1,3
Temperatūra °C	982	968	950	900
Biomasės drėgmė %	15	15	15	15
Dolomito kiekis kg/kg drėgnos biomasės	0	0	0,0095	0,0268
Deguonies/oro kiekis*	0,3 kg/kg sausos biomasės	0,3 kg/kg sausos biomasės	–	1,4 kg/kg drėgnos biomasės
Vandens garų kiekis, kg/kg drėgnos biomasės	0,34	0,6	0,34	0,34
Dujų kiekis Nm ³ /t sausos biomasės	1836,8	2757,4	2537,9	2511,0
Sintezės dujų šilumingumas, MJ/Nm ³ drėgnų dujų	7,3	4,8	5,8	5,2
Naudingumo koeficientas %	80,7	80,9	88,6	80
H ₂ /CO santykis	1,39	2,0	0,73	0,77
Dujų sudėtis, mol %				
H ₂ O	31,8	50,6	13,55	13,55
H ₂	20,8	15,68	10,03	13,25
CO	15,0	7,83	13,83	17,22
CO ₂	23,9	17,71	15,4	12,22
CH ₄	8,2	5,73	7,26	2,82
C ₂₊	0,3	0	0,48	0,96
C ₂ H ₄				0,94
C ₂ H ₆				0,02
N ₂ + Ar	0,4	0,4	38,9	39,2
Kitos	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3

Pastaba.

* naudojamas 99,5 % grynumo O₂

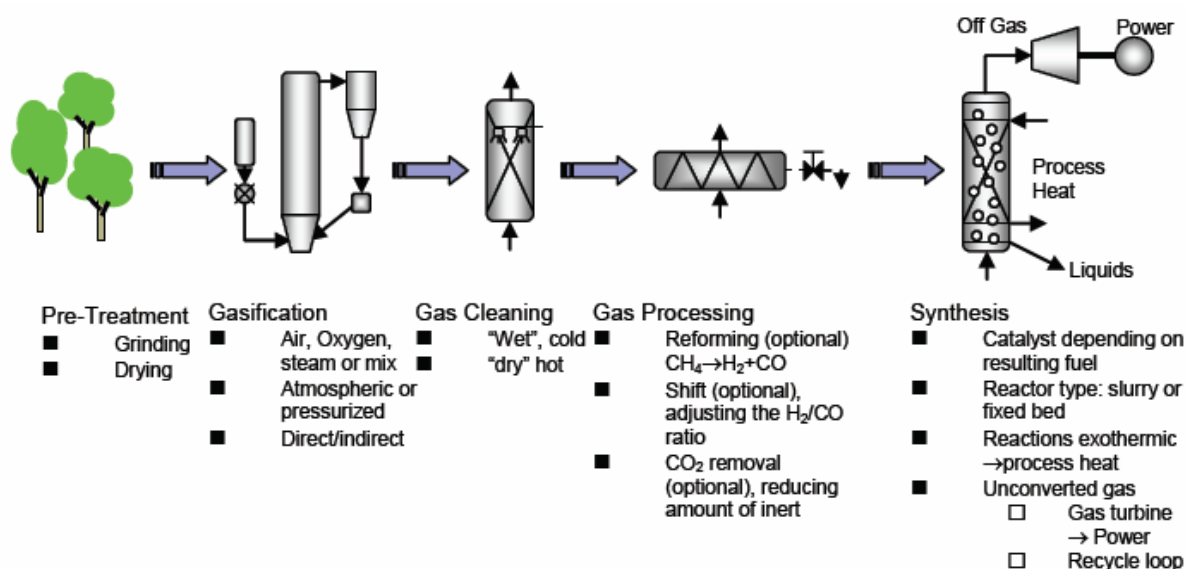
Reikiamas H₂/CO santykis žematemperatūrei FTS gaunamas [IGT+] tipo reaktoriuje, medienos sudujinimui naudojant deguonį. Sudujinimui naudojant orą lieka apie 39 % N₂. Žinoma, kad N₂ sintezės dujose mažina aukštesnių kaip C₅ angliavandenilių išėigą FTS metu [Tijmensena et al., 2002]. Be to, šiuo atveju H₂/CO santykis yra 0,73 – 0,77, todėl dujas reiktų papildomai selektyviai valyti nuo CO kompleksiniais chemisorbentais arba konvertuoti ir H₂ pagal reakciją $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$. Šios stadijos brangina ir komplikuoja FTS technologiją.

Duomenys rodo, kad norint gauti iš medienos ir glicerolio fazės arba rupinių ir išspaudų mišinio tinkamos sudėties sintezės dujas, sudujinimui reikės naudoti O₂/H₂O garų mišinį. O₂ gauti reikia kriogeninio oro skaidymo bloko.

FTS gamybai generatorių našumas ~200 t medienos/parai, slėgis aparatuose 20 – 35 atm., temperatūra ~1000 °C. Naudojamos medienos granulės, skiedros su 20 % glicerolio fazės arba iki 20 % rupinių ar išspaudų. Aparatai generuoja 20 – 30 tūkst. m³/h dujų esant medienos sąnaudoms 6 – 8 t/h.

Fisher-Tropsch biodyzelino sintezė

Šiuolaikinė skystųjų biodegalų (BTL) gamyba iš biomasės susideda iš kelių pagrindinių stadijų, jas pateiktos 2.3.3.4 paveiksle [Olofsson I. et al, 2005].

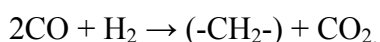


2.3.3.4 pav. BTL gamybos stadijos

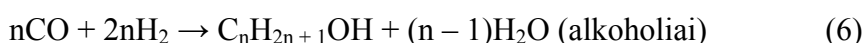
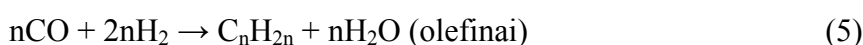
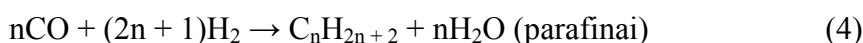
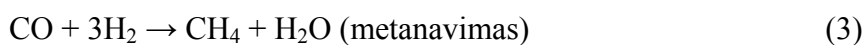
Ši technologija vadinama Fišerio-Tropšo sinteze (FTS). Naudojant Co arba Fe katalizatorius vyksta reakcijos:

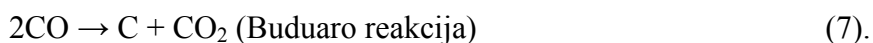


Reakcija (2) būdinga naudojant Fe katalizatorius. Tada suminė FTS reakcija yra:



Kartu vyksta ir sintezės reakcijos:





Produktų išėigoms turi įtakos temperatūra, slėgis, santykis CO/H₂, naudojamas katalizatorius, reaktorių konstrukcija, sintezės dujų kokybė.

Pirmoji šios technologijos gamykla pradėjo veikti Vokietijoje 1936 metais [Dry M.E. 2002]. 1939 m. Vokietijoje veikė 9 įmonės bendru 0,7 mln. tonų per metus pajėgumu.

Šiuolaikinė FTS vykdoma dviem kryptimis:

- aukštatemperatūre (340 °C, 25 atm.) FTS naudojant Fe katalizatorių aukštos kokybės benzinui gaminti;

- žematemperatūre (220-240 °C, 20-30 atm) FTS su Fe arba Co katalizatoriais dyzelinui gaminti. Technologijos skiriasi reikalavimais sintezės dujoms bei FTS produktų perdirbimo technologijomis. Aukštatemperatūreje FTS pirmiausia pasigamina C₃ – C₁₂ olefinai. Norint gauti aukštaoktaninį benzina, būtinas brangus katalizinis riformingas (Pt katalizatoriai), izomerizacija ir kt.

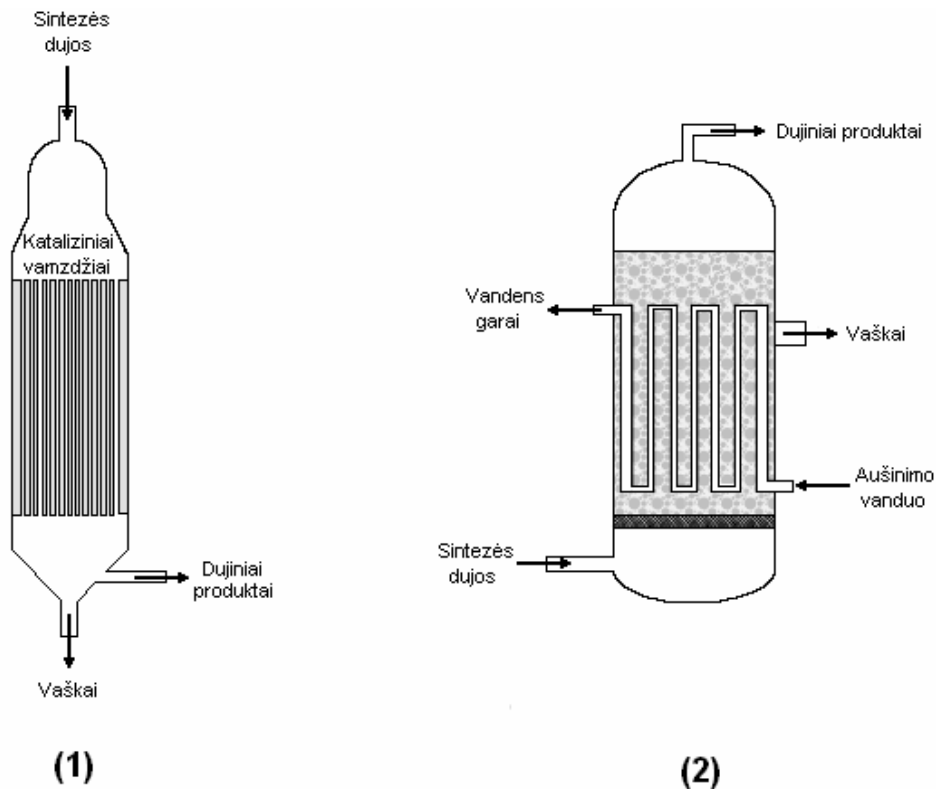
Mūsų nuomone, svarstant biomasės perdirbimą į sintezės dujas ir dyzeliną, Lietuvoje svarstyti tik žematemperatūre FTS.

Pagrindinis sintezės aparatas yra specialus reaktorius. Taip pat yra produktų kondensacijos, garų gamybos, aušinimo, terpių transporto ir kt. įrenginiai.

Naudojami dviejų konstrukcijų reaktoriai (2.3.3.5 pav.):

- Vamzdinis reaktorius. Jis sukurtas kompanijos „Lurgi ir Ruhrchemie” ir žinomas ARGE pavadinimu. Jį sudaro 2050 vamzdžių (12 m ilgio, 5 cm skersmens). Vamzdžiai užpildyti Fe arba Co katalizatoriumi. Slėgis aparate – 27 atm, temperatūra 230 °C. ARGE reaktoriaus našumas 21000 t/metus. Analogiško „Shell” kompanijos didesnių galimybių reaktoriaus našumas apie 125000 t/metus esant 10000 reakcinių vamzdžių.

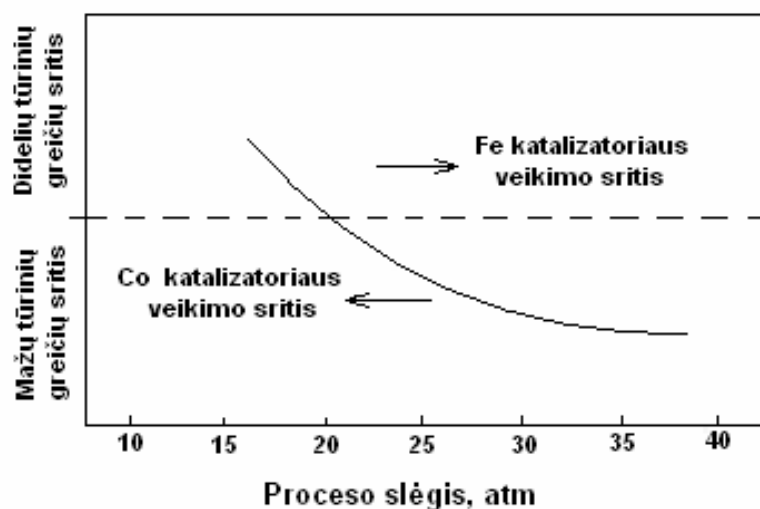
- Reaktorius su katalizatoriaus suspensija, kuri sukūrė ir užpatentavo firma „Sasol”. Jis yra 22 m aukščio, 5 m skersmens, viduje turi vandens garų gamybos šilumokaitį. Naudojama Fe ar Co smulkiadispersinis katalizatorius ir susidarančių produktų (vaškai, skystos frakcijos) suspensija, per kurią barbotuoja sintezės dujas. Aparate atskiriama vaškų ir karštų dujinių produktų frakcijos. Reaktoriuje galima gauti 400 m³/parą skystų produktų.



2.3.3.5 pav. FTS naudojamų reaktorių tipai: 1 – ARGE tipo vamzdinis reaktorius; 2 – SASOL reaktorių su katalizatoriaus suspensija [Spath, P.L. and Dayton D.C., 2003]

FTS katalizatoriais gali būti naudojami įvairūs metalai. Eksperimentiškai nustatyta, kad jų aktyvumas mažėja tokia eile: Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt.

Žematemperatūroje FTS naudojami Fe arba Co katalizatoriai. Šiuo metu jie gaminami kompanijų „Shell“ ir „Sasol“. Apytiksliai Co katalizatoriaus sudėtis masės santykiu yra Co:ThO₂:MgO:gamtinis SiO₂ = 100:5:8:200. Fe katalizatorių sudėtis masės dalimis Fe:K₂O:Cu:SiO₂ = 100:5:5:25. Panaudojimo sritys nurodytos 2.3.3.6 pav.



2.3.3.6 pav. Katalizatorių panaudojimo sritys

Norint realizuoti stambiatonažę FTS, šiuos katalizatorius reiktų pirkti. Nedideles jų partijas bandomiesiems įrenginiams galima pagaminti Lietuvoje.

2.3.4. Glicerolio panaudojimas emulsijų, skirtų miestų katilinių ir šiluminių elektrinių, gamybai

Viena iš galimybių katilinių ir šiluminių elektrinių, naudojančių mazutą emisijose mažinti sieros kiekį – efektyviai panaudoti glicerolio fazę, t.y. maišyti su sunkiosiomis naftos frakcijomis, pvz., mazutu. Sunkiųjų naftos frakcijų panaudojimas kurui problematiškas dėl didelės jų klampos bei gana aukštos virimo temperatūros. Glicerolio fazė taip pat pasižymi didele klampa. Be to, abi šios fazės mažai tirpios viena kitoje. Todėl būtina ieškoti naujų galimybių spręsti šioms problemoms, viena jų būtų mišinių (stabilių emulsijų), į kurių sudėtį įeitų mazutas ar krosninis kuras, glicerolio fazė, metanolis, vanduo ir RRME, iš sočiųjų riebalų rūgščių gaunami biodyzelino gamybos metu, gamyba.

Siekiant įvertinti stabilumą, atlikti modeliniai mišinių, susidedančių iš glicerolio, vandens, mazuto, muilų ir emulsiklio, gamybos ir stabilumo tyrimai. Mišiniai buvo sumaišomi esant 20 °C temperatūrai ir 5 min. homogenizuojami laboratoriniame homogenizatoriuje 8000 min⁻¹ sūkių dažniu. Atlikus šias operacijas, emulsijos paliekamos aplinkos temperatūroje ir mėnesį laiko stebimas jų stabilumas. Gauti rezultatai pateikti 2.3.4.1 lentelėje.

2.3.4.1 lentelė. Emulsijų, susidedančių iš glicerolio, vandens, mazuto, muilų ir emulsiklio, stabilumo tyrimai

Eil. Nr.	Mišinių sudėtis %							Stabilumas
	Muilas	PAM	Vanduo	Techninis glicerolis	Krosnių kuras	Mazutas	RRME	
1	1	1	20,3	32,8	28,13		16,8	nestabili
2	1,6	1	20,16	32,6	27,9		16,7	stabili
3	1,6	1	20,16	32,6		27,9	16,7	stabili para
4	1,6	1	18	34,4		28	17	stabili
5	2	1	15	30		30	22	stabili
6	0,4	0,4	23	23,2		53		nestabili
7	1,5	1	20	30		47,5		nestabili
8	1,8	1,5	18	30		30	18,7	stabili
9	2	1	15	30		30	20	stabili
10	2	1	15	30		48		nestabili
11	1,8	1,5	18	30		30	18,7	stabili (1 para)
12	2	1	15	30		30	18	stabili (1 para)

Iš gautų rezultatų matyti, kad gautos kai kurios stabilios emulsijos. Emulsijos buvo laikytos patalpoje, kurioje temperatūra svyravo +16—+19 °C. Reikia pripažinti, kad net sąlyginai stabilios emulsijos negali būti ilgai sandėliuojamos, šaldomos ar kaitinamos.

Tokios emulsijos šilumingumas apie 24 MJ/kg, o atlikus deginių emisijų tyrimus nustatyta, kad sieros dioksido emisijos sumažėjo iki 550 mg/Nm³, t.y. apie 3 kartus.

2.3.5. Glicerolio fazės panaudojimo energetikai ekonominis pagrindimas

Ekonominiams glicerolio fazės panaudojimo skaičiavimams pasirinkta vienintelė Lietuvoje biodyzelino gamykla. UAB „Rapsoila“ per pirmąjį šių metų pusmetį pagamino 5021,1 t RRME, susidarė apie 702,9 t neperskirtos ir nenugarintos glicerolio fazės, kurios, net išvalytos iki reikalavimų techniniam gliceroliui, nepavykta parduoti. Ją būtų galima panaudoti vietinėje katilinėje vietoje dabar naudojamų brangių (1755 Lt/t be PVM) suskystintų dujų. Jų 2005 m. pirmąjį pusmetį buvo sunaudota 28,4 t. Suskystintų dujų šilumingumas 47 MJ/kg. Pagaminta šiluminės energijos:

$$28,4 \cdot 47 \text{ MJ/kg} \cdot 1000 = 1.332.738 \text{ MJ}$$

Keičiant suskystintas dujas glicerolio faze, kurios sudėtis 65,3 % glicerolio, 14,1 % vandens, 13,05 % metanolio, 7,3 % muilų ir 0,25 % RRME, o šilumingumas 16,3 MJ/kg, reikėtų:

$$1.332.738 / 16,3 = 81.800 \text{ kg} = 81,8 \text{ t}$$

Lieka nepanaudota:

$$702,9 - 81,8 = 621,1 \text{ t glicerolio fazės}$$

Nugarinus metanolį liktų:

$$621,1 / 1,13 = 550 \text{ t}$$

Gaminant iš šios fazės mazuto emulsiją, jos šilumingumas 24 MJ/kg.

Kadangi šios emulsijos deginių dūmingumas beveik 3 kartus mažesnis, o sieros dioksido kiekis sumažėja 3 kartus, todėl ją galima naudoti miestų katilinėse. Mazuto kaina šiuo metu 615 Lt/t (be PVM), tačiau emulsijos šilumingumas sudaro tik 63 % mazuto šilumingumo. Įvertinus mažesnę aplinkos taršą ir šilumingumo nuostolius, emulsijos didmeninė kaina turėtų būti apie 500 Lt/t (be PVM). Atmetus mazuto dalį (184,5 Lt), RRME ir emulsijos gamybos sąnaudas, glicerolio fazei liktų apie 680 Lt/t, o per metus tai sudarytų:

$$550 \cdot 2 \cdot 680 = 748.000 \text{ Lt/metus.}$$

Techninį glicerolį galima parduoti užsienio perdirbėjams už 500 Lt/t, todėl jo panaudojimas mazuto emulsijos gamybai yra daug pelningesnis.

2.4. Rapsų išspaudų panaudojimas

Gaminant biodyzeliną iš rapsų sėklų gaunamas beveik dvigubai didesnis šalutinio produkto – rapsų išspaudų (taikant mechaninį aliejaus spaudimą) ar rupinių (taikant aliejaus ekstrahavimą organiniais tirpikliais) kiekis. Išspaudos ar rupiniai yra vertingas baltymų šaltinis, seniai naudojamas gyvulininkystėje pašarų gamybai, tačiau optimalus rapsų išspaudų ar rupinių kiekis gyvūnų racionuose siekia tik 10–15 %. Pernai Lietuvoje buvo pagaminta apie 375 tūkst. t kombinuotųjų pašarų ir pašarų papildų. Atsižvelgiant į biodyzelino gamybos plėtros prognozę ir numatomus gauti rapsų rupinių ir išspaudų kiekius, galima daryti išvadą, kad tik maža dalis gautų rupinių ar išspaudų bus sunaudota pašarams. Todėl tenka ieškoti kitų racionalių šių produktų panaudojimo galimybių.

Tarp naujų rapsų rupinių panaudojimo užsienio šalyse sričių galima paminėti bandymus panaudoti išspaudas tręšimui, vykdomus Kinijoje ir prieš kelerius metus atliktus Japonijoje. Trašų efektyvumo ir savybių tyrimai parodė, kad išspaudose esantis azotas greitai mineralizuojasi, o tai yra nepageidautina trašų savybė, kurią galima būtų pagerinti varijuojant išspaudų granuliu charakteristikas. Išspaudų konkurencingumas trašų rinkoje yra gana mažas, nes jų tręšiamoji vertė yra maža palyginti su tradicinėmis trašomis.

Bandyta rapsų išspaudas naudoti kaip kurą. Jos savo šilumingumu atitinka kitų kurui naudojamų medžiagų kaloringumą ir apytikriai prilygsta antracito ar medžio anglies šilumingumą. Išspaudų savaiminio užsiliepsnojimo temperatūra yra aukšta (700 °C), o pelenų kiekis yra gana mažas, tačiau jų panaudojimo plėtrą stabdo didelis azoto junginių kiekis, kuris ribojamas biokuro sektoriuje.

Ne mažiau patrauklus būdas panaudoti rapsų išspaudas ar rupinius antrosios kartos biodegalų gamybai, aprašytas 2.3.3 skyriuje. Tačiau maksimalus išspaudų ir rupinių kiekis – 20 %, kadangi tai daug baltymų turinčios medžiagos ir jų daugiau įdėjus, susidaro dideli azoto kiekiai.

3. IŠVADOS IR REKOMENDACIJOS

1. Gaminant biodyzeliną, vienai jo tonai susidaro 1,5 – 2 t rapsų rupinių ar išspaudų, 0,1 t glicerolio, 0,04 t muilų ar laisvųjų riebalų rūgščių, vienai tonai bevandenio bioetanolio susidaro 1,4 – 1,5 t žlaugtų (perskaičiavus į s.m.) ir nedidelis kiekis aukštesniųjų spiritų – fuzelių.
2. 2005–2006 m. buvo pagaminta 9 ir 19 tūkst.t/m. biodyzelino ir 7 ir 15 tūkst.t/m. bevandenio bioetanolio. Susidarė atitinkamai 10,5 ir 22,5 tūkst.t/m. žlaugtų ir 0,9 ir 1,6 tūkst.t/m. techninio glicerolio, jie nebuvo naudingai realizuoti. Prognozuojama, kad optimistiniam variante 2008 m. biodyzelino gamyba išaugs iki 148 tūkst.t/m. ir susidarys 14,8 tūkst.t/m. techninio glicerolio, 45 tūkst.t/m. bevandenio bioetanolio ir susidarys 67,5 tūkst.t/m. žlaugtų. Jų realizacija sudarys dideles ekonomines ir gamtosaugines problemas, todėl būtina jau dabar ieškoti racionalaus panaudojimo būdų.
3. Didžiausias ekonominis efektas gaunamas glicerolį panaudojant 1,3 propandiolio gamybai, o iš jo gaminant PTT (politrimetilentereftalatas) ir poliolių. Tačiau tokiai gamybai realizuoti reikia didelių investicijų, rinkos tyrimų, suinteresuotų pirkėjų bei gamintojų. Kadangi biodegalų gamybos apimtys auga palaipsniui, kol biodyzelino gamyba labai neišsiplėtė, glicerolį ir spirito žlaugtus tikslinga panaudoti energetinėms reikmėms.
4. Ištirtas žlaugtų panaudojimo galimybės Šilutės spirito gamykloje UAB „Biofuture“, kai gamybos apimtys buvo 7 tūkst.t bevandenio bioetanolio per metus. Tirti 2 gamybos būdai.
 - ✓ Pirmuoju būdu perskiriama separatoriumi tirštoji ir skystoji žlaugtų fazė. Skystoji fazė sunaudojama biodujų gamybai, o jos – sutirštintos fazės žlaugtų džiovinimui. Tokiu būdu galima gauti 0,5–0,9 t/h sausų žlaugtų (10 % drėgnio). Pastaruosius galima panaudoti pašarų gamybai arba ateityje antrosios kartos biodegalų gamybai.
 - ✓ Antruoju būdu visi gaunami žlaugtai panaudojami biodujų gamybai. Dalis biodujų nukreipiama į garo katilą, o kita į kogeneratorių elektros energijos gamybai. Kogeneratoriaus dūminės dujos panaudojamos katilo papildomo vandens ir grįžtamo kondensato šildymui. Pagamintos šiluminės ir elektros energijos pilnai pakanka įmonės poreikiams patenkinti, o dalį pagamintos elektros energijos galima parduoti.
5. Glicerolis pasižymi žemu šilumingumu – 16,27 MJ/kg, todėl jo panaudojimas turėtų spręsti kitas specialiąsias problemas, o ne vien tik kaip šilumos tiekimo komponento.

6. Vienas paprastesnių techninio glicerolio panaudojimo energetikoje būdų – medienos atliekų arba šiaudų briketų gamyboje. Padidinto klampio 5 % glicerolio įterpimas į medienos ar šiaudų biomasę beveik dvigubai padidina tablečių atsparumą gniuždymui ir trinčiai. Produkcijos šilumingumas nedaug skiriasi, o prekinė kokybė pagerėja.
7. Ištyrus biodujų gamybos iš glicerolio fazės, turinčios muilo, galimybes, ją pridedant prie substrato (kiaulių mėšlo) nustatyta, kad apdorojus glicerolio fazę fosforo rūgštimi, suskaidžius muilus ir sumažinus pH iki 6,5, galima žymiai padidinti metano išeią net esant didesnėms glicerolio fazės koncentracijoms. Esant 15 % koncentracijai metano kiekis padidėjo nuo 365 l/kg s.m. iki 580 l/kg s.m.
8. Kita aplinkosauginė problema – mazuto panaudojimas miestų katilinėse ir šiluminėse elektrinėse. Nuo 2004 01 01 įsigaliojo įstatymas, leidžiantis 1700 mg/Nm³ sieros dioksido emisijose, o tai neįmanoma pasiekti naudojant AB „Mažeikių nafta“ ar Rusijos gamybos mazutą. Todėl buvo tirtos emulsijos, susidedančios iš glicerolio fazės, turinčios muilų ir vandens, mazuto ir sočiųjų riebalų metilesterių, nelabai tinkamų biodyzelinui. Tokios emulsijos šilumingumas apie 24 MJ/kg, o sieros dioksido emisijos sumažėjo iki 550 mg/Nm³, t.y. apie 3 kartus.
9. Tirtos galimybės panaudoti atliekas antrosios kartos biodegalų gamybai. Nustatyta, kad norint gauti iš medienos ir glicerolio fazės (30 %) arba rupinių ir išspaudų (20 %) mišinio tinkamos sudėties sintezės dujas, sudujinimui reikės naudoti O₂/H₂O garų mišinį. Šie tyrimai tik preliminarūs, reikia išsamesnių.
10. Įvertintas glicerolio fazės panaudojimo emulsijos su mazutu gamybai ir panaudojimui miestų katilinėse ar šiluminėse elektrinėse ekonomiškumas.

LITERATŪRA

1. Scharmer K., Pudel F., Ribarov D. //VDI Berichte. 1994.N 1126. p.107-125.
2. Continuous Energea – Biodiesel installation with FFA – Estrification in Modular – Container units. Energea Umwelttechnologie GmbH, Austria.
3. <http://utenti.lycos.it/chemco/glixbl.htm>. Glycerine distillation plants. Glycerine bleaching section.
4. Morkevičius A. Ekonomiškasis medienos panaudojimas. – Vilnius, 1986. – 112 p.
5. <http://utenti.lycos.it/chemco/glixbl.htm>
6. Pagrindinių objektų ir darbų, vykdančių nacionalinę energijos vartojimo efektyvumo didinimo programą, įgyvendinimas, Vilnius, 2003.
7. www.ekostrategija.lt
8. <http://www.avei.lt/AA0DF5EE-95FE-4090-9773D78255371DC.W5Doc?frames=no&>
9. Favre R. Verfahren der Biogasgewinnung. SSIV und NEFF-Biogas-Projekt. 1982.
10. Hungate R.E. A roll tube method for cultivation of strict anaerobes. Methods in Microbiology. 1979. Vol. 3B. p. 117-132.
11. Rolle R.D., Hentges D.J., Borret J.T. and Campbell B.J. Oxygen tolerance of human intestinal anaerobes. Amer. J.Clin. Nutr. 30. 1977, P. 1762-1769.
12. Kowalik P. Elektryczność z biomasy. Materiały Piatej Konferencji n.t. „Racjonalizacja użytkowania energii i środowiska. Warszawa 1997, P. 81-83.
13. Schulz H. Biogas-Praxis. Oekobuch Staufen bei Freiburg. Deutschland, 1996, 187 p.
14. Arbeitsgruppe BIOENERGIE Brandenburgische Energie Technologie Initiative. Postdam, Deutschland, 2000, 63 p.
15. Grepmeier M., Wiegand S., Meyer-Pittroff R. Was Sie ueber den Gaerprozess unbedingt wissen sollten. Biogass. Deutschland, 2000, P. 14-18.
16. Koettner M. Biogass. Zeitschrift. Deutschland, 2000, 10 p.
17. Aplinkos būklė 2002. Aplinkos ministerija. P. 68.
18. Tijmensena M. J. A., Fabija A. P. C., Hamelincka C. N., Hardeveldb M. R.M.. Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification. Biomass and Bioenergy 23 (2002) 129 – 152.
19. Olofsson I., Nordin A., Soderlind U. Initial Review and Evaluation of Process Technologies and Systems Suitable for Cost-Efficient Medium-Scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels. ETPC Report 05-02, 2005.

20. Dry M.E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. *Catalysis Today* 71 (2002) 227–241.
21. Baranauskas S. Nauji pašarai, lesalai ir priedai.- Vilnius: Mokslas. 1992. - 118 p.
22. S.Vostikov ir kt. Pašarinis produktas spirito gamybos pagrindu. *Kormoproizvodstvo*. 1999 Nr. 10. P 36.
23. Wilkie A.C., KRiedesel K., Owens J.M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks // *Biomass and Bioenergy*. 2000, Vol. 19 (2). P. 63-102.
24. Pfeffer M., Wukovits W., Friedl A. Optimization of the energy |Demand of Bioethanol Production by Processs Integration.
<http://www.aidic.it/pres05/webpapers/72%20Pfeffer.doc>
25. Chemical-Technical Utilization of Vegetable Oils, Final Conference, Bonn, 2000.
26. Haile K. // *Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources*, St.Jo Seph, MI, TN, 1996 P .276-277.
27. Green chemicals and biopolymers from rapeseed meal with enhanced and used performance (ENHANCE) / Annual interim report, 2001.
28. [http://www.elektroklubas.lt/tyrimai/2003/\(26\)_bioduju.htm](http://www.elektroklubas.lt/tyrimai/2003/(26)_bioduju.htm)