

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

---

На правах рукописи

*P. Maifree*

**Майтри Полсонгкрам**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ РЕГУЛИРУЕМОМ  
ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ**

01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

профессор, доктор  
физико-математических наук  
Кузнецов Г. В.

Томск – 2012

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Перечень условных обозначений и сокращений.....                                             | 4  |
| Введение.....                                                                               | 5  |
| Глава 1. Современные представления о регулируемом<br>термическом разложении биомассы.....   | 13 |
| 1.1 Развитие технологий пиролиза.....                                                       | 13 |
| 1.2 Типы пиролиза.....                                                                      | 15 |
| 1.2.1 Медленный пиролиз.....                                                                | 16 |
| 1.2.2 Быстрый пиролиз.....                                                                  | 18 |
| 1.2.3 Флеш-пиролиз.....                                                                     | 19 |
| 1.3 Технологии производства топлива второго поколения.....                                  | 20 |
| 1.4 Продукты пиролиза и возможности их потенциального<br>применения.....                    | 21 |
| 1.4.1 Газообразные продукты.....                                                            | 21 |
| 1.4.2 Жидкие продукты пиролиза.....                                                         | 22 |
| 1.4.3 Твердые продукты.....                                                                 | 23 |
| 1.5 Древесная биомасса.....                                                                 | 24 |
| 1.6 Химический состав древесной биомассы.....                                               | 25 |
| 1.7 Потенциал энергии биомассы.....                                                         | 31 |
| 1.8 Основные продукты биомассы.....                                                         | 31 |
| 1.9 Основные результаты экспериментальных исследований<br>пиролиза биомассы.....            | 33 |
| Глава 2. Методика проведения экспериментальных исследований<br>и обработка результатов..... | 39 |
| 2.1 Планирование экспериментальных исследований.....                                        | 39 |
| 2.2 Описание исследовавшихся разновидностей древесной биомассы..                            | 44 |
| 2.2.1 Эвкалипт камальдульский ( <i>Eucalyptus camaldulensis</i> ).....                      | 44 |
| 2.2.2 Акация ( <i>Acacia mangium</i> Willd).....                                            | 45 |
| 2.2.3 Акация ( <i>Acacia auriculaeformis</i> Cunn).....                                     | 47 |

|                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.2.4 Леуцена ( <i>Leucaena leucoserphala</i> ).....               | 48  |
| 2.2.5 Ятрофа ( <i>Jatropha curcas</i> Linn).....                   | 50  |
| 2.2.6 Сосна (кедр сибирский или русская сосна).....                | 51  |
| 2.3 Методика экспериментальных исследований.....                   | 53  |
| 2.4 Характеристика образцов древесной биомассы.....                | 56  |
| 2.4.1 Экспресс-анализ.....                                         | 56  |
| 2.4.2 Элементный анализ.....                                       | 57  |
| 2.5 Анализ газов пиролиза.....                                     | 58  |
| Глава 3. Результаты экспериментальных исследований процессов регу- |     |
| лируемого термического разложения шести разновидностей древесной   |     |
| биомассы.....                                                      | 61  |
| 3.1 Основные характеристики различных видов древесной биомассы...  | 61  |
| 3.2 Влияние температуры на распределение продуктов пиролиза.....   | 63  |
| 3.3 Сравнение распределения продуктов пиролиза различных           |     |
| видов древесной биомассы.....                                      | 69  |
| 3.4 Влияние температуры на состав углистого остатка.....           | 73  |
| 3.5 Влияние температуры на состав газа.....                        | 77  |
| 3.6 Влияние скорости нагревания на выход продуктов пиролиза.....   | 83  |
| 3.7 Анализ погрешностей основных результатов измерений.....        | 90  |
| 3.8 Анализ и обобщение полученных результатов.....                 | 97  |
| Основные результаты и выводы.....                                  | 102 |
| Список использованной литературы.....                              | 103 |

### Перечень условных обозначений и сокращений

ASTM – общество американских специалистов по испытаниям и материалам;

C, H, O, N, S - углерод, водород, кислород азот и сера;

GC – Газовая хроматография;

ГХ / МС – газовая хроматография/масс-спектрометрия;

целлюлоза –  $(C_6H_{10}O_5)_N$ ;

Нemi-целлюлоза –  $C_4H_{5,9}O_{3,3}$ ;

Лигнин –  $C_9H_{10}O_2 (OCH_3)_G$ ;

VM – выход летучих веществ;

FC – фиксированный углерод;

$Q_v$  – высшая теплотворная способность газа пиролиза;

$\overline{M}$  – молекулярный вес;

МТНЭ - миллион тонн нефтяного эквивалента.

## Введение

На протяжении веков человечество использовало биомассу как источник пищи, энергии и как строительный материал. Биомасса может обеспечить большие объемы полезной энергии, гораздо меньше при этом, по сравнению с ископаемым топливом, воздействуя на окружающую среду. Именно поэтому многие годы ведутся многочисленные исследования и разработки систем для переработки и конвертации биомассы в тепловую энергию, электричество, твердое, жидкое и газообразное топливо, а также другие химические вещества и продукты [1-10]. Перспективы масштабного использования биомассы также вызваны необходимостью улучшений в качестве окружающей среды на местном и глобальном уровнях [1]. Пиролиз и другие процессы термохимической конверсии представляют собой эффективные способы утилизации биомассы. Растущая зависимость многих государств от импорта нефти и потребность снизить выбросы парниковых газов определяют направление новой энергетической политики, ориентированной на использование возобновляемых источников энергии [3].

Известны [1-7] многочисленные проекты использования биомассы, но, несмотря на это, темпы развития коммерческого ее применения невысоки как в Европе, так и на других континентах. Чтобы максимально развить преимущества технологии термической конверсии и минимизировать ее недостатки, необходимо проводить масштабные экспериментальные исследования. Растущий интерес к оптимизации существующих реакторов для реализации различных технологий термического разложения биомассы в контролируемых условиях требует создания различных технических устройств и разработки технологий переработки разнообразного сырья, с тем чтобы создать условия для эффективной реализации соответствующих термохимических процессов. В этом контексте необходимо более глубокое понимание основных закономерностей термического разложения лигнино-целлюлозных материалов [1].

Но несмотря на возможность использования промышленных продуктов термического разложения биомассы (в первую очередь древесной) как заменителей природного газа, жидких моторных топлив и угля, а так же на возможность интенсивного воспроизводства древесного сырья во многих регионах с благоприятными для роста многих видов деревьев климатом (особенно Юго-Восточная Азия), в настоящее время нет оснований утверждать о том, что эти перспективные по общему мнению [2-6] технологии обеспечивают замену хотя бы 5% традиционных энергоносителей в нескольких наиболее продвинутых в этом направлении странах.

Такое, парадоксальное, на первый взгляд, положение является, по мнению автора диссертации, объективным. Проблемы внедрения биотехнологий в промышленные производства обусловлены тем, что до настоящего времени не разработаны научные основы высокотемпературной конверсии биосырья для целей его дальнейшего использования как в энергетике, так и в других отраслях промышленности. Многочисленные частные экспериментальные данные по условиям и режимам пиролиза биосырья являются, очевидно, недостаточными для разработок технологий, обеспечивающих высокое качество конечных продуктов и экономическую эффективность технологических процессов термической конверсии биомассы (в первую очередь древесной, объемы возможного использования которой грандиозны). Очевидна целесообразность и, возможно, необходимость фундаментальных исследований процессов, протекающих при нагреве биомассы до температур интенсивных физико-химических превращений для достаточно представительной группы разновидностей древесины. Установление закономерностей этих превращений при регулируемом термическом разложении древесины может стать базой для создания экономически эффективных технологий конверсии биомассы.

**Цель диссертационной работы** – установление в результате экспериментальных исследований основных закономерностей процессов

физико-химических превращений в представительной группе широко распространенных видов древесной биомассы при нагреве до температур интенсивной термической конверсии.

**Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи:**

1. Разработать методику экспериментального исследования термического разложения древесной биомассы в инертной среде для наиболее перспективных в практике диапазонов изменения температур.
2. Провести экспериментальные исследования основных закономерностей медленного пиролиза шести разновидностей биомассы (*Leucaena leucocephala*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Acacia mangium* Willd, *Jatropha curcas* Linn, *Acacia auriculaeformis*, древесина сосны (сибирский кедр)).
3. Выделить диапазоны температур, соответствующие для каждой разновидности исследуемых биомасс определенным стадиям конверсии вещества.
4. Установить состав газообразных продуктов пиролиза исследуемых разновидностей древесной биомассы и масштабы влияния темпа нагрева образцов биомассы на состав и количественные характеристики конечных продуктов пиролиза.
5. Получить зависимости долевых концентраций жидких, твердых и газообразных продуктов конверсии биомассы от конечной температуры нагрева исходного сырья.
6. Оценить общность механизмов термического разложения шести разновидностей древесной биомассы, степень подобия зависимостей состава их продуктов пиролиза от температуры.
7. Выделить температурные диапазоны максимального выхода жидких, твердых и газообразных продуктов термического разложения исследуемых видов биомассы.

8. Обосновать возможность регулирования состава продуктов термического разложения большой группы видов древесной биомассы путем изменения термохимических параметров процесса (температура, скорость нагревания).

**Научная новизна:**

1. Разработана методика экспериментального исследования термического разложения древесной биомассы в инертной среде для наиболее перспективных в практике диапазонов изменения температур.
2. Впервые проведены экспериментальные исследования основных закономерностей медленного пиролиза шести разновидностей биомассы (*Leucaena leucosephala*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Acacia mangium* Willd, *Jatropha curcas* Linn, *Acacia auriculaeformis*, древесина сосны (сибирский кедр)).
3. Установлены масштабы влияния темпа нагрева образцов биомассы на качественный состав и количественные характеристики конечных продуктов пиролиза.
4. Получены зависимости долевых концентраций жидких, твердых и газообразных продуктов конверсии биомассы от конечной температуры нагрева исходного сырья.
5. Установлен состав газообразных продуктов пиролиза исследовавшихся разновидностей древесной биомассы.
6. Показана общность механизмов термического разложения шести разновидностей древесной биомассы, отражающаяся в подобии зависимостей состава (% мас.) их продуктов пиролиза от температуры.
7. Выделены диапазоны температур (максимального выхода жидких, твердых и газообразных продуктов термического разложения исследовавшихся видов биомассы), соответствующие для каждой

разновидности исследовавшейся биомассы определенным стадиям конверсии вещества.

8. Обоснована возможность регулирования состава продуктов термического разложения большой группы видов древесной биомассы путем изменения термохимических параметров процесса (температура, скорость нагревания).

#### **Практическая значимость:**

Полученные экспериментальные данные о температурных диапазонах и количественных параметрах регулируемого термического разложения шести разновидностей древесной биомассы (*Leucaena leucoserphala*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Acacia mangium* Willd, *Jatropha curcas* Linn, *Acacia auriculaeformis*, древесина сосны (сибирский кедр)) являются основой для оценки эффективности процессов использования древесной биомассы для выработки электрической энергии, производства моторных топлив и других видов товарной продукции. Полученные автором диссертации экспериментальные данные также заполняют имеющийся в литературе пробел и могут быть использованы при проведении дальнейших исследований закономерностей термической конверсии древесной биомассы.

#### **Достоверность и обоснованность результатов**

Обоснована использованием измерительного оборудования высокой точности и детальным анализом погрешностей всех результатов измерений, представленных в диссертации.

#### **Автор защищает:**

- методику проведения экспериментальных исследований;
- результаты экспериментальных исследований закономерностей регулируемого термического разложения шести разновидностей древесной биомассы;
- результаты анализа и обобщения полученных экспериментальных данных.

### **Личный вклад автора.**

Автор лично сформулировал цель и задачи исследования; разработал методику эксперимента; подготовил, спланировал и выполнил все экспериментальные исследования; провел обработку и анализ погрешностей выполненных измерений; провел анализ полученных результатов; сформулировал основные выводы; подготовил текст рукописи диссертации на английском языке. В совместных с Г.В. Кузнецовым и Е.Е. Бульбой публикациях вклад М. Полсонгкрама составляет: в статье «Зависимость состава продуктов пиролиза древесной биомассы от режима теплового воздействия» [138] – 70%; в публикации «Оценка эффективности технологий получения топлива и энергии из биомассы» [139] – 75%; в публикации «Анализ эффективности технологий получения энергии из растительной биомассы» [140] – 75%. В совместной статье с Г.В. Кузнецовым и Р.Н. Кулешом «Повышение энергоэффективности термической конверсии древесной биомассы» [143] вклад М. Полсонгкрама составляет 70%.

**Апробация и публикации.** Результаты работы были представлены на XVI и XVII Международной конференции «Современная техника и технологии», 12-16 апреля 2010г. и 18-22 апреля 2011г., г.Томск, на I и II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Теплофизические основы энергетических технологий», 24-26 июня 2010 г. и 06-08 октября 2011г., г. Томск, на IV Научно-практической конференции иностранных студентов, магистрантов и аспирантов НИ ТПУ, июнь 2010г., г. Томск, на VII Всероссийском семинаре вузов по теплофизике и энергетике, сентябрь 2011г., г. Кемерово.

Основное содержание работы изложено в 10-ти публикациях.

### **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, трех приложений и списка литературы. Текст диссертации изложен на 116 страницах машинописного текста, включая 46 рисунков и 20 таблиц.

Данная работа посвящена исследованию шести видов древесной биомассы (лигнинно-целлюлозного материала). Пять видов древесных пород были выращены в провинции Нонгкай в северо-восточной части Таиланда: *Acacia auriculaeformis* Cunn, *Acacia mangium* Willd, *Leucaena leucoserphala*, *Eucalyptus camaldulensis* (эвкалипт камальдуленский) и *Jatropha curcas* Linn (ятрофа). Шестой вид — древесина хвойного дерева (сибирский кедр) — был выращен в Томской области, Россия.

Цель основной серии экспериментов заключалась в проведении регулируемого термического разложения образцов древесной биомассы в реакторе с неподвижным слоем в лабораторном масштабе при различных температурах (250 - 600 °C) и скоростях нагревания (10 °C мин<sup>-1</sup> и 50 °C мин<sup>-1</sup>) в течение интервалов времени до 3 часов. Эксперименты проводились при неизменной атмосфере в реакторе. Основными продуктами, полученными в процессе медленного пиролиза данных образцов древесной биомассы, были жидкость, углистое вещество и газ. Выход данных веществ зависел от условий пиролиза. Кроме того, свойства и состав биомассы определяли состав газа. В целом при увеличении температуры выход твердого продукта уменьшался, и наоборот. Максимальный выход углистого вещества после пиролиза составлял 60 – 80% при самой низкой температуре (250 °C). Повышение температуры приводило к снижению выхода углистого вещества и повышению выхода жидкости и газа из-за более высокой скорости термического крекинга, приводящего к образованию жидкости и газовых продуктов (летучего вещества) из углистого остатка.

Изучение зависимости выхода продуктов пиролиза от температуры в экспериментальном реакторе показало, что оптимальными условиями для выхода твердых и жидких продуктов являются температуры до 450 °C, а для выхода газа - до 600 °C при одинаковой скорости нагрева.

Изучение влияния скорости нагревания на распределение продуктов пиролиза показало, что минимальная скорость нагрева (10 °C мин<sup>-1</sup>) обеспечивает лучшие условия для выхода углистого вещества при пиролизе,

чем более высокая скорость нагрева ( $50\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$ ). С другой стороны, при более высокой скорости нагрева увеличивается выход жидкости и газа.

Изучение влияния температуры пиролиза на распределение компонентов в составе газа, полученного при пиролизе различных образцов древесной биомассы, показало, что при более высокой температуре пиролиза в составе полученного газа доля горючих газов ( $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ ) увеличивается. Этот результат можно объяснить тем, что при температуре ниже  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит разложение целлюлозы и гемицеллюлозы, при котором выделяются в основном  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также некоторые углеводородные газы. В то же время при разложении лигнина в основном выделяется  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  при температуре пиролиза выше  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Содержание  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в экспериментах постепенно снижалось с увеличением температуры пиролиза, а содержание  $\text{CH}_4$  увеличивалось, что приводило к повышению теплотворной способности энергетического газа. В данном исследовании было установлено, что теплотворная способность энергетического газа, полученного при пиролизе различных образцов древесной биомассы при температуре  $300 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  и скорости нагревания  $50\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$ , составляла от  $7,16$  до  $15,33\text{ МДж/нм}^3$ . Данный газ относится к горючим газам со средней калорийностью ( $12 - 15\text{ МДж/нм}^3$ ) и может быть использован после очистки в двигателях внутреннего сгорания, газовых турбинах и котельных агрегатах для производства электрической и тепловой энергии.

## **Глава 1**

### **Современные представления о регулируемом термическом разложении биомассы**

#### **1.1 Развитие технологий пиролиза**

Вполне возможно, что пиролиз был впервые использован при производстве древесного угля более 7000 лет назад для выплавки меди, или даже 38 тысяч лет назад, о чем говорят рисунки углем из пещеры Шове [9]. Но первое использование пиролиза для производства древесного угля было документально подтверждено более чем 5500 лет назад в Южной Европе и на Ближнем Востоке. С началом бронзового века 4000 лет назад использование пиролиза для производства древесного угля было широко распространено. Только горящий уголь позволил достигнуть необходимых для выплавки олова с медью (то есть бронзы) температур [10].

Выход энергии при пиролизе определяется содержанием воды и начальным составом биомассы. На практике невозможно создать полностью бескислородную среду и таким образом слабый процесс окисления всегда будет протекать. Тем не менее, степень окисления органических веществ при пиролизе является относительно небольшой по сравнению со сгоранием, где происходит почти полное окисление органических веществ. Также, существенная доля углерода в сырье остается и не выделяется в виде  $\text{CO}_2$  [9,10].

Пиролиз происходит, как правило, при относительно низких температурах (обычно около 300-550°C) [11]. В конце процесса пиролиза остается только углерод как твердый остаток. Высокие температуры пиролиза могут вызвать полимеризацию, в результате чего формируются крупные молекулы (в том числе ароматических и алифатических соединений), а также происходит дальнейшее термическое разложение некоторых компонентов сырья.

Продукты пиролиза биомассы в основном включают воду, углистый остаток, масла (или смолы), а также газы. Характер изменений продуктов в

процессе пиролиза зависит от исходного материала и скорости, с которой он нагревается.

В зависимости от температурной среды и конечной температуры пиролиз можно разделить на низкотемпературный ( $< 450^{\circ}\text{C}$ ), когда скорость нагрева довольно медленная, и высокотемпературный ( $> 800^{\circ}\text{C}$ ), с быстрыми темпами нагрева. При промежуточных температурах и относительно высоких скоростях нагрева основным продуктом являются жидкие био-масла. Сравнительно недавнее открытие последних обозначило перспективу их коммерческих приложений. Тем не менее, большая часть технологий пиролиза применяется для производства древесного угля из биомассы, который затем используется в качестве восстановителя в металлургии, как активированный уголь в поглощении шлаков после химической обработки, а также в приготовлении пищи [12]. Теплотворная способность газов пиролиза сопоставима в основном с угольным газом или ископаемым углем и значительно ниже, чем у природного газа. Использование биомассы может быть существенно расширено во многих новых приложениях. Например, биомасса может быть использована как источник углерода в производстве стали.

Уголь, полученный при пиролизе биомассы, можно использовать не только в качестве топлива, но и для улучшения плодородия [14]. Древесный уголь создает условия для ввода углерода в почву. При этом значительно растет урожайность ряда сельскохозяйственных культур. Например, плодородная «терра Прета» (темная земля) - почва амазонских регионов насыщалась древесным углем [15]. В результате почвы имеют высокое плодородие, которое связано со стабильностью углерода в почве [15].

Основные потоки углерода, связанные с пиролизом биомассы, изображены на рисунке 1.1 [16]. Следует отметить, что использование энергии биомассы или продуктов ее пиролиза в качестве заменителя энергии из ископаемых видов топлива приводит к сокращению выбросов углекислого газа по сравнению с использованием ископаемого топлива.

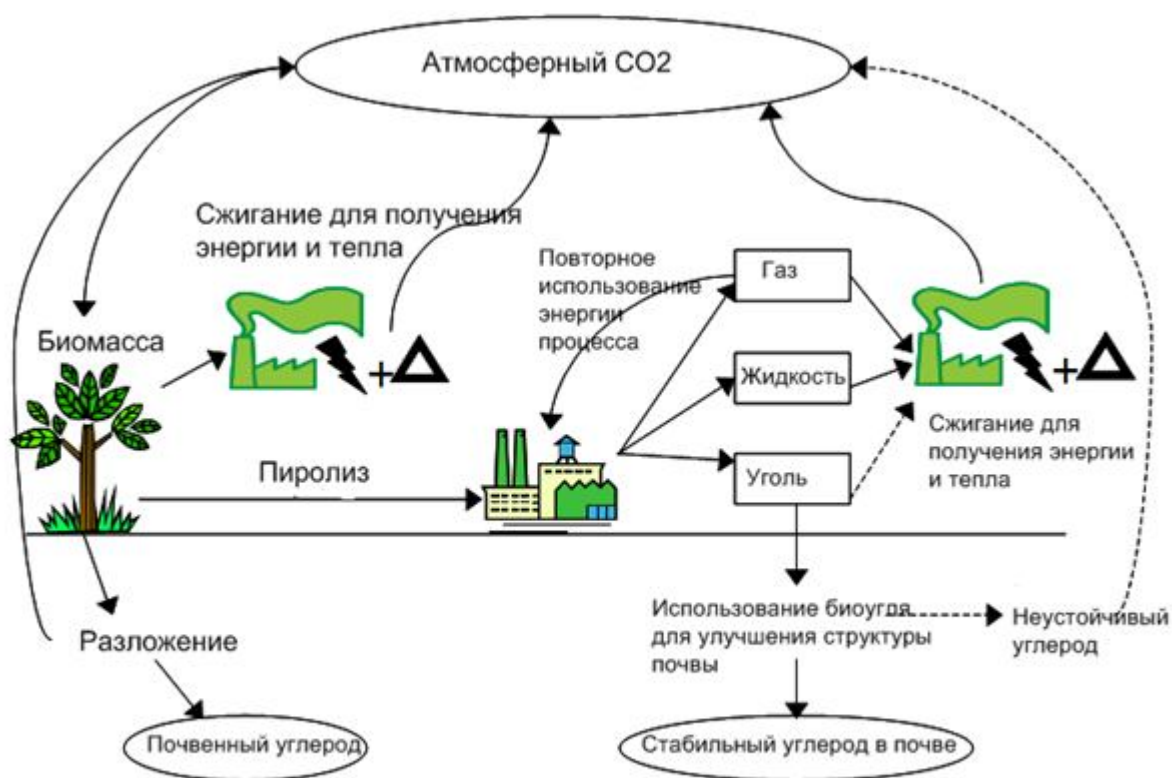


Рис. 1.1 Основные углеродные потоки, связанные с пиролизом биомассы [16]

## 1.2 Типы пиролиза

Процесс регулируемого термического разложения считается наиболее перспективным, поскольку он эффективен экономически для преобразования биомассы в топливо [10]. Среди четырех основных термохимических методов преобразования биомассы: пиролиз, сжижение, газификация и сжигание, пиролиз является самым перспективным. Твердую биомассу и отходы древесины, которые сложно утилизировать, можно относительно легко использовать для производства товарного топлива. Медленный и быстрый пиролиз (или флэш-пиролиз) отличаются друг от друга составом и количеством получаемого сырья. Возможные на практике варианты пиролиза приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Диапазон основных рабочих параметров для процесса пиролиза [17]

| <b>Пиролиз</b>   | <b>Скорости<br/>нагрева<br/>(° C / с)</b> | <b>Температура<br/>пиролиза<br/>(° C)</b> | <b>Размер<br/>частиц<br/>(мм)</b> | <b>Основная<br/>продукция</b>                         |
|------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Медленный        | <<1                                       | 400<br>600                                | 5 - 50                            | угистый<br>остаток<br>газ, нефть                      |
| Быстрый          | 10 - 200                                  | 500-650                                   | <1                                | 75% масла,<br>12%<br>угистого<br>остатка,<br>13% газа |
| Флеш-<br>пиролиз | 1000                                      | <650><br>650<br>1000                      | <0,2                              | биомасло<br>газ                                       |

### 1.2.1 Медленный пиролиз

Хотя пиролиз использовался в течение тысячелетий, процессы, происходящие при термическом разложении, не были точно описаны до начала 20-го века. Развитие полимерной науки и применение быстрых методов анализа и инструментов привело к важным выводам. Рисунок 1.2 представляет собой обобщение информации о пиролизе лигноцеллюлозных материалов [17].

Треугольная диаграмма показывает процессы, протекающие при традиционном медленном пиролизе лиственных пород, когда в реторту собираются жидкость и газы. Начиная с полностью твердого исходного материала лиственных пород при комнатной температуре, при достижении

250°C твердая масса составляет 88%, менее 10% жидкость, и только несколько процентов газа. Между 300°C и 350°C волна пиролиза обычно начинает двигаться через биомассу, и доля твердого материала быстро уменьшается до менее чем 60% от начальной массы, жидкости - растет от 20% до 30%, а газа - от 15 % до 25%.

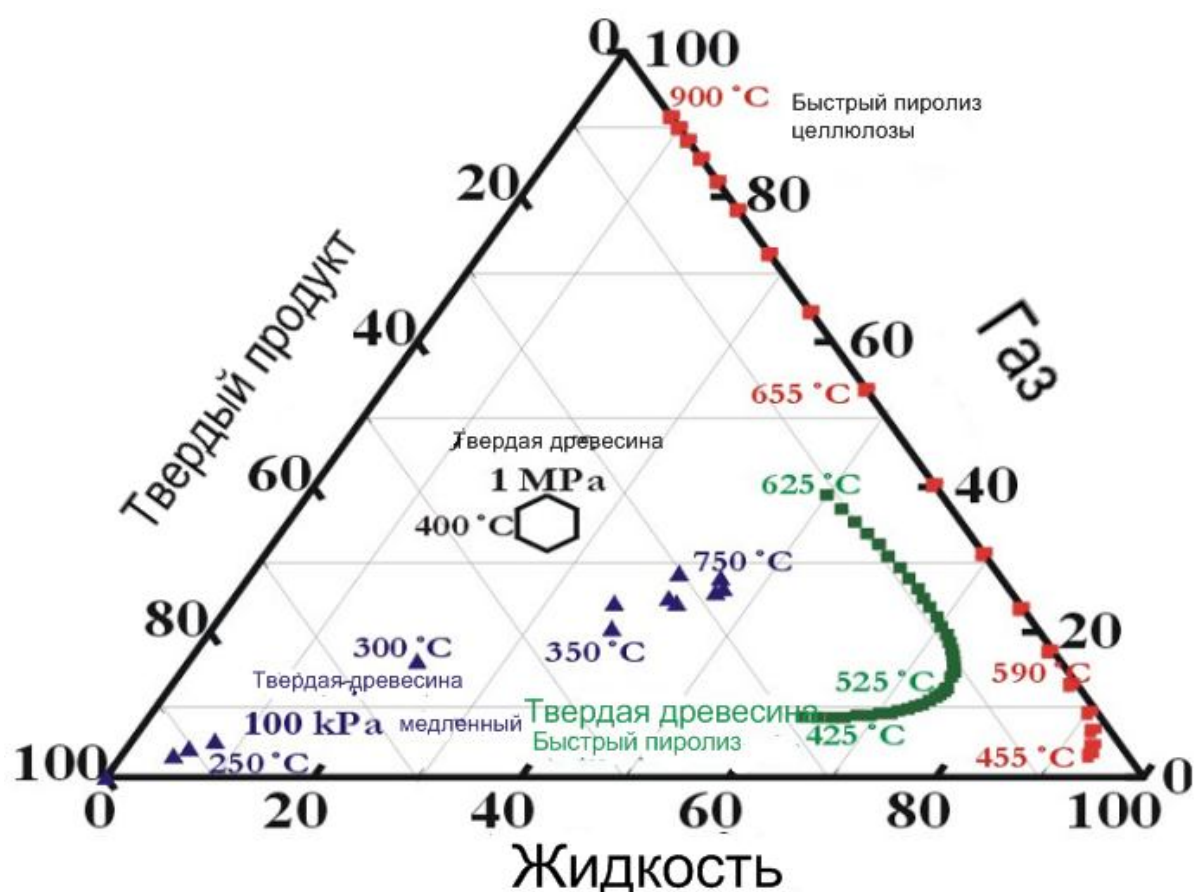


Рис. 1.2 Соотношение газообразных, жидких и твердых продуктов в зависимости от условий протекания пиролиза [17]

Твердый продукт процесса обугливания (углистый остаток) на данном этапе - не чистый углерод. Он содержит и кислород и водород. Дальнейшее нагревание до 750°C приводит к снижению массы твердого остатка, ее состав приближается к чистому углероду, выход газа увеличивается, а жидкости уменьшается. Как правило, пиролиз проводится в течение нескольких часов до максимальной температуры 400°C - 500°C. Выход газа из древесного угля составляет от 35% до 40% по весу. Центральный шестиугольник рис. 1.2

показывает теоретический выход твердых, жидких и газообразных продуктов (в основном метан и двуокись углерода) в условиях медленного пиролиза. До недавнего времени считалось, что максимальный (теоретический) выход был недостижим. Однако, исследованиями профессора Антала младшего в Гавайском университете [9] было показано, что если в реторте достигается высокое давление коксования (1,0 МПа при температуре около 400°C), будет достигаться и почти теоретический выход. Высокое давление ограничивает выход жидких продуктов пиролиза из образца биомассы.

### **1.2.2 Быстрый пиролиз**

Исследования быстрого пиролиза для производства био-масла начались лишь 25 лет назад [18]. Развитие аналитических методов дало возможность работать с очень небольшими размерами выборки и обеспечило равномерный нагрев по всей массе образца. Эти методы включали: термogravиметрический анализ на очень малых образцах, преобразование Фурье ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, газовой и жидкостной хроматографии, а также использование имитационных моделей [19, 20]. Скорость нагрева и удаление низкомолекулярных материалов в условиях быстрого пиролиза были также важны. При исследовании процессов с относительно небольшими частицами и их быстром нагреве можно было конвертировать большую часть биомассы не в древесный уголь и газы, а в реакционные жидкости. Это проиллюстрировано квадратными символами на рисунке 1.2. Здесь показаны высокие выходы жидкости около 525°C при пиролизе древесины. Более 75% от первоначальной массы сырья превращается в этих условиях в жидкость, которая содержит около 10% воды [21]. При 455°C выход жидких продуктов составляет более 90%. При повышении температуры до 900°C почти отсутствуют углистый остаток и жидкость, превращающиеся в газ. При быстром пиролизе этот сложный процесс с тщательно контролируруемыми параметрами приводит к высокому выходу жидкости. Существенными условиями процесса быстрого пиролиза

(например, для производства био-жидкостей) являются: 1) очень высокие потоки тепла (для интенсивной теплопередачи требуется мелко размельченная биомасса); 2) тщательно контролируемая температура (около 500°C в паровой фазе) и время пребывания паров пиролиза в реакторе менее 1с; 3) быстрое охлаждение паров пиролиза. Углефикация и выход газа рассматриваются как побочные продукты быстрого процесса пиролиза. Схема типичного процесса быстрого пиролиза изображена на рисунке 1.3. Рисунок иллюстрирует необходимые шаги для подготовки альтернативных реакторов и коррекции продуктов.

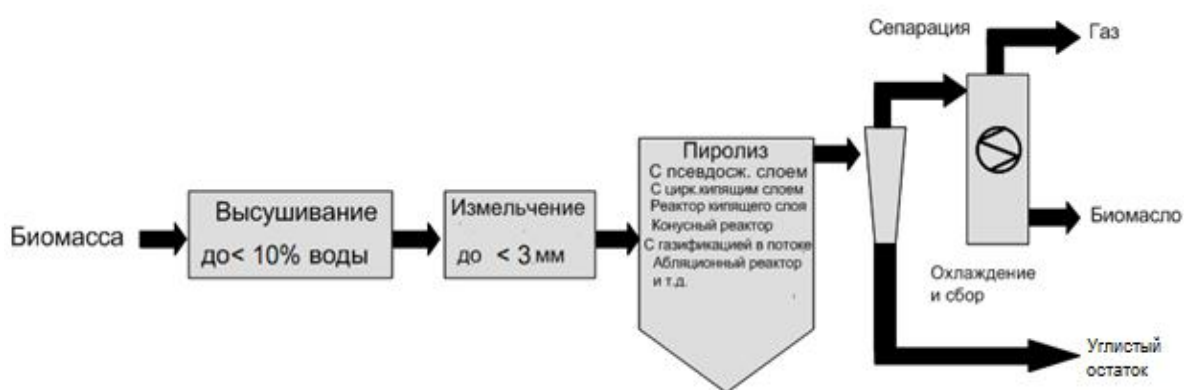


Рис. 1.3 Схема технологической схемы для быстрого пиролиза [21]

### 1.2.3 Флэш-пиролиз

Флэш-пиролиз, как правило, почти то же, что и быстрый пиролиз. Но процесс интенсификации пиролиза требует более высокой температуры реакции. Эта температура обычно выше 650°C [22, 23]. Флэш-пиролиз в настоящее время проводят в кипящем реакторе со стационарным слоем, что обеспечивает очень высокий уровень теплообмена между частицами. В противном случае флэш-пиролиз может быть использован для производства био-масла в качестве основного продукта [24]. Производство углистого остатка во время флэш-пиролиза отличается более высокой реакционной способностью и высокой пористостью материала по сравнению с характерными продуктами медленного пиролиза [23 , 25]. Тем не менее, полученная во время флэш-пиролиза жидкость не может напрямую

использоваться для современных дизельных двигателей, если продукт имеет высокую кислотность [26, 27].

### **1.3 Технологии производства топлива второго поколения**

Топливо из биомассы можно производить с помощью двух различных процессов: био-химической и термохимической конверсии. Многие определяющие факторы влияют на выбор конкретного способа и процесса конвертации, типа и количества сырья, их химических характеристик и формы, в которой энергия может быть получена после процесса преобразования [28, 29]. Первый путь в основном используется для первого поколения производства биотоплива, таких как био-этанола, второй путь - для второго поколения биотоплива. Лингво-целлюлозные материалы при этом могут использоваться как сырье вследствие сопротивления лигно-целлюлозных материалов химическому разложению микроорганизмами и ферментами [21, 28, 30].

С этой точки зрения, основной причиной получения второго поколения биотоплива из биомассы является отсутствие вариантов для использования в качестве пищевых продуктов. Технология пиролиза обеспечивает возможность получения топлива из растительной биомассы, которая не может использоваться непосредственно в производстве пищевых продуктов. Биомасса подходит только для производства биотоплива. Она, как правило, имеет низкую концентрацию белков, солей, кислот и минералов, и поэтому не может быть использована в качестве пищи [31]. Сельскохозяйственные отходы, сырье лесных плантаций и энергетических культур - разновидности биомассы, которые могут быть использованы для второго поколения биотоплива.

## 1.4 Продукты пиролиза и возможности их потенциального применения

### 1.4.1 Газообразные продукты

Газ пиролиза состоит из нескольких горючих газов:  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_6$ , гидрокарбонатов, следов  $\text{N}_2$  и сульфатов. Количество газа зависит от многих факторов, включая тип реактора, сырья и переработки остатка. Пиролизный газ с повышенным содержанием углеводородных компонентов (что приводит к высокой теплотворной способности) используется, как правило, как источник энергии [32 - 34], например, как показано на рисунке 1.4.

Авторами [34-37] было обнаружено, что количество газов, полученных в процессе пиролиза, является достаточным для поддержания процесса без дополнительных источников энергии. Как правило, такой газ имеет теплотворную способность около 13-15 МДж/м<sup>3</sup> (природный газ - 37 МДж/м<sup>3</sup>) [38-40].

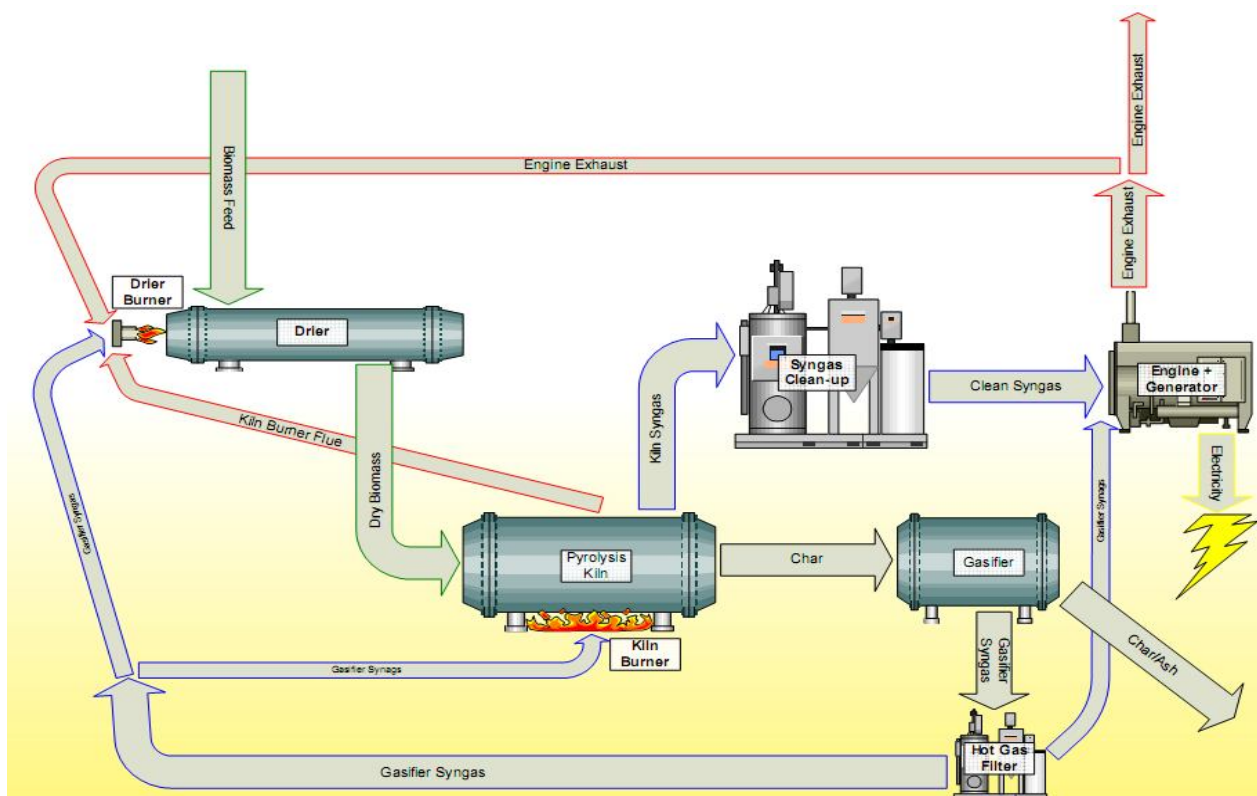


Рис. 1.4 Использование био-газа в течение пиролиза  
для запуска ДВС [34]

Большая часть очищенного пиролизного газа может использоваться как источник энергии в печах, в качестве топлива для промышленных паровых котлов, и все чаще в качестве газообразного топлива в двигателях внутреннего сгорания (ДВС) и газовых турбинах [38-40].

#### **1.4.2 Жидкие продукты пиролиза**

Если пары пиролиза охлаждаются быстро, получается темно-коричневая жидкость, называемая био-маслом [41].

Масло, полученное из биомассы, представляет собой сложную смесь из воды (как правило, 20-30% по весу в зависимости от исходного сырья), а также карбоксильных кислот, углеводов и др. [41]. Био-масло содержит различное количество органических кислот, и это вызывает коррозию материалов (например, стали и алюминия) [42]. Тем не менее, различные химические вещества, содержащиеся в био-масле, могут быть извлечены и использованы для химической и пищевой промышленности. По данным [18], химическое вещество, которое в настоящее время получается из биомассы, включает полифенолы (используются для производства смолы), кальций и магний, ацетаты, а также другие (используемые в пищевой промышленности). Соответственно, био-масло может иметь различные применения. По данным [42], био-масло может быть основным продуктом процесса пиролиза. Он может быть источником для второго поколения биотоплива [7, 43-46].

Для того, чтобы производить второе поколение биотоплива, био-масло должно быть модифицировано. В среднем био-масла обладают теплотворной способностью около 20 МДж/кг, по сравнению с бензином (44 МДж/кг) и дизельным топливом (42 МДж/кг) [47]. Тем не менее, Чжэн, Яник (2007) [41, 44] и другие авторы установили, что (полученное ими) био-масло без переработки может быть использовано как топливо для промышленных паровых котлов и печей. Оно транспортабельно и может храниться в больших количествах. Следовательно, нет необходимости использовать его

непосредственно после получения [32]. Энергия, полученная с использованием биотоплива, обычно называется «зеленой энергией». Оно может быть использовано как «чистое» топливо для производства электроэнергии и тепла от небольших стационарных дизельных двигателей, газовых турбин и котлов. Кроме них спектр химических веществ, которые могут быть извлечены или получены, содержит в том числе пищевые ароматические соединения, смолы агрохимикатов, минеральных удобрений, а также соединений, требующих использования средств контроля выбросов [48]. Данное приложение будет в центре внимания для био-масла демонстрационных и коммерческих проектов в течение ближайших нескольких лет [49].

#### **1.4.3 Твердые продукты**

Ококсованный остаток, содержащий золу, или другими словами, так называемую био-золу, является третьим продуктом пиролиза биомассы. Он имеет свойства во многом, аналогичные углю [45, 46, 50]. Био-уголь способствует образованию ароматических полициклических углеводородов (ПАУ) в течение пиролиза биомассы, особенно при низкой температуре [51], и имеет теплотворную способность 26 МДж/кг. Это свойство био-угля делает его таким же интересным продуктом для производства энергии. Авторами [18, 32, 52], установлено, что полученный при пиролизе уголь в энергетической перспективе может быть использован как добавка в исходное топливо или для его замены, а также в виде брикетов в развивающихся странах для местного топлива. Био-уголь может заменить нефть, и его можно обогатить до активного углерода [53, 54]. Активированный уголь может быть изготовлен практически из любых носителей углерода, но наиболее часто используемым сырьем являются древесина, каменный уголь и скорлупа кокосовых орехов. Одна из сфер промышленности крупных потребителей активированных углей – очистка воды, воздушные фильтры для

промышленного применения и извлечение золота из выщелоченных отходов горнодобывающей промышленности [53].

Известны еще несколько интересных потенциальных возможностей применения древесного угля [55-58]. Наиболее перспективным, но очень сложным является использование золы угля в качестве поглотителя  $\text{CO}_2$  для последующего его хранения в земле. Используя золу в качестве поглотителя углерода, возможно связать выбросы  $\text{CO}_2$  на земле. Уголь устойчив к биодegradации и останется неизменным в своей структуре в течение нескольких десятилетий. Из-за этого он не будет вступать в реакцию с воздухом и образовывать  $\text{CO}_2$ . Кроме улучшения свойств почвы он способен поддерживать высокий уровень органического вещества почвы и сохранять в своей структуре важные питательные вещества для растениеводства [55-58].

### **1.5 Древесная биомасса**

В настоящее время ряд авторов считает, что биомасса обеспечивает энергией около 10-14% потребителей в мире (рис. 1.5). Около 25% энергии биомассы приходится на промышленно развитые страны, а остальные 75% на развивающиеся [59].

Очевидно, что биоэнергетика не может полностью заменить ископаемые виды топлива. Тем не менее, ее использование может частично снизить выбросы  $\text{CO}_2$  и заменить нефть. Древесина является  $\text{CO}_2$ -нейтральным топливом, при условии, что деревья выращивают столько, сколько вырубает. Кроме того, для вырубki, трансформации и преобразования древесины в тепловую энергию требуется рабочая сила. Развитие лесной промышленности для энергетических целей способствует занятости местного населения и поддержанию социальной и экономической деятельности в сельских и лесных районах.

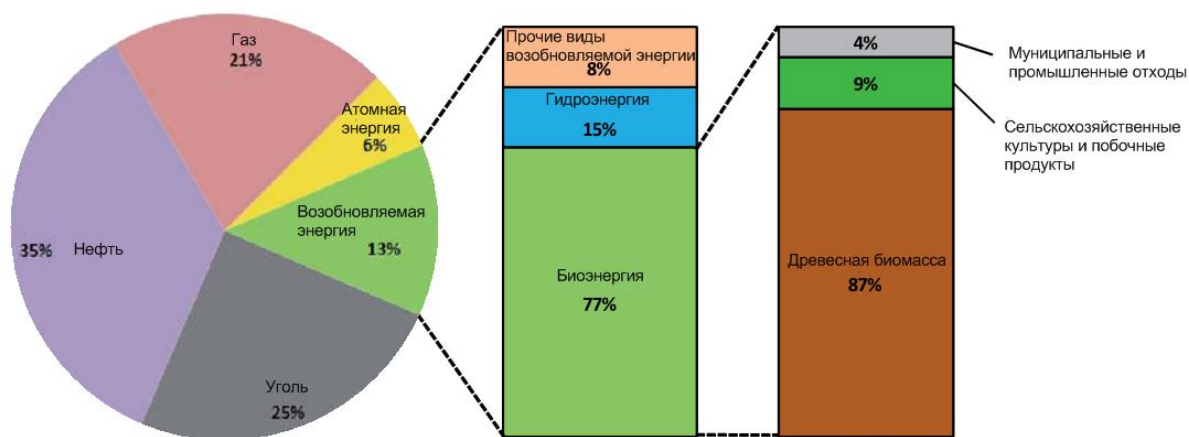


Рис. 1.5 Доля древесной биомассы в качестве  
первичного энергоресурса[5]

## 1.6 Химический состав древесной биомассы

Энергия солнечного света естественно преобразуется в растениях в процессе фотосинтеза для создания своеобразных источников энергии в виде сложных углеводов, водорода и кислорода, соединений, называемых сахарами и углеводами. Растения, выращенные для производства продуктов питания, содержат крахмал или сахар, а также структуры компонентов (например, стволы, стебли, листья). Первое поколение биотоплива получали из пищевой биомассы (сахар и крахмал), а второе поколение биотоплива получают путем переработки остаточных структурных биомасс из отходов пищевой промышленности [59].

Структурные компоненты биомассы состоят из основных химических структурных блоков древесины: целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. По этой причине непродуктивная доля биомассы, называется лигноцеллюлозной биомассой. Рисунок 1.7 показывает структуру лигноцеллюлозных биомасс. Древесные компоненты лигноцеллюлозных биомасс переплетаются в сложные композитные матрицы, которые создают различные структурные компоненты (например, ствол дерева, кукурузные стебли). Целлюлоза и гемицеллюлоза являются волокнами укрепления структуры биомассы [70]. Тип биомассы в основном зависит от суммы каждого из этих компонентов. Химическая связь структурных блоков биомассы изображена на рисунке 1.6 [61].

В целом, доля компонентов биомассы варьируется в зависимости от типов биомассы (таблица 1.2). Очевидно, что основным компонентом древесины является целлюлоза. Она занимает около 45% массы в твердых и мягких породах древесины.

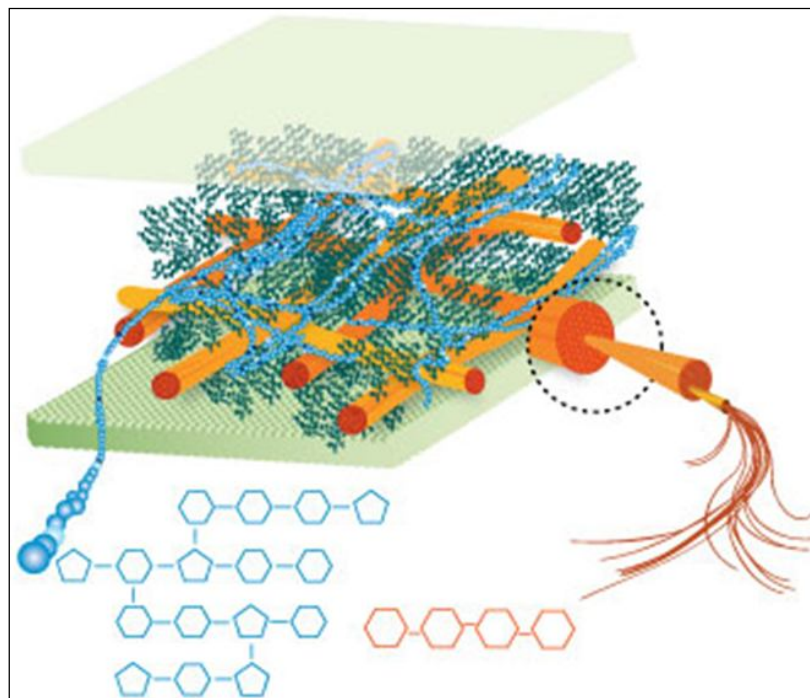


Рис 1.6 Схема молекулярной структуры биомассы, содержащей все основные компоненты древесины [61]

Таблица 1.2

Химический состав биомассы [62, 63]

|                                                                                                    | Целлюлоза<br>[% масс.] | Гемицеллюлоза<br>[% масс.] | Лигнин<br>[% масс.] | Зола<br>[% масс.] | Экстрактивные<br>вещества<br>[% масс.] |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------|-------------------|----------------------------------------|
| Древесина твердых пород                                                                            | 45,2                   | 31,3                       | 21,7                | 2,7               | 2,56                                   |
| Древесина мягких пород                                                                             | 45,8                   | 24,4                       | 28,0                | 1,7               | 2,70                                   |
| Сельскохозяйственные отходы                                                                        | 37,9                   | 24,5                       | 19,8                | 7,71              | 5,79                                   |
| Сельскохозяйственные культуры, используемые в качестве источника энергии (энергетические культуры) | 22 - 36                | 13 - 27                    | 11 - 25             | 2 - 11            | 9 - 20                                 |

Целлюлоза – это сильный, неразветвленный полимер глюкозы сахара, который содержится в растительной клеточной стенке. Эта длинная цепь молекулы, часто от 5000 до 15000 колец глюкозы, полимеризуется в одну молекулу целлюлозы. Так как целлюлоза состоит из регулярных, повторяющихся колец глюкозы, она представляется точной химической формулой:  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , где  $n$  – длина полимера целлюлозы. Рис. 1.7-1.8 показывают, что целлюлозные волокна встроены подобно тканым матам в биомассу и ее химическую структуру.

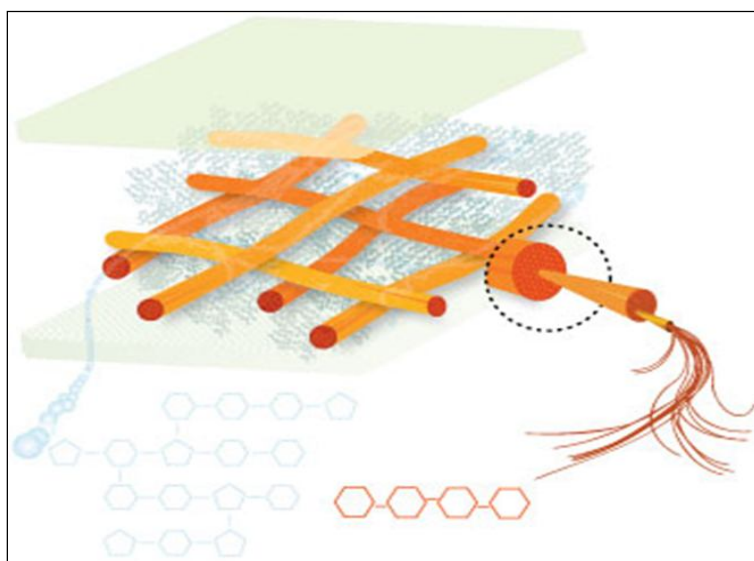


Рис.1.7 Выделенные структуры целлюлозы [61]

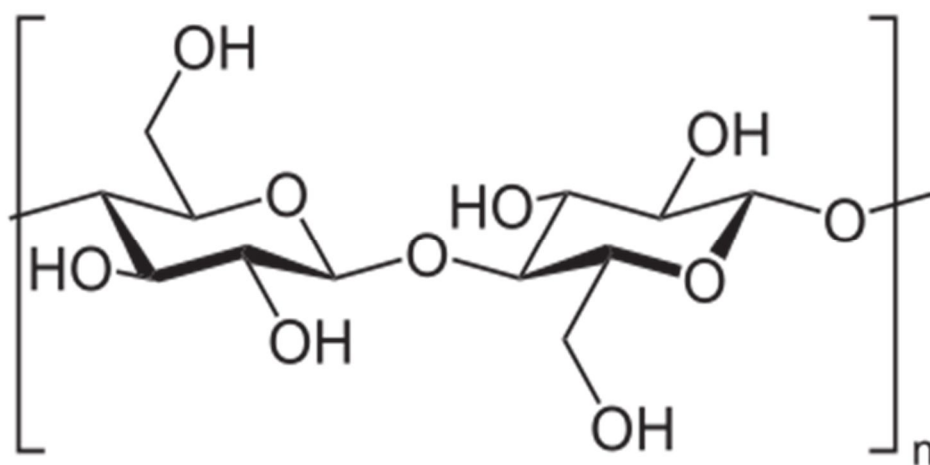


Рис.1.8 Химическая молекулярная структура целлюлозы [64]

Гемицеллюлоза также находится в стенках растительной клетки. Она состоит из сильно разветвленных полимеров структуры, таких как глюкоза и другие сахара, многие из которых содержат пять атомов углерода [65]. Выделенные структуры гемицеллюлозы и ее химический состав приведены на рис. 1.9 и 1.10. Гемицеллюлоза обладает более низким молекулярным весом, чем целлюлоза. Она состоит только из 500-3000 единиц сахара, и, следовательно, имеет более короткую цепь, чем целлюлоза. Суррогатной молекулой для гемицеллюлозы является  $C_4H_{5.9}O_{3.3}$ , эта формула была предложена Pine CS [66].

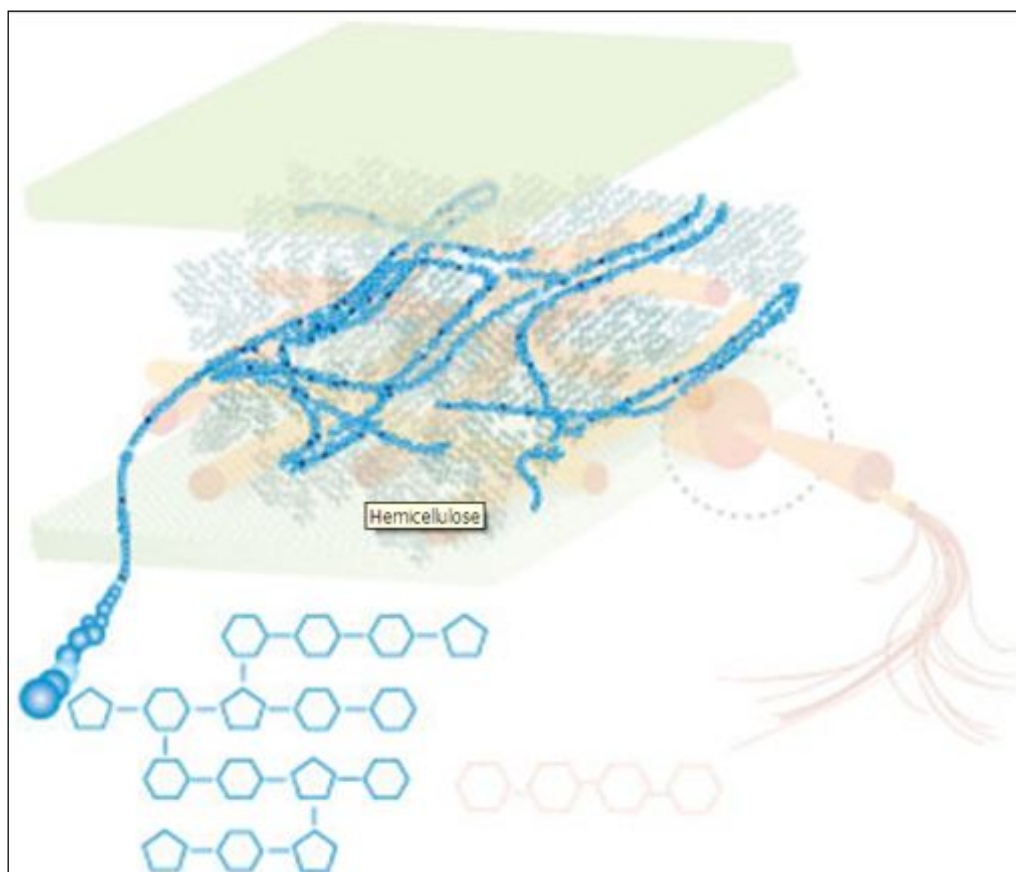


Рис. 1.9 Выделенные структуры гемицеллюлозы [61]

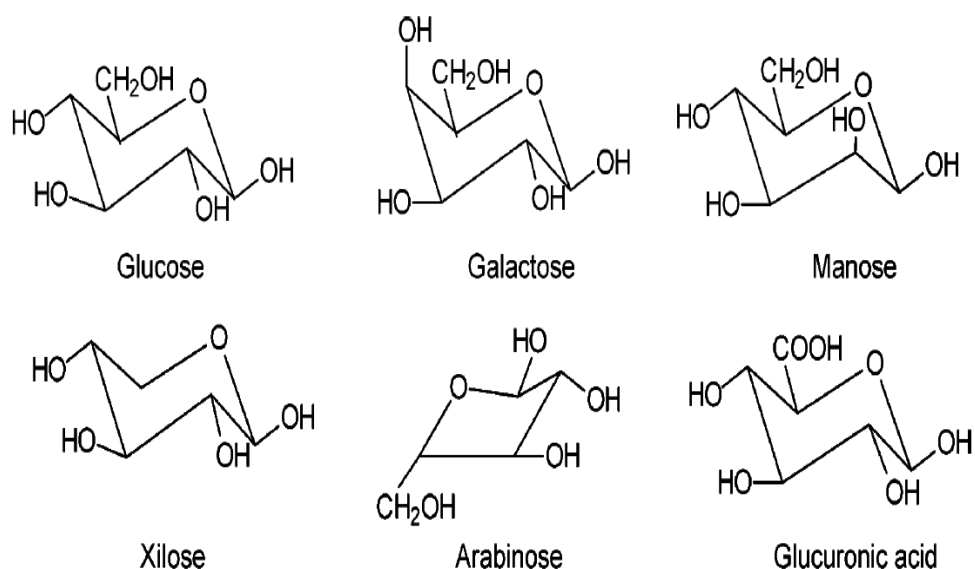


Рис.1.10 Основной компонент гемицеллюлозы [17]

Лигнин занимает пространство клеточной стенки растений, заполняя объем вокруг ветвей и цепи гемицеллюлозы и целлюлозы. Это показано на рис. 1.11 и 1.12. Он ковалентно связан с гемицеллюлозой, в результате чего составляет лигноцеллюлозную матрицу, а следовательно, и всю итоговую структуру растения. Лигнин может быть представлен в виде комбинации двух химических групп:  $C_9$  – группы и  $OCH_3$ , метокси (MeO) группы. Молекулярная формула для лигнина записывается в виде:

$$\text{Lignin} : C_9H_{10}O_2(OCH_3)_r,$$

где  $r$  представляет собой отношение метокси группы и фенилпропаноидной группы. Это соотношение зависит от исходного сырья. Значения  $r$  приведены в таблице 1.3 [61].

Таблица 1.3

Соотношение метоксильной и фенилпропаноидной групп в зависимости от сырья [67]

| Сырье              | $r = \text{MeO} : C_9$ |
|--------------------|------------------------|
| Хвойных пород      | 0,94                   |
| Бумажная продукция | 0,94                   |

|                             |      |
|-----------------------------|------|
| Травы и лиственных растений | 1,18 |
| Лиственных пород            | 1,40 |

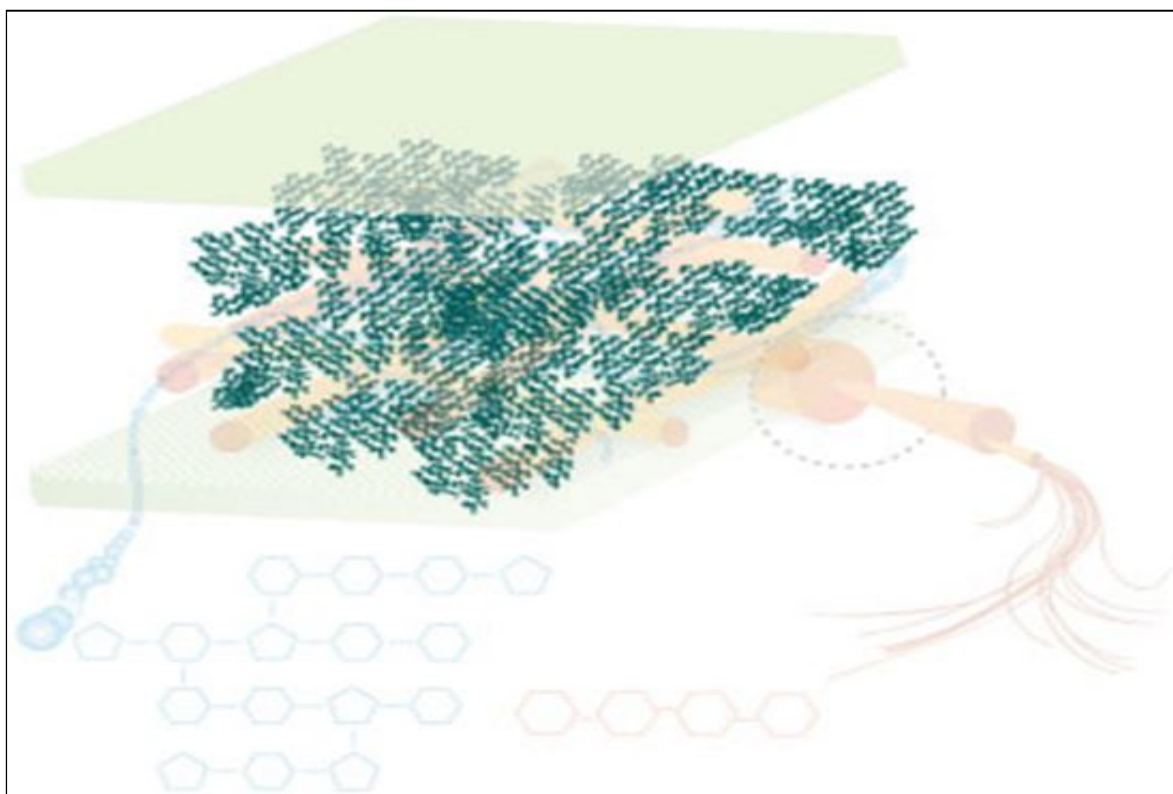


Рис. 1.11 Выделенные структуры лигнина [61]

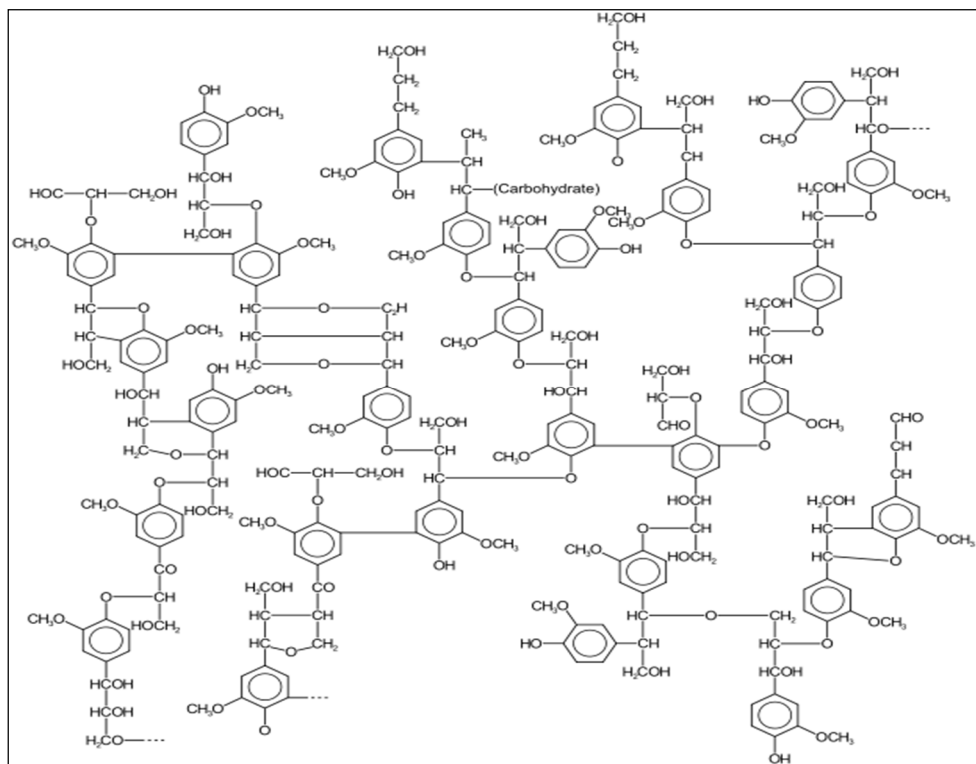


Рис.1.12 Возможные молекулярные структуры лигнина [68]

## **1.7 Потенциал энергии биомассы**

Для того, чтобы установить энергетический запас биомассы, в первую очередь необходимо определить энергетическую ценность каждого вида биомассы. Теплотворная способность часто используется как показатель энергии, которая содержится в биомассе. Значение теплотворной способности определяется соотношением компонентов (в частности, содержанием углерода) в биомассе.

Биомасса состоит в основном из углерода, водорода и кислорода, и при полном сжигании остаются вода и углекислый газ. Полученная вода и водяной пар содержат много скрытой теплоты, которая выделяется при конденсации. Почти у всех видов лигно-целлюлозного сырья биомассы теплотворная способность находится в пределах 15-19 МДж/кг, а ее значение для большинства древесных материалов составляют 15-17 МДж/кг.

## **1.8 Основные продукты биомассы**

Из биомассы выделяют целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин. Каждый из этих компонентов пиролизуется с разной скоростью и разным способом [70]. Для лучшего понимания процесса пиролиза необходимо изучить индивидуальное поведение этих компонентов биомассы. В 2009 году Ванг и соавторы [70] экспериментально исследовали термическое разложение двух разновидностей биомасс с различным содержанием лигнина. Два типа образцов древесины – маньчжурский ясень (MA MWL), монгольская сосна обыкновенная (MSP MWL) – лиственных пород и мягких пород древесины соответственно, были исследованы при одинаковых условиях пиролиза. Результаты приведены на рис. 1.13. Можно выделить широкий диапазон температур (100-800°C), соответствующий полной деструкции образцов биомассы. На основе исследований установлено, что характеристики деструкции обоих образцов биомассы (MA и MSP) отличаются друг от друга при повышенных температурах. Различия в структуре присущи химической

природе лигнина из разных пород деревьев, что проявляется при термическом разложении.

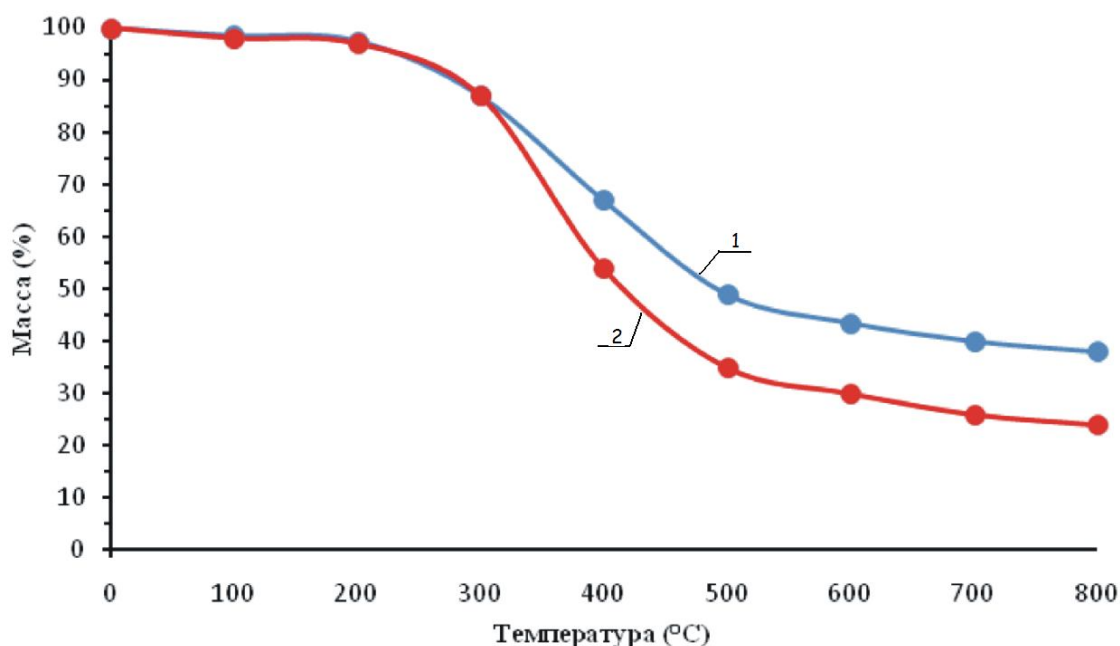


Рис. 1.13 Тепловые кривые деградации лиственных и хвойных пород древесины в процессе пиролиза [70]: 1- ясень, 2- сосна.

В целом, процесс термического разложения древесной биомассы можно условно разделить [70] на четыре основных этапа следующим образом. Первый этап обычно начинается при 100 °C. При этом происходит снижение веса образца биомассы, в основном за счет испарения влаги, содержащейся в древесине. Затем потеря веса происходит за счет термического разложения гемицеллюлозы, как правило, при температуре 150 -260°C, в зависимости от типа биомассы. Основное разложение биомассы, однако, происходит на третьем этапе в диапазоне температур от 300 - 600°C, когда разлагаются целлюлоза и лигнин. Термическое разложение целлюлозы обычно происходит при 250-380°C, а разложение лигнина идет в более широком температурном диапазоне 280 - 650 °C [11, 17, 71].

Из анализа рис. 1.13 можно сделать вывод, что биомасса с более высоким содержанием лигнина более устойчива к термическому разложению, чем биомасса с высоким содержанием целлюлозы и геми-

целлюлозы, а также лигнина. Из биомассы с высоким содержанием лигнина получают больше конечной продукции в виде углистого остатка, чем из биомассы с более низким содержанием лигнина при тех же условиях пиролиза. Этот вывод согласуется с результатами других исследований по пиролизу биомассы [7, 72]. Тем не менее, фракция лигнина в биомассе не единственный фактор, который определяет формирование продуктов пиролиза. Условия самого процесса пиролиза играют важную роль. В зависимости от породы древесины и условий пиролиза можно достичь максимального выхода каждого из продуктов этого конверсионного процесса.

### **1.9 Основные результаты экспериментальных исследований пиролиза биомассы**

За последние два десятилетия многие исследователи изучали пиролиз биомассы [73-130]. Биомассы различных видов, начиная от древесных, сельскохозяйственных отходов, травяных разновидностей, были подвергнуты различным условиям пиролиза для получения углефицированных, жидких и газообразных продуктов. Результаты различных исследований пиролиза биомассы, связанные с определением химического состава и некоторых свойств продуктов пиролиза, были систематизированы с учетом применяемых условий пиролиза и сведены в таблицу 1.4.

Vajus [73] исследовал пиролиз древесных опилок бука с помощью пакетного реактора в различных условиях изменения температуры. Результаты показали, что продукты пиролиза древесины можно разделить на три группы: 25,1% масс газа, 44,3% масс жидкостей и 30,6% твердых остатков. Основной состав жидких продуктов: уксусная кислота, муравьиная фурфурола acidand. Основной фракцией продуктов пиролиза газа являются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ . Результаты экспериментов показывают, что состав продуктов пиролиза сильно зависит от условий нагрева [73].

Лази и др. [74] исследовали пиролиз сельскохозяйственных остатков и щепы в радиационной печи при различной радиационной интенсивности при температуре в пределах от 650 до 1000К. Значения доли каждого продукта изменялись с температурой. Если температура увеличивалась, доля твердого остатка первоначально уменьшалась. Затем при высоких температурах имела место тенденций роста выхода углефицированной составляющей вплоть до достижения постоянного значения. Газовая фракция, главным образом, включала CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и небольшое количество H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Из древесины были получены газы промежуточной ценности, тогда как из соломы выходили продукты самой высокой ценности.

Авторы [75] изучали теплопередачу в слое биомассы в условиях медленного пиролиза совместно с процессом изменения толщины слоя биомассы. Установлено, что эндотермический процесс обезвоживания имеет место при температуре в слое биомассы от 200 до 300°C. При температурах в пределах от 300 - 400°C, слой биомассы быстро сжимается вследствие формирования смолы из целлюлозы до объема одной трети от биомассы начального объема.

Георге и др. [76] исследовали пиролиз вишневых опилок. Эксперименты проводились для температуры от 450°C до 800°C. Установлено, что количество летучего вещества в продуктах было самым высоким при 450°C. При увеличении температуры количество углерода твердых продуктов увеличилось. Темп нагрева сильно влиял на распределение продуктов. Быстрое нагревание приводило к повышению доли твердого остатка.

Авторы [77, 78] изучили влияние условий пиролиза на структуру и свойства продуктов газификации биомассы *pinus radiata*, эвкалипт *maculata* и выжимки из них. Чтобы определить эффект влияния режимов нагрева на структуру конечного продукта, проведены электронный анализ, растровая электронная микроскопия (РЭМ), цифровая киносъемка и анализ площади удельной поверхности. По результатам эксперимента было установлено, что

условия пиролиза в значительной мере влияют на морфологию углефицированного остатка, полученного из биомассы. Выявлено, что изменение давления при пиролизе приводит к изменению размера и формы частиц твердого продукта, при этом более высокая скорость нагрева вызывает пластическую деформацию частиц, что приводит к образованию более гладкой поверхности и более объемных поровых полостей. Повышение при пиролизе скорости нагревания и уменьшение давления приводит к повышению реакционных способностей углефицированного остатка.

Герреро и др. [79] изучали характеристики твердого остатка, полученного пиролизом эвкалипта при различных температурных интервалах и скорости нагрева, а также исследовали влияние морфологических изменений на общие способности реагирования к воздействию кислорода. Пиролиз проводился при низкой скорости нагрева в реакторе с неподвижным слоем катализатора.

Таблица 1.4

Сводная таблица результатов различных исследований пиролиза биомассы

| Тип образца<br>(биомасса) | Типы<br>пиролиза | Реактор                           | Продукты пиролиза (%от<br>массы) |        |                  | Авторы                   |
|---------------------------|------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--------|------------------|--------------------------|
|                           |                  |                                   | Твердые                          | Жидкие | Газообразн<br>ые |                          |
| Сунаркардункулус          | медлен-<br>ный   | Реактор с<br>неподвижным<br>слоем | 18,8                             | 43,7   | 37,5             | Encinar et al.<br>[83]   |
| Рисовая шелуха            | медлен-<br>ный   | Реактор с<br>неподвижным<br>слоем | 40                               | 23     | 35               | Natarajan et al.<br>[84] |
| Рисовая солома            | Быстрый          | Плазменный                        | 33,5                             | 0      | 66,5             | Tu et al. [85]           |
| Хлопковые отходы          | медлен-          | шихтовый                          | 22                               | 28     | 50               | Aquino et al.            |

|                                                    |           |                             |      |       |       |                        |
|----------------------------------------------------|-----------|-----------------------------|------|-------|-------|------------------------|
|                                                    | ный       |                             |      |       |       | [86]                   |
| Стебель кукурузы                                   | быстрый   | Проволочный реактор         | 20   | 8     | 60    | Zabaniotou et al. [88] |
| Пальмовое масло                                    | медленный | Реактор с неподвижным слоем | 10   | 20    | 64,5  | Yang, H. et. al. [90]  |
| Подсолнечник                                       | медленный | Проволочный реактор         | 30   | 10    | 45    | Zabaniotou et al. [91] |
| Switchgrass( <i>Panicum virgatum</i> )             | быстрый   | PY-GC/MS                    | 10   | 70    | 20    | Boateng et al. [92]    |
| Люцерна синяя, Reed canarygrass, Eastern gamagrass | быстрый   | PY-GC/MS                    | 5-10 | 65-80 | -     | Boateng et al. [93]    |
| Жмых Jatropha                                      | медленный | Реактор с неподвижным слоем | 28,6 | 43    | 17,6  | Raja et al. [94]       |
| Семя граната                                       | медленный | Реактор с неподвижным слоем | 27,8 | 52    | 20    | Ucar and Karagoz [95]  |
| Рапс                                               | медленный | Реактор Хайнце              | ~23  | 46    | ~17   | Sensoz et al. [96]     |
| Выжимки сахарного тростника                        | медленный | Реактор с неподвижным слоем | 22,8 | 59,5  | 17,82 | Asadullah et al. [97]  |
| Рисовая шелуха                                     | быстрый   | Реактор с неподвижным слоем | ~30  | ~40   | ND    | Tsai et al. [99]       |

Следует особо отметить, что, несмотря на повышенное внимание к технологиям термической конверсии древесной биомассы в последние десятилетия, отсутствуют математические модели и результаты их использования для описания процессов медленного или быстрого пиролиза древесной биомассы даже в малых диапазонах изменения основных технологических параметров. Такое состояние теории рассматриваемых процессов, скорее всего, обусловлено в первую очередь отсутствием экспериментальных данных, достаточных для построения математических моделей пиролиза и их последующего использования для прогностического моделирования результатов реализации технологических циклов термической конверсии древесной биомассы (в первую очередь в биоэнергетике).

На основании анализа и обобщения полученных ранее результатов по закономерностям регулируемого термического разложения древесной биомассы можно сделать следующие выводы.

1. Установлено, что для группы конкретных исследованных материалов состав продуктов пиролиза зависит от условий нагрева (температуры и скорости ее роста) в инертной атмосфере.
2. Быстрый нагрев приводит к повышению доли твердого остатка в продуктах пиролиза.
3. Основные экспериментальные данные по зависимости доли твердых, жидких и газообразных продуктов пиролиза от температуры и темпа нагрева получены для отходов сельскохозяйственного производства (ячмень, рис, пшеница, солома, стебель кукурузы, семя граната, хлопковые отходы, выжимки сахарного тростника и др.).
4. Не опубликовано результатов обобщений экспериментальных данных, которые бы позволили сделать обоснованное заключение о подобии (или сходстве) механизмов термического разложения различных видов древесной биомассы и, соответственно,

зависимостей состава продуктов пиролиза от температуры и скорости ее изменения.

5. Не установлена связь выхода продуктов пиролиза со структурой или параметрами древесной биомассы, характеризующими ее состав или структуру.
6. Отсутствуют результаты теоретических исследований процессов как медленного, так и быстрого пиролиза древесной биомассы в условиях инертной атмосферы.
7. Не установлены оптимальные технологические параметры реализации конкретных технологий (толщина слоя измельченной древесины, температура, скорость нагрева, длительность выдержки, тепловые потоки в зону пиролиза, условия отвода продуктов и др.).

## **Глава 2**

### **Методика проведения экспериментальных исследований и обработки результатов**

#### **2.1 Планирование экспериментальных исследований**

Целью исследований является установление основных закономерностей процесса регулируемого термического разложения древесной биомассы в условиях, соответствующих реально возможным режимам ее термической конверсии.

Полное соответствие может быть обеспечено только на модельных установках при соблюдении условий подобия [131]. Проведение экспериментов, необходимых для получения достоверных результатов и полностью воспроизводящих реальные условия промышленных реакторов для термической конверсии достаточно больших (десятки и сотни килограммов) масс сырья, практически невозможно из-за неоднородности температурных полей в больших по размерам образцах даже диспергированной до достаточно мелких фракций древесины. Перепад температур в десятки градусов по толщине образца приведет к большим погрешностям в измерении основных характеристик исследуемого процесса пиролиза древесины. Регистрация распределения температур по образцу в условиях нестационарного теплового режима также нецелесообразна в связи с неопределенностью оценки результатов экспериментов в этом случае. Но проведение экспериментальных исследований на модельных установках малых размеров с полным воспроизведением условий нагрева по абсолютному значению температуры и темпу ее роста возможно.

Планирование экспериментальных исследований лучше всего начинать в соответствии с рекомендациями [131] с выделения круга размерных параметров (факторов), определяющих изучаемый процесс. Если эти параметры в экспериментах на модельных реакторах соответствуют значениям в реальных технологиях, то результаты опытов в соответствии с

основными положениями [131] будут носить обобщающий характер. Если же, как в экспериментах с древесной биомассой, одной из основных задач исследования является установление закономерностей физико-химических превращений при конверсии исходного сырья в твердые, жидкие и газообразные продукты, а также выделение системы определяющих параметров, то традиционная процедура [131] формирования базы (системы безразмерных величин, определяющих все остальные характеристики) становится очень трудоемкой, зачастую нецелесообразной, а в отдельных случаях и нереальной.

Разделение экспериментов [131] на непосредственное моделирование и изучение явления (или процесса) в условиях, воспроизводящих основные параметры, достаточно условно, но необходимо при разработке планов эксперимента. В некоторой степени это обусловлено тем, что достаточно часто интегральные характеристики (например, доля жидких продуктов пиролиза при достигнутой температуре образца биомассы) не отражают всего многообразия физико-химических процессов, протекающих в период времени, предшествующий анализу конечного продукта пиролиза в образце и в реакторе.

Как уже было отмечено выше, целью диссертационного исследования является установление основных закономерностей регулируемого термического разложения нескольких видов древесной биомассы при нагреве до достаточно высоких температур. При этом целесообразным является выделение в результате исследований соответствующих каждому материалу систем параметров, определяющих выход конечных продуктов (например, температур максимального выхода определенных продуктов, диапазонов температур полной конверсии, темпов нагрева и др.). Решение этой задачи возможно при реализации традиционного многофакторного эксперимента с воспроизведением основных условий протекания исследуемого процесса на практике, другими словами, основных параметров процесса термического разложения биомассы.

Составление плана экспериментальных исследований в соответствии с известными положениями теории планирования эксперимента [131] создает условия для повышения достоверности результатов измерений и сокращения во многих случаях объема экспериментальных исследований или стендовых (полупромышленных) испытаний. Но применение современных методов планирования экспериментальных исследований (например, составление факторных планов) предполагает обязательное наличие определенного минимума сведений о связях между исследуемыми факторами. Анализ литературы по рассматриваемой проблеме показал, что пока нет достоверных сведений о характере зависимостей между основными факторами планируемого эксперимента. Можно только предположить, что на выход конечных продуктов определенного состояния влияют температура, темп нагрева сырья, вид древесной биомассы. Но факторный план гарантирует получение в результате минимального количества опытов достоверных значений коэффициентов в уравнениях регрессии [131] только при известном до начала экспериментов порядке регрессивного уравнения. Более того проведение экспериментов с использованием факторных планов возможно только при определенных и достаточно конкретных теоретических представлениях об изучаемом процессе [131].

Если же характер зависимостей между основными исследуемыми факторами заранее не известен, то использование обычного [131] факторного плана может привести к ошибочным результатам. Так, например, применительно к исследованным процессам регулируемого термического разложения древесины возможно наличие локальных экспериментов для получения зависимостей доли жидких или газообразных продуктов от температуры. Поэтому, например, использование моделей первого порядка при составлении планов эксперимента будет необоснованным, исходя из физических представлений о возможных вариантах развития процесса термической конверсии древесной биомассы. Соответственно, наиболее обстоятельным будет использование при составлении планов эксперимента

классической многофакторной схемы последовательного проведения опытов в выбранном пространстве факторов. Но при этом целесообразно в соответствии с общей теорией планирования эксперимента [181] проводить опыты не по последовательному, а по случайному плану, при реализации которого значения независимых факторов варьируется рандомизировано (случайным образом) с целью исключения влияния внешних неконтролируемых факторов на результаты эксперимента.

На основании проведенного анализа литературы по медленному пиролизу древесной биомассы можно сделать вывод о целесообразности проведения необходимых для решения задач диссертации экспериментальных исследований по классическому рандомизированному плану.

При планировании опытов ставились следующие задачи:

- создание условий для оценки случайных погрешностей измерений;
- обеспечение минимальных величин систематических ошибок и исключения грубых ошибок;
- сохранение стабильности свойств образцов исследовавшихся разновидностей древесной биомассы во всей серии экспериментов;
- обеспечение минимальных отклонений параметров, характеризующих условия экспериментов (влажность, давление и температура воздуха в лаборатории);
- обеспечение адекватности воспроизводства размеров и конфигураций образцов от опыта к опыту.

По результатам анализа литературы (глава I) можно сделать обоснованный вывод, что основной характеристикой процессов регулируемого термического разложения древесной биомассы является состав продуктов ее термической конверсии. Поэтому функцией цели в планируемых экспериментах был выбран состав конечных (к определенному

моменту времени, соответствующему достижению фиксированной температуры) продуктов (твердых, жидких и газообразных). Основными варьируемыми факторами, определяющими этот состав, выбраны температура образца в конце единичного эксперимента, темп нагрева, вид биомассы, интервал изменения температуры. Выбор диапазона изменения температур осуществлялся методом последовательных приближений при достижении условий полной конверсии. Значения темпа нагрева выбирались исходя из реальных возможностей установок для промышленной термической конверсии древесной биомассы. Интервалы изменения температур выбирались исходя из условий, обеспечивающих максимальную достоверность результатов эксперимента. При исследованиях использовались основные разновидности древесной биомассы, перспективной для использования в Таиланде. Также при выборе вида древесины ставилась цель получения максимально возможного диапазона изменения ее структуры как исходного сырья для выводов о влиянии индивидуальных свойств биомассы на выход конечного продукта.

При проведении экспериментов поддерживалась постоянная начальная температура образцов. Все эксперименты проводились в закрытых отапливаемых помещениях при температуре воздуха 293-295K.

Для регистрации температур образца использовались термодпары с диаметром спая 0,2мм. В предварительных экспериментах было установлено, что несмотря на высокие требования к стабильности условий проведения единичного эксперимента по всем значимым факторам, некоторое рассеяние экспериментальных данных имело место. По этой причине число опытов при фиксированных факторах выбиралось не менее трех (в некоторых диапазонах изменения температур и видов биомассы не менее пяти).

## **2.2 Описание исследовавшихся разновидностей древесной биомассы**

### **2.2.1 Эвкалипт камальдульский (*Eucalyptus camaldulensis*)**

*Eucalyptus camaldulensis* является видом, который потенциально очень перспективен для использования как биомасса. Известно немногим более 700 разновидностей эвкалипта. Наиболее широко известны эвкалипты, родиной которых являются Штат Виктория, Австралия. Эвкалипт достаточно экзотическое растение, способен быстро расти и толерантен к жестким условиям окружающей среды, он легко адаптируется к выращиванию до больших размеров, к засухе, пожарам, хорошо сопротивляется влиянию насекомых-вредителей, терпимен к кислотности почвы и низкому плодородию.

*Eucalyptus camaldulensis* является быстро растущим деревом. Его высота достигает 40м в высоту, а диаметр ствола ~ 1м. Крона, как правило, очень скудна. Кора представляет собой различной формы округлые чешуйки, образующие серебристо-серый и красно-коричневый ствол, как показано на рисунке 2.1.

У эвкалиптовой древесины очень много преимущественных свойств, таких как высокая плотность, пригодная для производства топлива и древесного угля, целлюлозы и бумаги, пиломатериалов. Эвкалипт принято считать твердым деревом. Традиционно его прочная древесина использовалась в строительстве и для создания интерьеров, деревянных роликов, коротких волокон целлюлозы, бумаги, фанеры и агломерата досок. Также эвкалипт высаживают в тени и используют для получения из него высококачественного меда. В 1965 году *Eucalyptus camaldulensis* был привезен в Таиланд для восстановления лесов, а также использовался для уменьшения эрозии почвы и сокращения деградированных земель. В Таиланде камальдульская порода является самой популярной для агролесомелиорации (фермы деревьев). В глобальном масштабе, эвкалипт является самым ценным и широко распространенным из пород деревьев с твердой древесиной в мире (18 млн. га в 90 странах) [101]. Он выращивается

широкомасштабно на плантациях экзотических видов в тропических и субтропических регионах, особенно в тропических странах. В этих регионах очень быстрого роста эвкалипта периоды достижения больших размеров являются максимально короткими (5 лет) с урожайностью до 70 м<sup>3</sup> с гектара в год.



Рис 2.1 Эвкалиптовое дерево

### 2.2.2 Акация (*Acacia mangium* Willd)

*Acacia mangium* Willd является одним из видов цветущих деревьев семейства бобовых, родом из северного Квинсленда в Австралии, Папуа-Новая Гвинея, Ириан-Джая и Молуккских островов в Индонезии [102, 103]. Ее используют для управления окружающей средой и для получения древесины. Этот вид акации произрастал во влажных тропиках [104]. С тех пор как она была привезена в Сабах (Малайзия) как экзотическое растение, в 1966 году *Acacia mangium* Willd стала одним из четырех наиболее распространенных видов деревьев, растущих по всей Азии. *Acacia mangium* Willd была привезена в Таиланд в 1980 году и является одним из крупнейших быстро растущих видов, используемых в программах лесонасаждений по всему Таиланду и Азиатско-Тихоокеанскому региону. Из-за быстрого роста и терпимости к очень бедным почвам *Acacia mangium* Willd играет все более

важную роль в попытках сохранения коммерческой поставки продукции из дерева, при этом снижая нагрузку на природные экосистемы леса.

Помимо создания лесов для отраслей промышленности, лесопосадка *Acacia mangium* Willd также играет роль в обеспечении экологических задач, таких как связывание углерода, учитывая высокие темпы роста этого вида. *Acacia mangium* Willd является быстрорастущим, средних размеров, вечнозеленым деревом с филлодиями, которые служат листьями [105]. Деревья достигают 30 м в высоту и 60 см в диаметре [106]. Ствол, как правило, прямой и увенчанный симметричной кроной с относительно легкими ветками, нижняя часть ствола часто рифленая, с красновато-коричневой и слегка бороздчатой кроной, как показано на рисунке 2.2.

*Acacia mangium* Willd высаживается в первую очередь для реабилитации. Ее быстрый рост и густая тень сделали акацию эффективным инструментом в восстановлении покровов травы Императа и уменьшении пожароопасности [107]. Ее способность хорошо расти на неплодородных почвах, с особенно низким содержанием фосфора, сделала ее любимым деревом для восстановления почв в области шахтных выработок и эродированных участков. *Acacia mangium* Willd – также источник широкоиспользуемой древесины. Плотность ее древесины лежит в пределах от 420-600 кг/м<sup>3</sup> [106]. Из-за легкости сверления и точения древесина является популярной для изготовления мебели, сельскохозяйственного инвентаря, ящиков, древесно-стружечных плит, щепы, фанеры, шпона, а также подходит для изготовления брикетов древесного угля и активированного угля, так как имеет высокую теплотворную способность. Опилки акации *mangium* обеспечивают хорошее качество подложки для грибов шиитаке. Листья могут быть использованы на корм для скота [104].



Рис 2.2 *Acacia mangium* Willd.

### 2.2.3 Акация (*Acacia auriculaeformis* Cunn)

«Северный черный плетень» (австралийское фирменное наименование), прибрежный плетень, являются общим названием *Acacia auriculaeformis* Cunn семейства бобовых.

*Acacia auriculaeformis* Cunn родом из саванны Папуа - Новой Гвинеи и Ириан-Джая, островов пролива Торреса, Северной Австралии и нескольких островов в восточной части Индонезии. Она исключительно терпима к типам почвы в отношении плодородия, солености и низкого уровня pH или сезонным заболоченным почвам и умеренно сухим сезонам, что делает эту акацию очень подходящей для реабилитации деградированных земель [108].

Этот вид может расти даже в самых сложных условиях в тропиках. Он имеет быстрый темп раннего роста и способность связывать азот. Поверхностная корневая система позволяет ей расти на маломощных почвах. Ценной особенностью является способность конкурировать с другими растениями, уменьшая редкие покровы травы. Из-за конкурентноспособной поверхностной корневой системы она не получила широкого распространения в системах агролесомелиорации, но совмещение с арахисом, рисом, фасолью и кенафом было успешным. Древесина имеет относительно высокий удельный вес ( $600 - 800 \text{ кг/м}^3$ ). Сердцевина варьируется от светло-коричневого до темно-красного цвета, мелкозернистая, а часто и привлекательно сформирована. Пригодна для

изготовления бытовой мебели. Древесина идеальна для заготовки дров, легких строительных работ, а также многообещающа для высококачественной целлюлозы [109]. Древесный уголь, получаемый из акации, не слишком тяжелый и хорошо горит без дыма или искр, а также имеет относительно высокую энергетическую ценность. Для этих целей акация и выращивается повсеместно в южной Азии.

С точки зрения ботаники *Acacia auriculaeformis* Cunn – это растение быстро растущее, кустистое, средних размеров, вечнозеленое, как правило, 8-20 м в высоту и 15-20 см в диаметре в зрелом состоянии, при оптимальных условиях вырастает до 35 м в высоту. Кора серая или коричневая, с продольными трещинами. Цветы акации - гермафродиты, сливочно желтые, душистые, с шипами длиной до 8,5 см, как показано на рисунке 2.3.

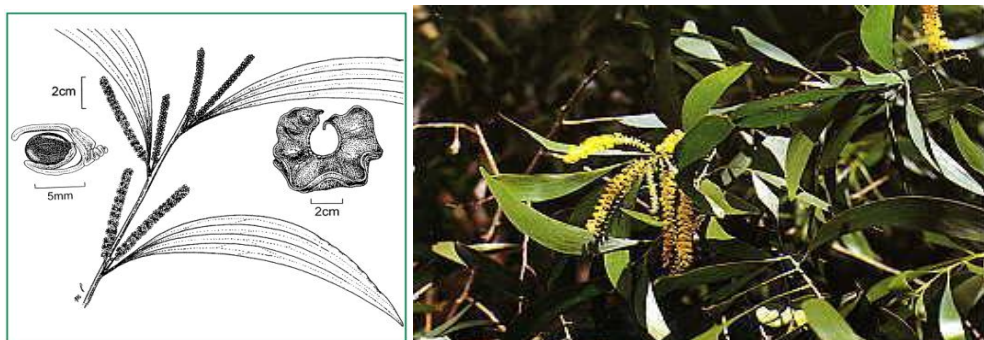


Рис 2.3 *Acacia auriculaeformis* Cunn (семя с канатика, цветущие ветви и стручок) [108].

#### 2.2.4 Леуцена (*Leucaena leucoserphala*)

Род *Leucaena* включает в себя около 50 видов деревьев и кустарников, которые произрастают в Центральной Америке. В настоящее время считается тропическим растением, в последнее время распространенным во всем мире. *Leucaena leucoserphala* была представлена на островах Тихого океана (Филиппины) во время испанской колониальной эпохи в 16 веке в качестве кормов для жвачных животных, а затем распространилась по всему Азиатско-Тихоокеанскому региону. Обычно используется в тропических агролесомелиорационных системах. Она захватывает пустые районы и образует плотные заросли, либо как кустарник, либо как небольшое дерево

до 10-20м в высоту. Растение устойчиво к засухе, ветвистое, обильно цветущее [110]. *Leucaena leucoserphala* поддерживается ответвлениями и боковой корневой системой. Она пускает корни глубоко и широко и формирует узелки, когда присутствуют соответствующие штаммы бактерий, однако во многих частях мира считается видом сорняков.

*Leucaena leucoserphala* используется для различных целей, включая древесину, дрова, корма и органические удобрения. Ее высаживают для обеспечения тени для плантаций деревьев кофе, какао и других товарных культур, для улучшения плодородия почвы, борьбы с эрозией, а также для подготовки площадки по лесовосстановлению. Из-за богатых белком листьев *Leucaena leucoserphala* выращивают для скота, буйволов и коз [111]. Листья, бобы и молодые семена *Leucaena leucoserphala* показаны на рисунке 2.4. Кора ствола *Leucaena leucoserphala* серая или буровато-серая, более или менее гладкая со многими чечевичками. Заболонь светло-желтый, сердцевина коричневая, твердая, тяжелая (удельный вес  $700 \text{ кг/м}^3$ ), имеет видимые годовые кольца. Сердцевина легко обрабатывается, но имеет низкую и среднюю прочность, используется для легких конструкций, окон и ДСП. Древесина считается перспективным источником короткого волокна целлюлозы для производства бумаги.



Рис 2.4 *Leucaena leucoserphala* (Lam) de Wit., Цветущие и плодоносящие ветки

### 2.2.5 Ятрофа (*Jatropha curcas* Linn)

Название рода *Jatropha* (Ятрофа) происходит от греческого *jatros* (врач) *trophe* (продукты питания) и подразумевает использование в медицинских целях. *Jatropha curcas* Linn относится к семейству молочайных.

*Jatropha curcas* Linn имеется в Таиланде и, как правило, очень распространена в городах и их окрестностях. Южно-американское растение ввезено в Сиам (Таиланд), ранее называвшийся Аюттхая (в 1766 г. до н.э.) португальским купцом, сейчас в основном выращивается в Азии и Африке.

*Jatropha curcas* Linn – многолетнее небольшое дерево или крупный кустарник, который может достигать высоты до 6 метров. Ботанические особенности *Jatropha curcas* Linn изображены на рисунке 2.5. Это растение обычно выращивают в городах в качестве живой изгороди. Семена, однако, являются токсичными для человека и многих животных. Этот вид устойчив к высокой степени засушливости и вступает в борьбу с сельскохозяйственными культурами. Он может расти без защиты и может быть использован в качестве инструмента хеджирования для защиты полей и фермерских хозяйств. *Jatropha curcas* Linn – чудесное растение, которое имеет семена с 37%-ым содержанием масла. Масло, полученное из прессованных семян *Jatropha curcas* Linn, использовалось для осветительных целей, изготовления мыла, свечей в некоторых частях Юго-Восточной Азии. Оно известно в торговле как масло *Curcas* (в основном, как высококачественный «биодизель») [112]. Это масло относится к классу полуолифы и используется в производстве мыла и свечей, а также в качестве источника света и смазки, но из-за быстрого затвердевания оно не слишком хорошо подходит для последних целей.

Если немного измельчить кору этого дерева и положить в рот, то она будет служить противоядием от укусов ядовитой змеи. По-видимому, также применяется и от укусов различных других животных. Используется как яд для рыбы. Древесина используется на Мадагаскаре и в Гвиане как антидиуретическое средство; латекс наносится на гнилые зубы и раны, и

используется как кровоостанавливающее средство; корни даются как рвотное и слабительное [113] . Свежие стебли используются как зубные щетки, для укрепления десен и для лечения кровотечений, «губчатых» десен или флюсов. Ветки из обрезков деревьев можно использовать в качестве дров, сырья для газификации или гранул топлива, так как обеспечивается большой выход летучих веществ в качестве горючего газа.

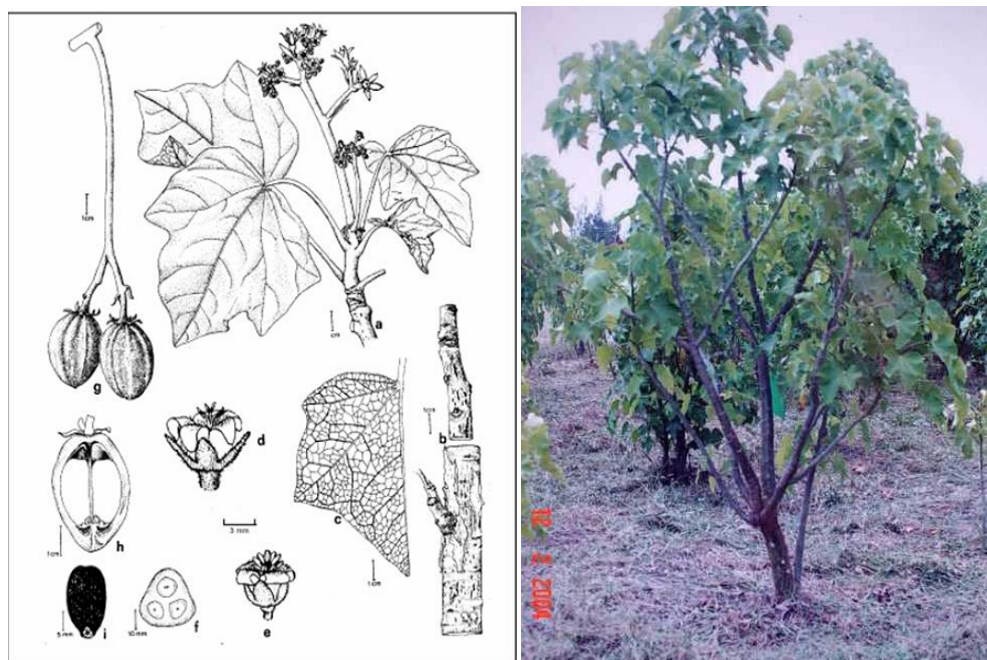


Рис. 2.5 Часть *Jatropha curcas* Linn. а- цветущие ветви, б- кора, с- лист venature, г- пестичные цветы, д - тычиночные цветы, е-фрукты, ж- продольный разрез плодов [114]

### 2.2.6 Сосна (кедр сибирский или русская сосна)

Сибирскую сосну, или сибирский кедр (*Pinus Sibirica*), по праву можно назвать сокровищницей сибирской природы. Он является представителем белых сосновых деревьев. Сибирская сосна является одной из самых красивых и величественных пород деревьев Сибири. Можно сказать, что духовная культура народа, который жил за Уралом, была тесно связана с кедром. Долгое время, прежде чем цивилизация коснулась сибирских земель, коренные народы Сибири знали и высоко ценили кедр как

источник ценных пород дерева, природных средств для лечения и вкусных кедровых орехов. Кора, хвоя, смолы, ореховая скорлупа и ядра орехов этого дерева были известны своими уникальными целебными свойствами. Они широко использовались коренными сибиряками, чтобы оправиться от различных заболеваний и для преодоления продолжительной суровой зимы. Орехи сибирского кедра служат отличным источником высококачественного растительного белка, включая все 20 аминокислот, и содержат значительное количество необходимых витаминов, повышают выносливость и поддерживают иммунную систему. Эти красивые, огромные деревья стали символом долголетия и запаса жизненных сил. Нет никаких сомнений, что сибирский кедр является национальной гордостью и богатством России.

Сибирские кедры широко распространены на огромной территории азиатской части России. Они являются горной породой дерева, приспособляются к различным климатическим и почвенным условиям, могут расти на заболоченных почвах, нетребовательны к теплу, любят влажный воздух. В зрелом возрасте размер этого дерева до 30-40м высотой и 1,5-2м диаметром ствола. Он растет медленно, тем не менее считается одним из самых долгоживущих деревьев, так как средний возраст составляет от 300 до 600 лет. В сибирских кедровых лесах могут быть найдены даже 800-летние деревья [115].

Листья («иглы») образуют пучки из пяти иголок, со сбрасываемой оболочкой, 5-10см в длину. Шишки сибирской сосны 5-9см в длину. Семена 9-12мм в длину, имеют только рудиментарное крыло и разносятся пятнистыми кедровками. Ботанические особенности сибирского кедра показаны на рисунке 2.6.



Рис 2.6 Сосна (Сибирский кедр) [116]

Высокие технические свойства сибирского кедра делают его особенно ценным среди всех видов изделий из древесины. У древесины сибирской сосны преобладают такие характеристики, как прочность, мягкость, легкость и сопротивление сгибанию, поэтому он пользуется популярностью и является важным сырьем для местной деревообрабатывающей промышленности [117].

### 2.3 Методика экспериментальных исследований

Материалами, выбранными для исследования, были шесть видов древесных биомасс. Перед экспериментами древесина разрезалась на мелкие кусочки, чтобы минимизировать сопротивление тепло- и массопереносу внутри частиц [118]. Затем навески (рисунок 2.7) высушивались на солнце, чтобы уменьшить содержание влаги до постоянного веса. Размер отдельных частиц древесины составлял около 1-5мм в длину и менее 0,5мм в толщину, как показано на рисунке 2.7. Перед проведением опыта образцы повторно сушили в течение 3 часов при температуре 110°C и непосредственно перед экспериментом выдерживали в эксикаторе.



Рис 2.7 Навеска древесной биомассы

Пиролиз навесок древесной биомассы проводился с использованием реактора с неподвижным слоем, выполненного из нержавеющей стали. Схема экспериментальной установки с неподвижным слоем пиролиза изображена на рис. 2.8. Этот реактор предназначен для медленного пиролиза. Аппарат состоит из реактора, конденсатора и коллектора жидкости, источника гелия. Реактор диаметром 40мм и 145мм в длину был изготовлен с нагревательным контуром, который включает контроллеры температуры и реле времени. Нагрев осуществлялся внешним электрическим источником. Инертный газ (гелий) подавался в реактор с целью вытеснения воздуха и для поддержания инертной атмосферы внутри навески древесной биомассы и в окружающем её объёме. Подготовка каждого эксперимента продолжалась несколько часов (5 – 6 ч.). Для исключения грубых ошибок (промахов), характерных в первую очередь для серийных экспериментов, опыты проводились, как отмечалось выше, по рандомизированному классическому плану с постоянным контролем всех параметров, необходимых для расчета систематических и случайных ошибок выполнявшихся измерений.

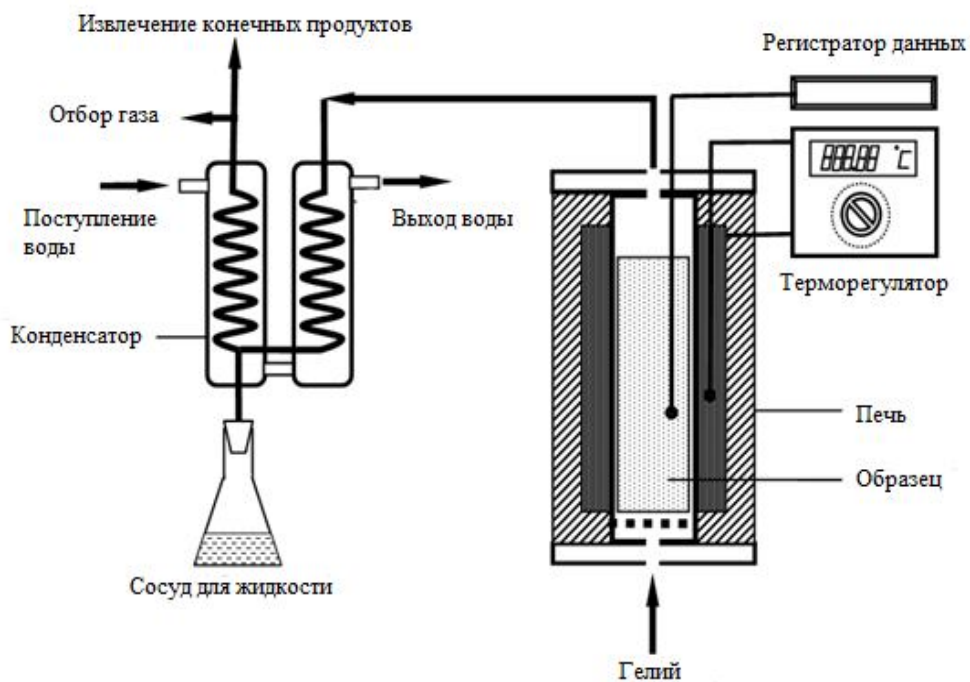


Рис. 2.8 Схема экспериментальной установки

Максимальная емкость загрузки реактора составляла 20г древесной биомассы. Конденсатор был изготовлен в виде винтовой спиральной трубки; вода с температурой 10°C использовалась в качестве теплоносителя. Эксперименты проводились при различных температурах пиролиза (конечная - рабочая температура) в диапазоне от 250 - 600°C, в два этапа с разной скоростью нагрева (10°C/мин и 50°C/мин). Температура в реакторе измерялась путем использования термопары К-типа с погрешностью  $\pm 1,5^\circ\text{C}$  от  $-40^\circ\text{C}$  и  $375^\circ\text{C}$  и  $\pm 0,004 \times T$  между  $375^\circ\text{C}$  и  $1000^\circ\text{C}$ . Продолжительность опыта (время реакции) составляла до 3 часов, чтобы завершить процесс пиролиза и затем охладить реактор до температуры окружающей среды. Для каждого эксперимента 20г свежего сырья помещали в сосуд для образцов, а затем в реактор. В начале эксперимента система освобождалась от воздуха путем заполнения гелием в течение 5 минут с расходом 2 л/мин, а затем подачу гелия останавливали. Материал в реакторе нагревался до заданной температуры, которую регулировали системным контроллером температуры. При нагреве давление в системе поддерживалось

на уровне чуть выше атмосферного. Условия эксперимента соответствовали разным температурам пиролиза и видам исследуемого сырья. Полученный газ собирался в резервуар с водой, а часть в газовый мешок. Жидкий продукт собирался в коллекторе для жидкости. Выход различных полученных продуктов определялся путем взвешивания твердого остатка (древесного угля) и жидкости, которые были собраны, за вычетом выделившегося газа. Для проверки веса использовался ALL Ohaus Pioneer<sup>TM</sup> модельного ряда PA512 с ценой деления 0,01г и погрешностью (стандартная Dev) от 10мг. Выход выражался в процентах от массы сырья, в зависимости от температуры пиролиза. Для того чтобы обеспечить воспроизводимость результатов экспериментов, опыты при постоянных факторах проводились несколько раз, пока фракции выхода продукта не были получены с рассеянием не выше 1,6%, и средним объемом, указанным выше. Неконденсируемые газы, полученные в процессе пиролиза, переносились с помощью газового мешка для проведения анализа на газовом хроматографе (Shimadzu-GC-14B).

## **2.4 Характеристика образцов древесной биомассы**

### **2.4.1 Экспресс-анализ**

Экспресс-анализ выполнялся с целью определения изменения массы навесок древесины, нагретой в указанных условиях. Определялись содержание влаги, летучих веществ, связанного углерода и зольности конечных продуктов физико-химических превращений древесной биомассы.

Количество воды в биомассе значительно варьируется от одного сырья к другому и в общем случае может отличаться в различных навесках одного и того же сырья. Влага нежелательна в сырье, поэтому биомассу высушивали до переработки. Образцы древесной биомассы сушили при температуре  $105 \pm 1^\circ\text{C}$  до постоянного веса с целью определения остаточной влаги, в соответствии со стандартами ASTM E871 [119].

Летучие вещества определялись путем нагревания навески древесной биомассы до 900°C в камере (при отсутствии кислорода) и выдерживания в течении 7 мин. Процесс осуществлялся в соответствии со стандартами ASTM E872 [120].

Зольность биомассы определялась путем сжигания образцов древесной биомассы при температуре 600°C с доступом воздуха и выдерживания при этой температуре в течение 4 - 6 часов. Оставшийся материал считался золой. Процесс выполнялся в соответствии со стандартами ASTM D1102 [121].

Доля углерода использовалась для оценки количества кокса, который может быть получен из образца древесной биомассы. Доля углерода рассчитывалась следующим образом:

$$X_{FC} = 100 - X_{VM} - X_{Ash} \quad (2.1)$$

Экспресс-анализ позволил получить значения характеристик биомассы в первом приближении для оценки пригодности анализируемого материала для термохимической технологии конверсии.

#### 2.4.2 Элементный анализ

Элементный анализ позволил получить информацию о химическом составе биомассы. Известно [16], что растения в основном состоят из углерода (C), водорода (H), азота (N), серы (S) и кислорода (O). Элементный анализ проводился с помощью элементного анализатора LECO CHNS-932 и выполнялся в расчете на сухую массу. Иначе влага определялась бы как дополнительное количество водорода и кислорода. Кроме того, другие химические элементы могли содержаться в биомассе с более или менее существенными концентрациями. Содержание этих микроэлементов влияет на последующие процессы. Для термохимических преобразований сера, хлор, калий и натрий являются не менее важными, потому что они представляют собой возможные загрязнители и коррозионные агенты в системе пиролиза, газификации и сжигания. Остальные компоненты

материала биомассы (например, тяжелые металлы), как правило, входят в состав золы и отдельно не идентифицируются.

## **2.5 Анализ газов пиролиза**

Микрогазовый хроматограф (ГХ) Shimadzu-GC-14B был использован для анализа качественного и количественного состава газов, полученных в результате процесса пиролиза образцов древесной биомассы. Метод газовой хроматографии (ГХ) является аналитическим методом для выделения соединений на основе их сорбционного разделения. Этот метод позволяет получить количественную и качественную информацию для каждого соединения, присутствующего в анализируемой пробе газовой фазы.

Качественный анализ должен указывать на наличие соединения путем техники совместного элюирования, при которой количественный анализ даст количество соединений, присутствующих в смеси. Определение состава смеси может быть основано на определении площади пика или высоты пика соединения. Тем не менее, площадь пика в газовой хроматографии может значительно изменяться от одной инъекции к другой. Были использованы автоматический отбор проб и инъекции одним из следующих методов.

Внутренняя нормализация – метод калибровки, обычно используемый в газовой хроматографии. Он основан на измерении площади каждого пика в хроматограмме. Общая площадь нормирована на 100%. Каждый пик затем указывается в процентах от общей площади.

Внешняя стандартизация включает в себя построение калибровочного графика с использованием стандартной известной концентрации или массы. Вводится определенный объем каждого стандарта, и хроматограммы анализируют с точки зрения размера построенных пиков, функциональных концентраций или массы. В большинстве случаев калибровка участков будет линейной и должна быть экстраполирована через начало координат.

Внутренняя стандартизация используется наиболее часто. Это технология, при которой тождественного объема или массы соединения нет в

исследуемом образце, и соотношение размеров пиков образца и добавленного стандарта может быть рассчитано. Вычисляется точное и постоянное количество чистых соединений, известное как внутренний стандарт, которое добавляется в указанный объем неизвестного образца, а также нескольких стандартных смесей, содержащих известное количество составляющих неизвестного образца.

В этом исследовании качественный и количественный анализы были использованы для определения факта присутствия и процентного выхода продукта. Микрогазовая хроматография (ГХ) имеет ряд преимуществ: необходимые объемы образца ( $\sim 1\text{ см}^3$ ), небольшое время выдержки (8 минут), высокая точность, скорость и экономичность.

Газ, полученный из образцов древесной биомассы, из газового баллона вводился в приемную емкость и анализировался на газовом хроматографе (Shimadzu-GC-14B), показанном на рис. 2.9. Газом-носителем был гелий, а полученный газ состоял главным образом из CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и воздуха. Объемные концентрации были рассчитаны методом внешнего стандарта, основанном на линейной зависимости между концентрациями и площадью стандартной смеси, измеренными прибором. До определения газового состава газовый хроматограф был откалиброван. Калибровка газа проведена с используемой стандартной смесью: H<sub>2</sub> (20%), воздух (35%), CH<sub>4</sub> (5%), CO (20%) и CO<sub>2</sub> (20%) с погрешностью H<sub>2</sub> (-2,2%), воздух (-0,4%), CH<sub>4</sub> (1,3%), CO (2,8%) и CO<sub>2</sub> (1,1%).

В аппаратной системе газового хроматографа были установлены следующие параметры: тип колонны - с активированным углем; температура колонны – 60°C; температура инжектора – 80°C; температура детектора – 100°C (детектор теплопроводности); газ-носитель – гелий; расход газа-носителя – 50 л / мин; «расчет по областям»: метод внешнего стандарта; кривая соответствует типу линейной.



Рис. 2.9 Микрогазовый хроматограф (SHIMADSU GC-14B)

## **Глава 3**

### **Результаты экспериментальных исследований процессов регулируемого термического разложения шести разновидностей древесной биомассы**

Продукты, полученные при проведении экспериментальных исследований пиролиза древесной биомассы, состояли из твердого углеродистого вещества, пиролизной жидкости и газа. Выход и состав конечных продуктов пиролиза существенно зависели от условий эксперимента. Исследовалось влияние температуры пиролиза, скорости нагревания и характеристик древесной биомассы на состав продуктов пиролиза. Неконденсируемый газ, полученный при пиролизе всех образцов биомассы, рассматривался как биотопливо, обладающее определенным потенциалом для использования в производстве электрической и тепловой энергии. Проведены также исследование состава и теплоты сгорания газа.

#### **3.1 Основные характеристики различных видов древесной биомассы**

В проведенных экспериментах использовались пять видов древесной биомассы, произрастающей в Таиланде, и сибирская сосна (Томская область). Следует подчеркнуть, что в качестве объектов исследования за исключением сибирской сосны, были выбраны разновидности древесины в основном «короткого оборота рубки» [34], которые могут использоваться как сырье для современных технологий термической конверсии и которые можно выращивать на специальных плантациях в регионах Юго-Восточной Азии. Для этих разновидностей древесины характерными являются быстрые скорости роста ствола и ветвей. Основные характеристики биомассы определялись в три основных этапа: сушка, удаление летучих веществ в инертной атмосфере и сжигание твердого остатка в кислородной среде. Анализ элементов C, H, N и S проводился с использованием прибора для элементного анализа микропроб LECO CHNS-932. Результаты такого анализа представлены в таблице 3.1.

Основные характеристики образцов древесной биомассы приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Содержание компонентов и элементный состав различных видов биомассы из древесины, % массы

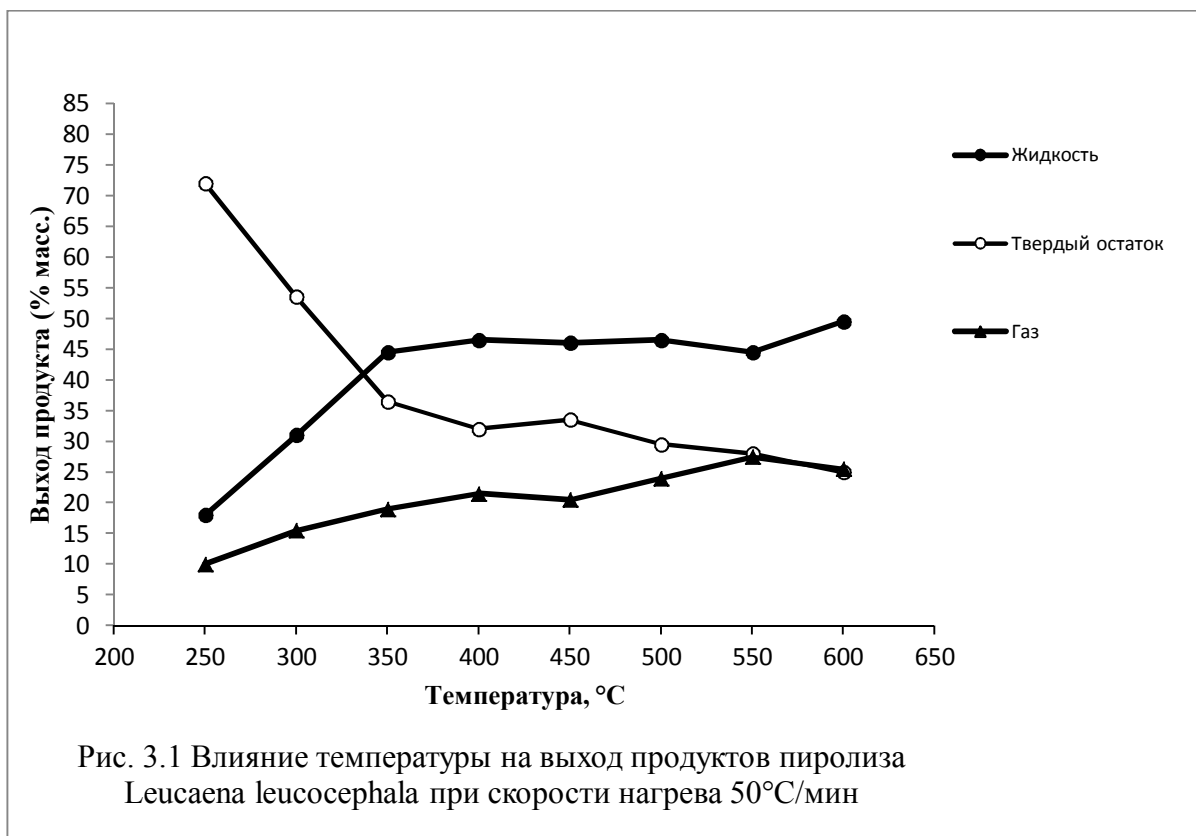
|                                  | Продукты пиролиза |                  |           | Горючая масса |      |       |      |      | Молекулярная формула              | Высшая теплотворная способность (МДж/кг) |
|----------------------------------|-------------------|------------------|-----------|---------------|------|-------|------|------|-----------------------------------|------------------------------------------|
|                                  | Летучие вещества  | Коксовый остаток | Зольность | С             | Н    | О     | N    | S    |                                   |                                          |
| <i>Leucaena leucocephala</i>     | 78,04             | 20,40            | 1,56      | 46,90         | 3,87 | 48,48 | 0,72 | 0,03 | $\text{CH}_{0,99}\text{O}_{0,78}$ | 17,60                                    |
| <i>Acacia mangium</i> Willd.     | 79,60             | 16,63            | 3,77      | 47,60         | 3,94 | 47,85 | 0,59 | 0,02 | $\text{CH}_{0,99}\text{O}_{0,75}$ | 17,84                                    |
| Древесина сосны (кедр сибирский) | 79,41             | 19,11            | 1,47      | 47,30         | 5,38 | 45,92 | 1,4  | -    | $\text{CH}_{1,36}\text{O}_{0,73}$ | 18,70                                    |
| <i>Jatropha Curcas</i> Linn      | 84,39             | 12,37            | 3,23      | 46,80         | 6,53 | 41,57 | 4,88 | 0,22 | $\text{CH}_{1,67}\text{O}_{0,67}$ | 19,21                                    |
| <i>Acacia auriculaeformis</i>    | 81,43             | 17,36            | 1,20      | 47,20         | 3,76 | 48,40 | 0,61 | 0,03 | $\text{CH}_{0,96}\text{O}_{0,77}$ | 17,61                                    |
| <i>Eucalyptus camaldulensis</i>  | 78,53             | 19,10            | 2,37      | 48,10         | 5,27 | 46,24 | 0,34 | 0,05 | $\text{CH}_{1,31}\text{O}_{0,72}$ | 18,88                                    |

По результатам исследования было установлено, что в исследовавшейся древесной биомассе содержится незначительное количество азота, серы и минеральных веществ. Если учитывать только основные элементы (С, Н, О), тогда молекулярную формулу исследуемых образцов древесной биомассы относительно одного атома углерода можно представить в виде  $\text{CH}_x\text{O}_y$ , как указано в таблице 3.1. На основании результатов выполненных экспериментов было установлено, что все образцы древесной биомассы являются перспективными источниками сырья для производства энергии благодаря их химическому составу. В древесине *Leucaena leucoserphala* содержится наибольшее количество коксового продукта по сравнению с остальными исследованными образцами древесной биомассы. В ходе исследования была определена высшая теплотворная способность различных видов древесной биомассы, с тем, чтобы оценить

энергосодержание первоначальных образцов древесины. Установлено, что высшая теплотворная способность (ВТС) первоначальных образцов древесной биомассы находится в диапазоне 17,60 -19,20 МДж / кг, как показано в таблице 3.1. Теплотворная способность биомассы сама по себе не влияет на процесс пиролиза биомассы и образование конечных продуктов. Для целей настоящей работы было необходимо определить теплотворную способность конкретных видов биомассы и газового продукта ее пиролиза. Высшая теплотворная способность образцов древесной биомассы была определена по методике Шена с соавторами [69].

### **3.2 Влияние температуры на распределение продуктов пиролиза**

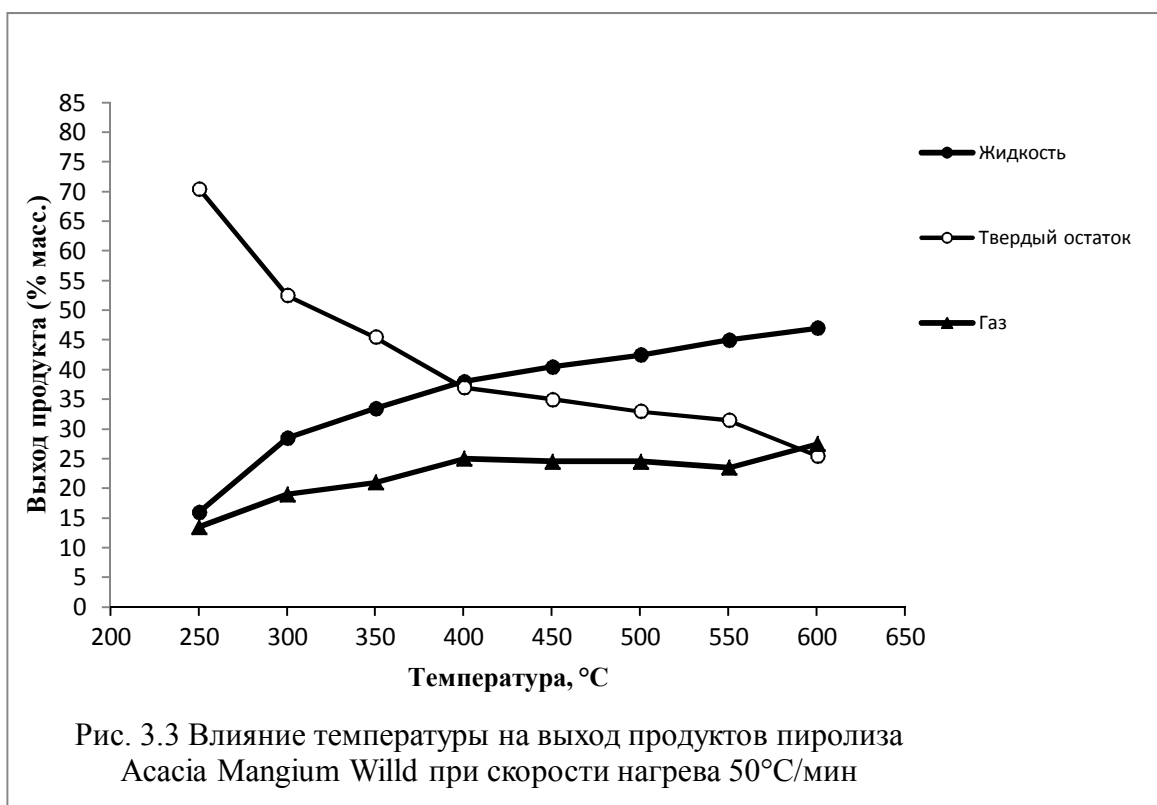
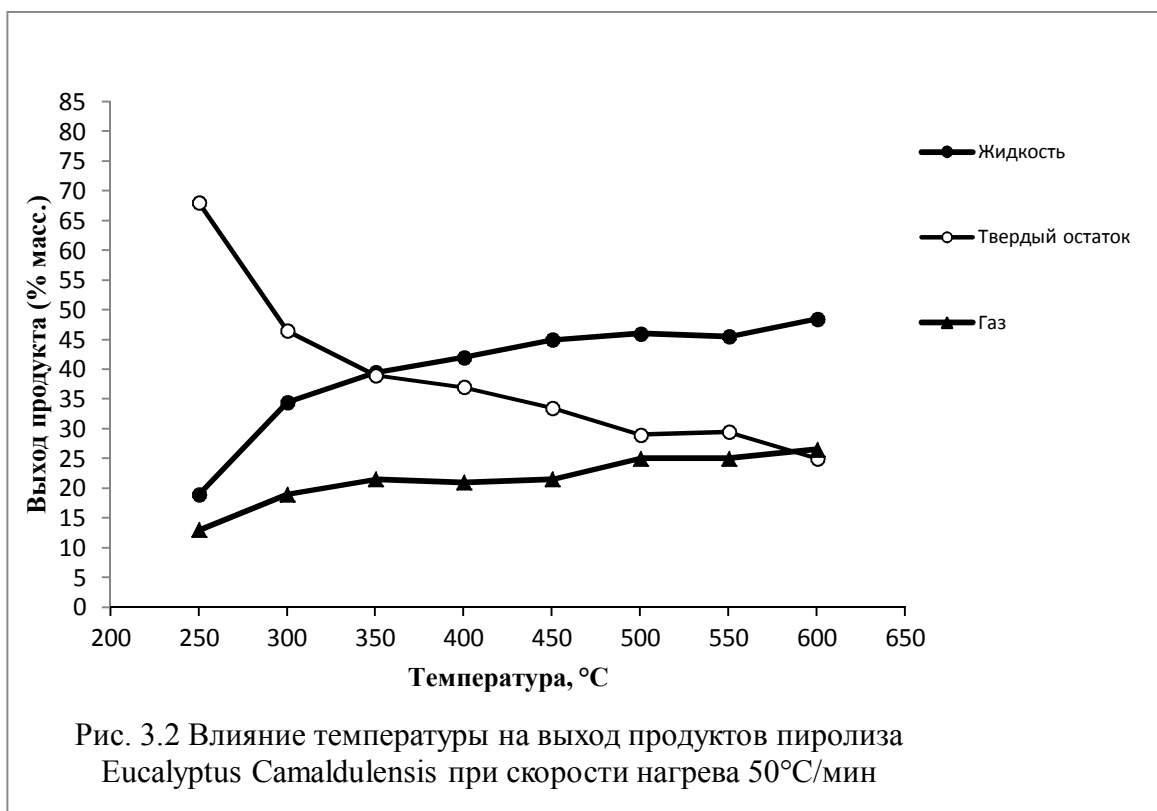
Эксперименты проводились с целью выявления основных закономерностей выхода продуктов пиролиза нескольких типичных видов древесной биомассы при различных температурах пиролиза и постоянной скорости нагрева. Зависимости распределения продуктов пиролиза (твердого остатка, жидкости и газов) исследовавшихся видов древесной биомассы от температуры процесса представлены на рис. 3.1 – 3.6 и в таблице 3.2. Установлено, что при температуре 250°C разложение биомассы только начинается, и выход жидкости невелик. При повышении температуры пиролиза выход жидкости увеличивается и достигает максимума при температуре около 450°C. При температуре ниже 400°C выход жидкости может уменьшаться из-за реакции коксования масла, т.е. преобразования жидкого масла в твердые продукты [71, 122]. Кроме того, в экспериментах имело место уменьшение выхода жидкости из-за незавершенности процесса пиролиза.



Анализ результатов выполненных экспериментальных исследований показывает, что наиболее интенсивные физико-химические превращения всех исследовавшихся видов древесины протекают в интервале температур до 350-400 °C. Так, например, леуцена (рис. 3.1) характеризуется стабильным (при нагреве в диапазоне от 350-600 °C) выходом жидких продуктов пиролиза. Отклонения этой характеристики при изменении температуры от 350 °C до 550 °C не превышает погрешности эксперимента для этой разновидности древесины. Изменение доли твердых и газообразных продуктов термической конверсии этой древесины более масштабны и достигают 10% при максимальных температурах нагрева. Но в целом такие относительно умеренные отклонения массовых долей компонентов в достаточно широком диапазоне изменения температуры достаточно наглядно иллюстрируют специфику термического разложения типичного и перспективного для биоэнергетики вида древесной биомассы.

Полученные экспериментальные данные по выходу итоговых продуктов пиролиза леуцены (рис. 3.1), в частности, дают основание для вывода о возможности приемлемой для многих практически значимых

случаев оценки степени завершенности процесса пиролиза этого вида древесной биомассы уже при температуре 400 °С для жидких продуктов.



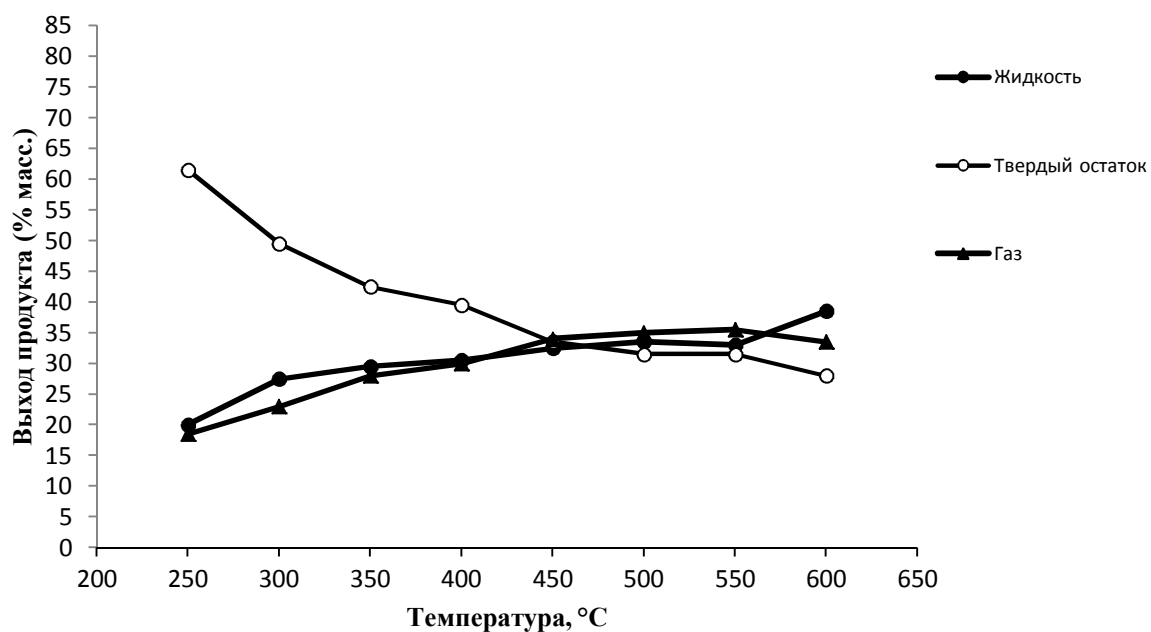


Рис. 3.4 Влияние температуры на выход продуктов пиролиза *Jatropha Curcas Linn* при скорости нагрева 50°C/мин

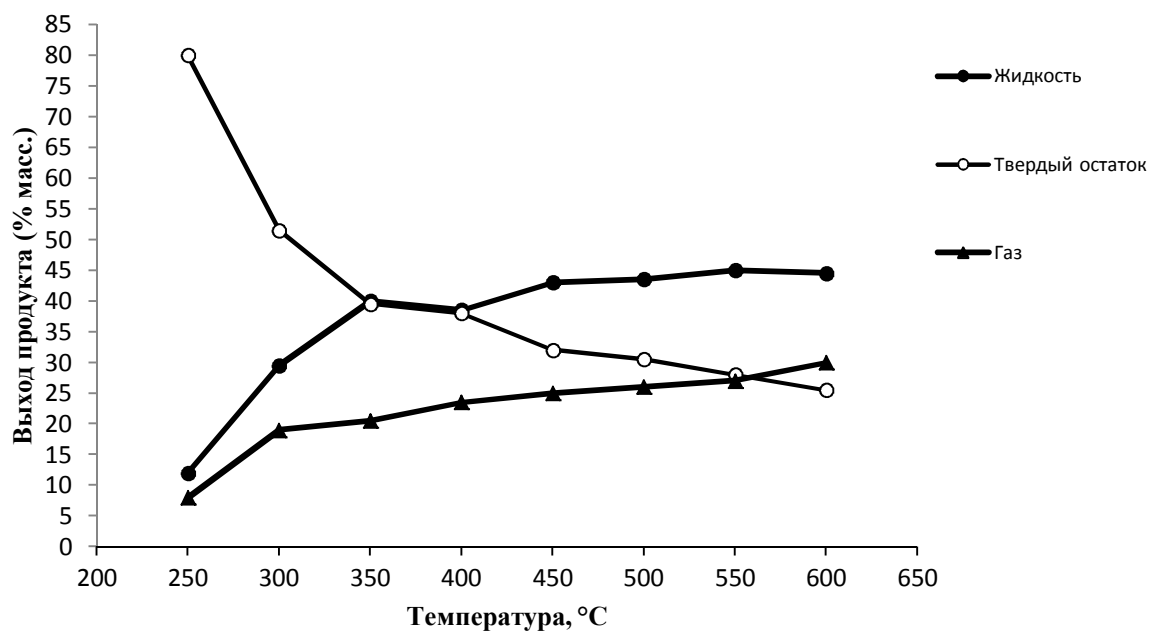


Рис. 3.5 Влияние температуры на выход продуктов пиролиза *Asacia Auriculaeformis* при скорости нагрева 50°C/мин

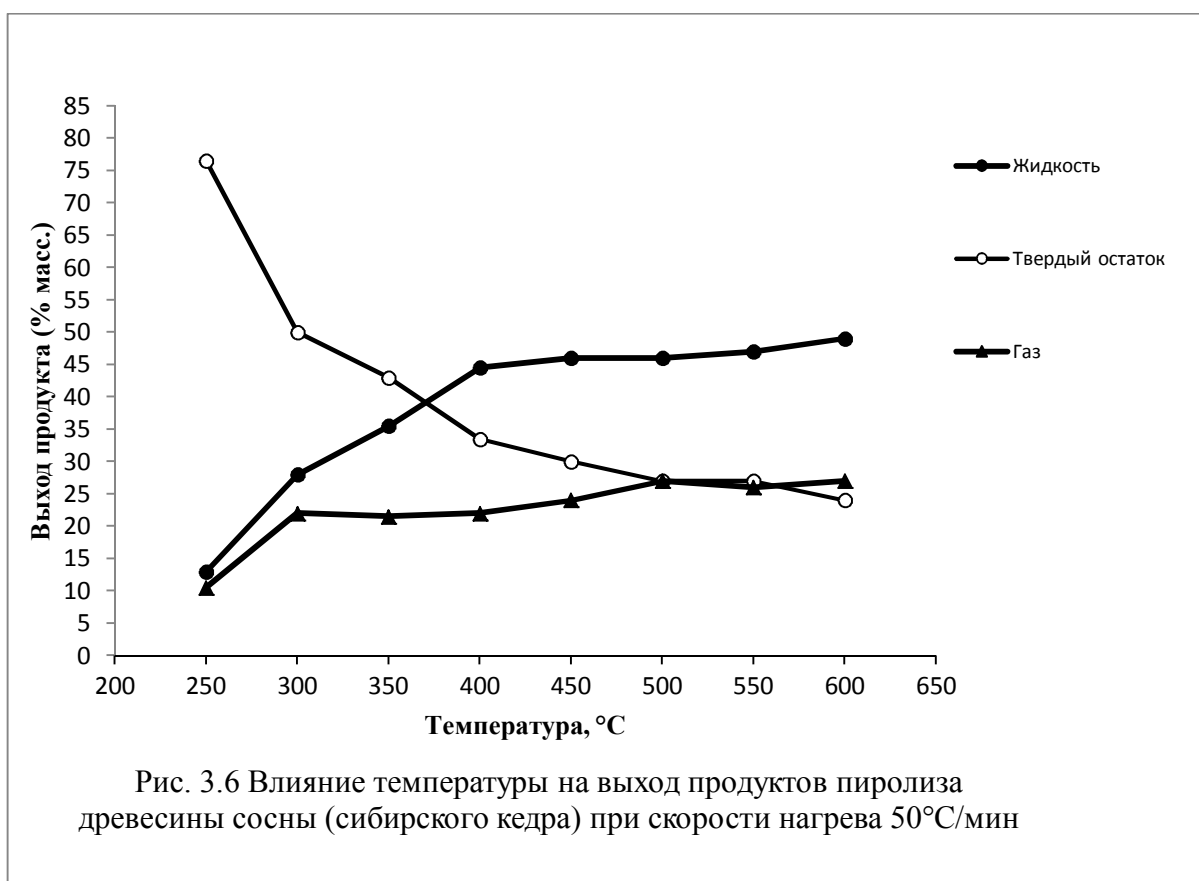


Таблица 3.2

Выход продуктов пиролиза различных сортов древесной биомассы при постоянной скорости нагрева 50°C /мин

| Образцы                     | Выход (% масс.)  | Температура пиролиза (°C) |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------|------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                             |                  | 250                       | 300   | 350   | 400   | 450   | 500   | 550   | 600   |
| Leucaena<br>Leucosephala    | Жидкость         | 18,00                     | 31,00 | 44,50 | 46,50 | 46,00 | 46,50 | 44,50 | 49,50 |
|                             | Углистый остаток | 72,00                     | 53,50 | 36,50 | 32,00 | 33,50 | 29,50 | 28,00 | 25,00 |
|                             | Газ              | 10,00                     | 15,50 | 19,00 | 21,50 | 20,50 | 24,00 | 27,50 | 25,50 |
| Eucalyptus<br>Camaldulensis | Жидкость         | 19,00                     | 34,50 | 39,50 | 42,00 | 45,00 | 46,00 | 45,50 | 48,50 |
|                             | Углистый остаток | 68,00                     | 46,50 | 39,00 | 37,00 | 33,50 | 29,00 | 29,50 | 25,00 |
|                             | Газ              | 13,00                     | 19,00 | 21,50 | 21,00 | 21,50 | 25,00 | 25,00 | 26,50 |
| Acacia<br>Mangium<br>Willd  | Жидкость         | 16,00                     | 28,50 | 33,50 | 38,00 | 40,50 | 42,50 | 45,00 | 47,00 |
|                             | Углистый остаток | 70,50                     | 52,50 | 45,50 | 37,00 | 35,00 | 33,00 | 31,50 | 25,50 |
|                             | Газ              | 13,50                     | 19,00 | 21,00 | 25,00 | 24,50 | 24,50 | 23,50 | 27,50 |
| Jatropha                    | Жидкость         | 20,00                     | 27,50 | 29,50 | 30,50 | 32,50 | 33,50 | 33,00 | 38,50 |

|                                  |                  |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Curcas Linn                      | Углистый остаток | 61,50 | 49,50 | 42,50 | 39,50 | 33,50 | 31,50 | 31,50 | 28,00 |
|                                  | Газ              | 18,50 | 23,00 | 28,00 | 30,00 | 34,00 | 35,00 | 35,50 | 33,50 |
| Acacia Auriculaeformis           | Жидкость         | 12,00 | 29,50 | 40,00 | 38,50 | 43,00 | 43,50 | 45,00 | 44,50 |
|                                  | Углистый остаток | 80,00 | 51,50 | 39,50 | 38,00 | 32,00 | 30,50 | 28,00 | 25,50 |
|                                  | Газ              | 8,00  | 19,00 | 20,50 | 23,50 | 25,00 | 26,00 | 27,00 | 30,00 |
| Древесина сосны (сибирский кедр) | Жидкость         | 13,00 | 28,00 | 35,50 | 44,50 | 46,00 | 46,00 | 47,00 | 49,00 |
|                                  | Углистый остаток | 76,50 | 50,00 | 43,00 | 33,50 | 30,00 | 27,00 | 27,00 | 24,00 |
|                                  | Газ              | 10,50 | 22,00 | 21,50 | 22,00 | 24,00 | 27,00 | 26,00 | 27,00 |

В условиях проведенных экспериментов (при средней скорости нагрева  $50^{\circ}\text{C мин}^{-1}$ ) максимальный выход жидкости достигался в температурном интервале  $450 - 600^{\circ}\text{C}$ . Выход газа постепенно увеличивался в интервале от  $300^{\circ}\text{C}$  до  $600^{\circ}\text{C}$ . В температурном интервале  $250 - 600^{\circ}\text{C}$  выход газа при пиролизе древесины *Leucaena leucoserphala* увеличивался от 10 до 27,5%, *Eucalyptus camaldulensis* от 13 до 26,5%, *Acacia mangium* Willd от 13 до 27,5%, *Jatropha Curcas* Linn от 18,5 до 33,5%, *Acacia auriculaeformis* от 8 до 30%, и при пиролизе древесины сосны от 10,5 до 27% соответственно. Выход газа увеличился с увеличением температуры пиролиза. При этом выход жидкости для всех сортов древесины составлял от 12 до 49,5%.

Повышение выхода газа при одновременном уменьшении выхода углистого продукта зарегистрировано в температурном диапазоне  $550-600^{\circ}\text{C}$  и происходило, очевидно, за счет крекинга углерода твердого остатка с образованием газовой фракции. Уменьшение выхода углистого вещества при увеличении температуры объясняется как, в первую очередь, разложением непосредственно древесины при высокой температуре, так и вторичным разложением твердого остатка. Такое вторичное разложение при более высокой температуре также может привести к образованию газов, и увеличению выхода газа при повышении температуры пиролиза [123, 124]. Более высокий выход углистого остатка в основном зарегистрирован при

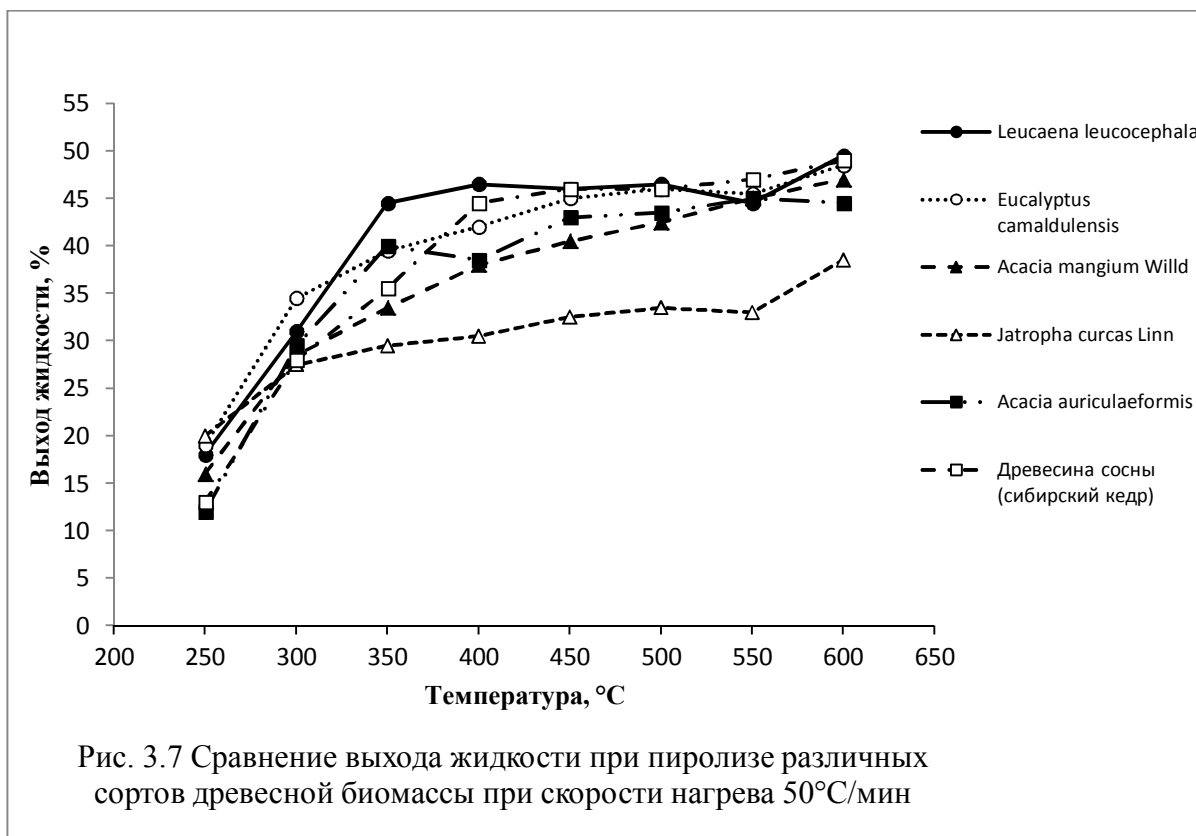
относительно низкой температуре. В диапазоне 250 - 350°C сохраняется высокая скорость потери веса углистого вещества, в то время как в диапазоне 450 - 600 °C степень потери веса значительно снижается у всех видов древесины.

При температуре выше 450 °C в твердом остатке относительно медленно проходят дальнейшие химические и физические процессы, которые приводят к образованию жидкости и газа. Так как высокий выход обугленного материала наблюдался при 250 °C, выход конечных продуктов может ограничиваться термическим разложением экстрактивных веществ и гемицеллюлозы в древесине при температуре от 150 до 260 °C. Целлюлоза подвергается термическому разложению при температурах от 250 до 380 °C, а разложение лигнина проходит при температурах от 280°C до 650°C [11, 17,71]. Лигнин – основной источник углистого остатка, образующегося при традиционном пиролизе биомассы, в то время как целлюлоза и гемицеллюлоза являются основными источниками летучих веществ.

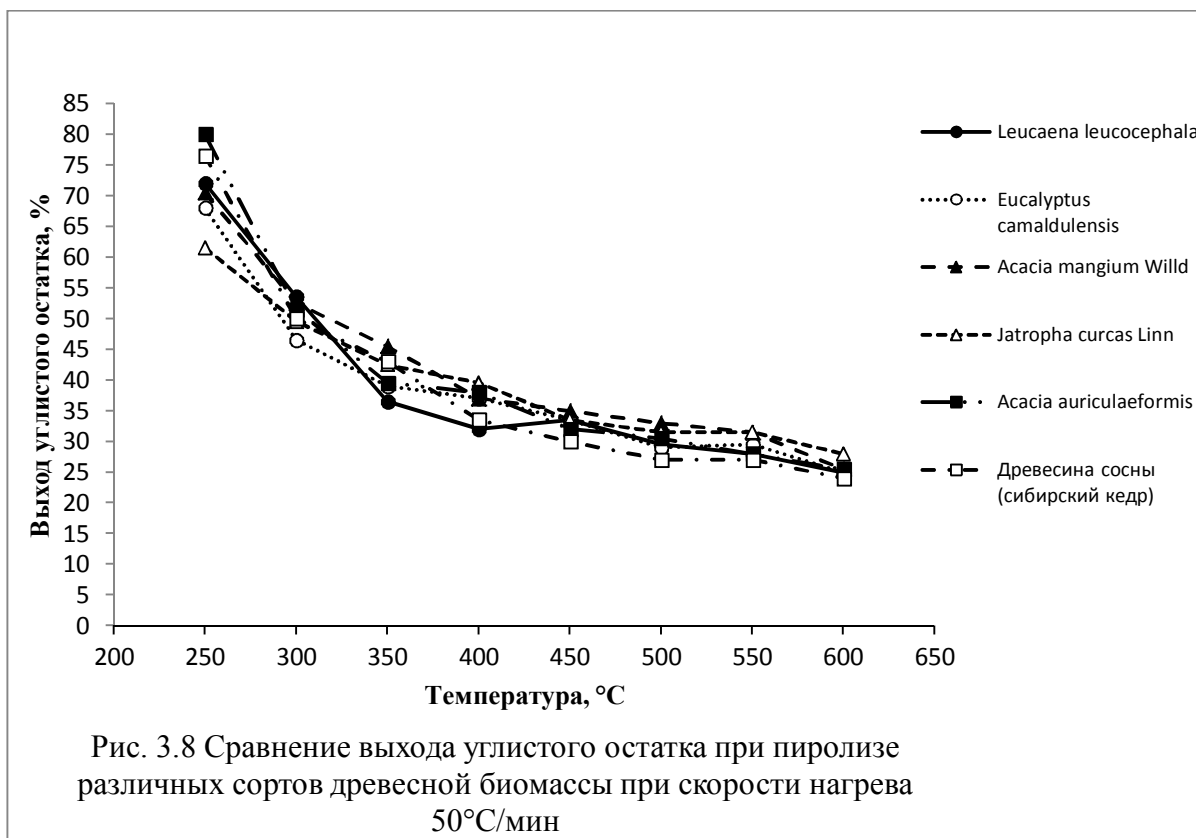
Наибольшая массовая доля выхода твердого остатка при пиролизе всех сортов биомассы составляла 80% при температуре 250 °C, и минимальная доля выхода углистого продукта составляла 24-28% при температуре 600 °C. Другими словами, пиролитическая конверсия интенсифицируется при повышении температуры пиролиза. Уменьшение выхода полукокса при увеличении температуры может объясняться либо более интенсивным первичным разложением древесины при высокой температуре либо вторичным разложением углистого остатка.

### **3.3 Сравнение распределения продуктов пиролиза различных видов древесной биомассы**

Проведено сравнение характеристик полученных при пиролизе продуктов исследованных видов древесины.



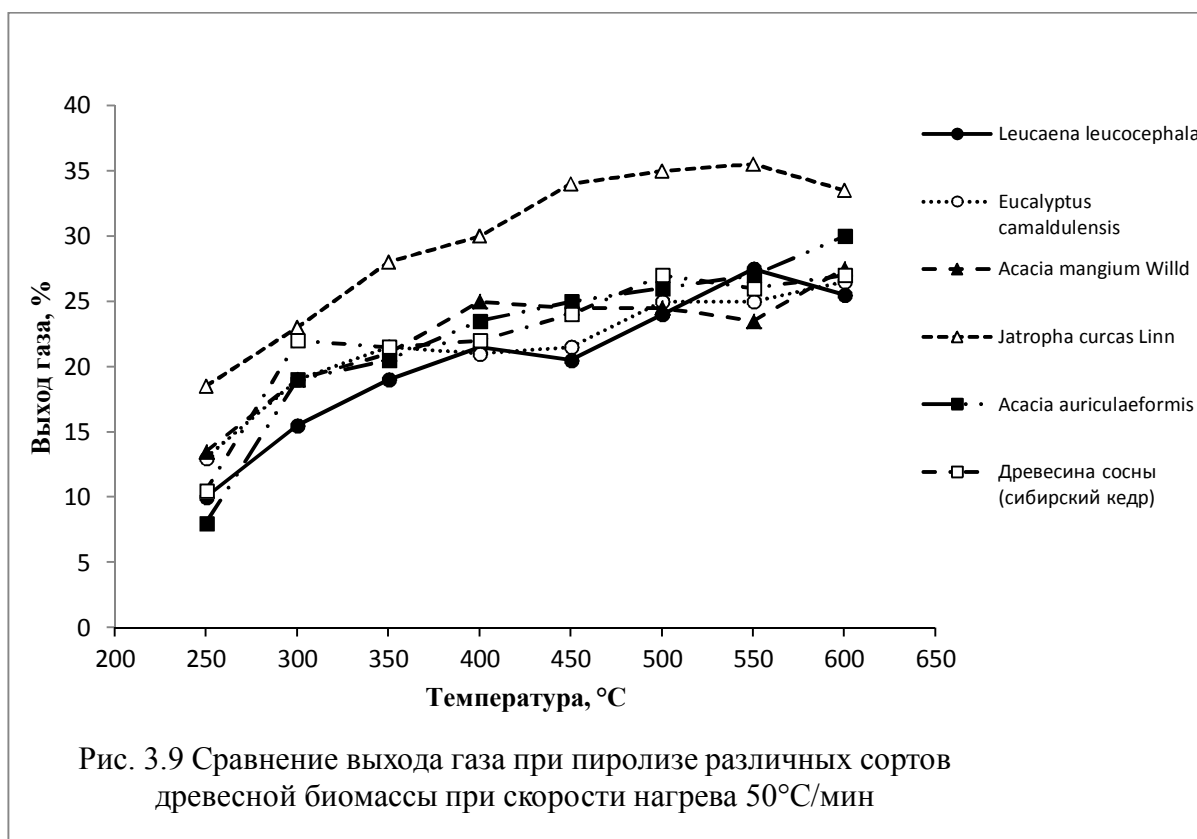
Как видно из рис. 3.7, изменения выхода жидкости были аналогичными при пиролизе всех исследовавшихся видов древесной биомассы. Интересно отметить, что по сравнению с другими сортами древесины при температуре пиролиза 350 - 600 °C, при пиролизе липы (*Jatropha Curcas Linn*) имел место наименьший выход жидкости (38,5% при 600 °C). По результатам эксперимента было установлено, что максимальный выход жидкости составлял 44,5 - 49,5% при температуре пиролиза 600 °C пяти других видов древесной биомассы. Можно подчеркнуть, что во всем диапазоне изменения температур эксперимента отклонения по массовой доле жидких продуктов пяти видов древесины были незначительные (от 5% до 13%). Учитывая существенные отличия структуры, условий роста, регионов распространения и многих других свойств этих видов древесины, можно сделать обоснованное заключение об общности процессов их пиролиза несмотря на все вышеупомянутые отличия в свойствах исходной биомассы.



На рис. 3.8 представлены сравнительные показатели влияния температуры на выход твердого остатка при пиролизе исследовавшихся сортов древесной биомассы. При температуре 250 - 350°C скорость пиролитической конверсии была высокой. В диапазоне температур 400 - 600°C эта скорость уменьшалась существенно. Однако ход термической конверсии углистого остатка при пиролизе всех сортов биомассы был почти одинаковым. В температурном интервале 250 - 600°C выход этого продукта при пиролизе древесины *Leucaena leucosephala* составил 25 - 72%, *Eucalyptus camaldulensis* - 25 - 68%, *Acacia mangium* Willd - 25,5 - 70,5%, *Jatropha curcas* Linn - 28 - 61,5%, *Acacia auriculaeformis* - 25,5 - 80% и при пиролизе древесины сосны - 24 - 76,5%.

По настоящему неочевидным результатом (до проведения экспериментальных исследований) можно считать адекватность изменения с ростом температуры доли твердого остатка в продуктах термического разложения всех исследовавшихся и достаточно существенно отличающихся (как уже выше отмечалось) по своим исходным свойствам шести видов

древесной биомассы. Такой уровень идентичности экспериментальных зависимостей (рис. 3.8) дает основания для вывода о возможности прогностического моделирования аналогичных характеристик других видов древесной биомассы. Очевидно, что при всей специфике условий роста конкретных видов древесины на различных континентах и особенностей содержания различных питательных веществ в почвах этих регионов процессы термического разложения разных видов древесной биомассы протекают по существу по идентичным схемам и даже с очень незначительно отмечающимися количественными характеристиками этих процессов.



Выход газа при пиролизе различных сортов древесной биомассы показан на рис. 3.9. Как видно, образование газа проходит интенсивно в температурном интервале 250 - 400 °C. Начиная с 450 - 600 °C выход газа постепенно сокращается. Полученные результаты показали, что кривые, характеризующие интенсивность образования газа, аналогичны для всех видов сырья. Интересно отметить, что при пиролизе древесины липы

(*Jatropha curcas* Linn) выделялось наибольшее количество газа, а наименьшее количество газа (по сравнению с другими образцами) при пиролизе древесины *Leucaena leucoserphala*. Химический состав биомассы данных видов деревьев отличается от биомассы других видов (по содержанию гемицеллюлозы, целлюлозы, лигнина, органических и неорганических веществ). *Jatropha curcas* Linn — это кустарник с неплотным расположением волокон, а прочие виды — это многолетние деревья с более плотно расположенными волокнами. Последнее может вызвать различия в количестве продуктов, полученных при пиролизе разных видов биомассы. В целом по результатам исследований установлено, что распределение продуктов пиролиза любого вида биомассы зависит от нескольких факторов, в особенности от термических условий протекания пиролиза. Кроме того, вид, внутренние свойства и состав источника биомассы также влияют на распределение газообразных продуктов пиролиза на выходе. Во время экспериментов объем полученного газа составлял от 8 до 18,5 % при температуре 250 °C, и от 25,5 до 33,5% при температуре 600 °C при пиролизе всех видов биомассы.

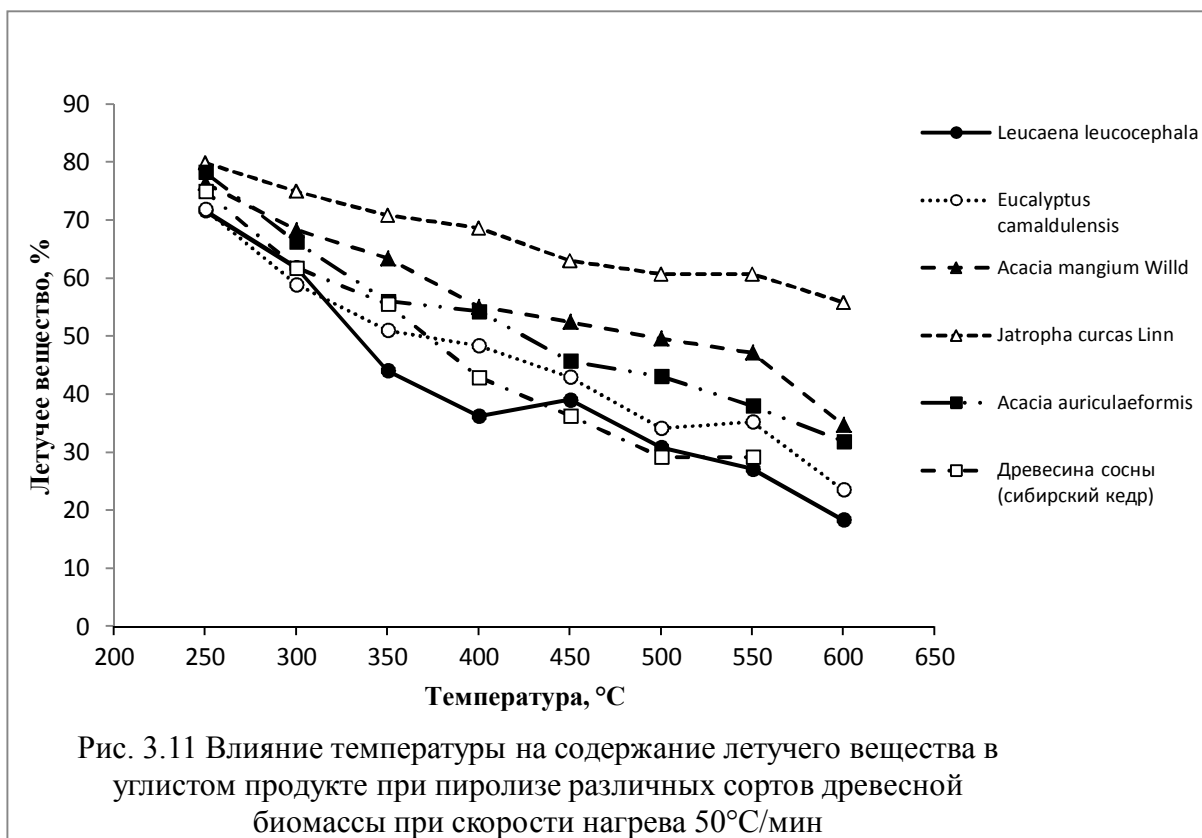
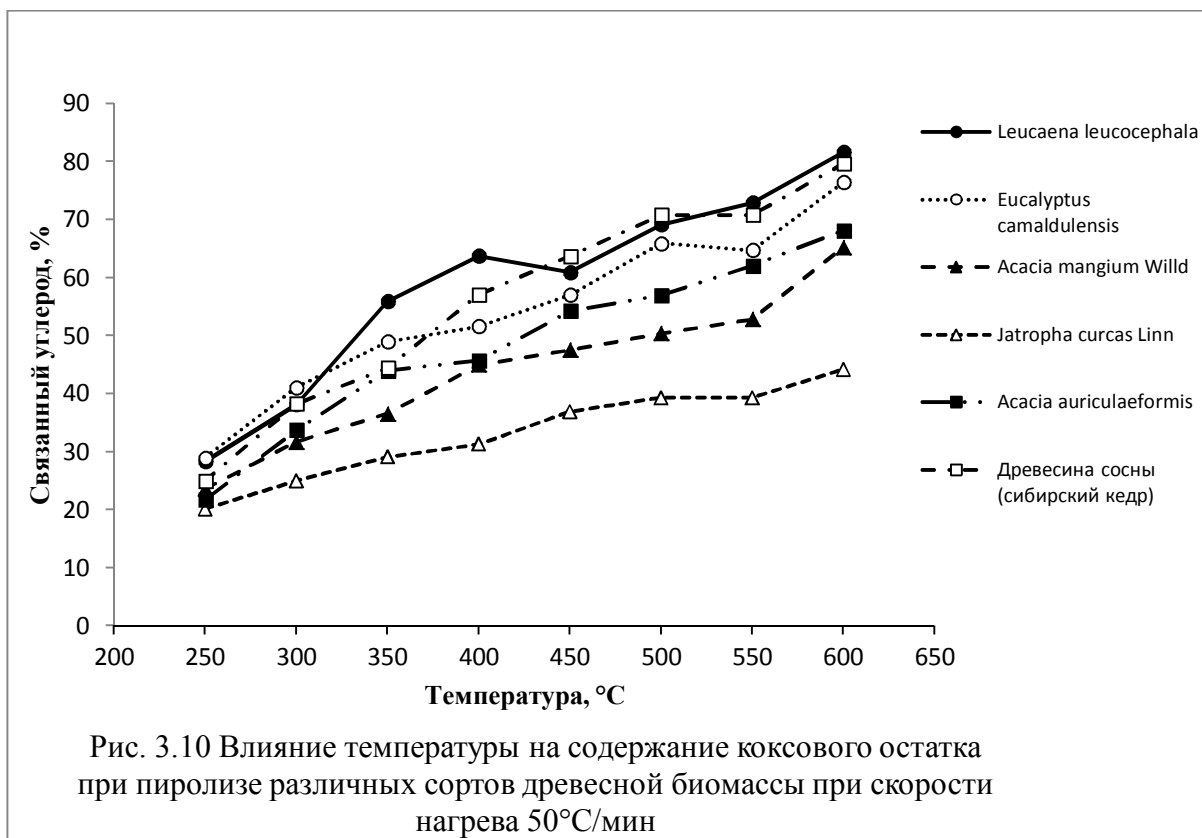
### **3.4 Влияние температуры на состав углистого остатка**

Серия экспериментов проведена с целью установления влияния температуры на состав коксового остатка и летучего вещества. Эксперименты проводились при скорости нагревания 50 °C мин<sup>-1</sup> при различных температурах. Результаты опытов по отделению летучего вещества от твердого остатка с использованием различных схем пиролиза представлены в таблице 3.3 и на рис. 3.10 – 3.11. Как правило, данный процесс зависел от вида сырья и параметров процесса пиролиза, среди которых температура играла важнейшую роль. Установлено, что после пиролиза сырья в связанном углероде практически не оставалось летучего вещества.

Таблица 3.3

Состав углистого остатка на выходе при различных температурах

| Образец<br>биомассы                       | Состав<br>(% масс.)  | Температура (°C) |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------------------|----------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                           |                      | 250              | 300   | 350   | 400   | 450   | 500   | 550   | 600   |
| Leucaena<br>Leucosephala                  | Летучее вещество     | 71,67            | 61,87 | 44,11 | 36,25 | 39,10 | 30,85 | 27,14 | 18,40 |
|                                           | Связанный<br>углерод | 28,33            | 38,13 | 55,89 | 63,75 | 60,90 | 69,15 | 72,86 | 81,60 |
| Eucalyptus<br>Camaldulensis               | Летучее вещество     | 71,91            | 58,92 | 51,03 | 48,38 | 42,99 | 34,14 | 35,25 | 23,60 |
|                                           | Связанный<br>углерод | 28,09            | 41,08 | 48,97 | 51,62 | 57,01 | 65,86 | 64,75 | 76,40 |
| Acacia<br>Mangium<br>Willd,               | Летучее вещество     | 76,41            | 68,32 | 63,45 | 55,05 | 52,49 | 49,61 | 47,21 | 34,78 |
|                                           | Связанный<br>углерод | 23,59            | 31,68 | 36,55 | 44,95 | 47,51 | 50,39 | 52,79 | 65,22 |
| Jatropha Curcas<br>Linn,                  | Летучее вещество     | 79,89            | 75,01 | 70,89 | 68,68 | 63,07 | 60,73 | 60,73 | 55,82 |
|                                           | Связанный<br>углерод | 20,11            | 24,99 | 29,11 | 31,32 | 36,93 | 39,27 | 39,27 | 44,18 |
| Acacia<br>Auriculaeformis                 | Летучее вещество     | 78,30            | 66,29 | 56,05 | 54,32 | 45,75 | 43,08 | 38,00 | 31,92 |
|                                           | Связанный<br>углерод | 21,70            | 33,71 | 43,95 | 45,68 | 54,25 | 56,92 | 62,00 | 68,08 |
| Древесина<br>сосны<br>(сибирский<br>кедр) | Летучее вещество     | 75,02            | 61,78 | 55,56 | 42,96 | 36,30 | 29,22 | 29,22 | 20,38 |
|                                           | Связанный<br>углерод | 24,98            | 38,22 | 44,44 | 57,04 | 63,70 | 70,78 | 70,78 | 79,62 |



Эксперименты показали, что образование углистого остатка протекает одновременно с интенсивным выделением летучих продуктов (рис. 3.11). Доля летучего вещества уменьшалась при увеличении температуры, однако увеличилась доля связанного углерода. В исходных образцах древесины *Leucaena leucosephala*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Acacia mangium* Willd, *Jatropha curcas* Linn, *Acacia auriculaeformis*, древесины сосны содержание летучего вещества составило 78,04 %, 78,53%, 79,60%, 84,39 %, 81,43%, и 79,41%, соответственно. При температуре 250 °С из исходных образцов древесины выделилось от 20 до 38,5 % летучего вещества; при температуре 400 °С от 60,5 до 66,5 %, и при температуре 500 °С — более 67 % от исходного содержания летучих веществ во всех образцах. Как видно, выделение основного объема веществ проходило в малом температурном интервале – около 450 °С; при повышении температуры кривая выделения летучих стала более плавной.

В температурном интервале 250 - 600 °С содержание связанного углерода росло с повышением температуры и составило 28,33 – 81,60 % в древесине *Leucaena leucosephala*, 28,09 - 76,40 % в древесине *Eucalyptus camaldulensis*, 23,59 - 65,22 % в древесине *Acacia mangium* Willd, 20,11 – 44,18 % в древесине *Jatropha curcas* Linn, 21,70 - 68,08 % в древесине *Acacia auriculaeformis* и 24,98 – 79,63% в сосновой древесине. Количество летучего вещества в составе древесины *Jatropha curcas* Linn было значительно выше, чем при пиролизе остальных видов древесины, благодаря тому, что основной компонент древесины данного вида содержит большее количество гемицеллюлозы по сравнению с другими видами. Вид *Jatropha curcas* Linn не имеет ядровой древесины, и его волокна расположены неплотно. С другой стороны, древесина *Leucaena Laucosephala* и сосны показали наивысшее содержание связанного углерода в твердом остатке, поэтому возможно, что их главный компонент содержит больше лигнина по сравнению с другими видами. При температуре 600 °С выход связанного углерода был достаточно высоким. Как показано на рис. 3.10, качество углистого остатка выше

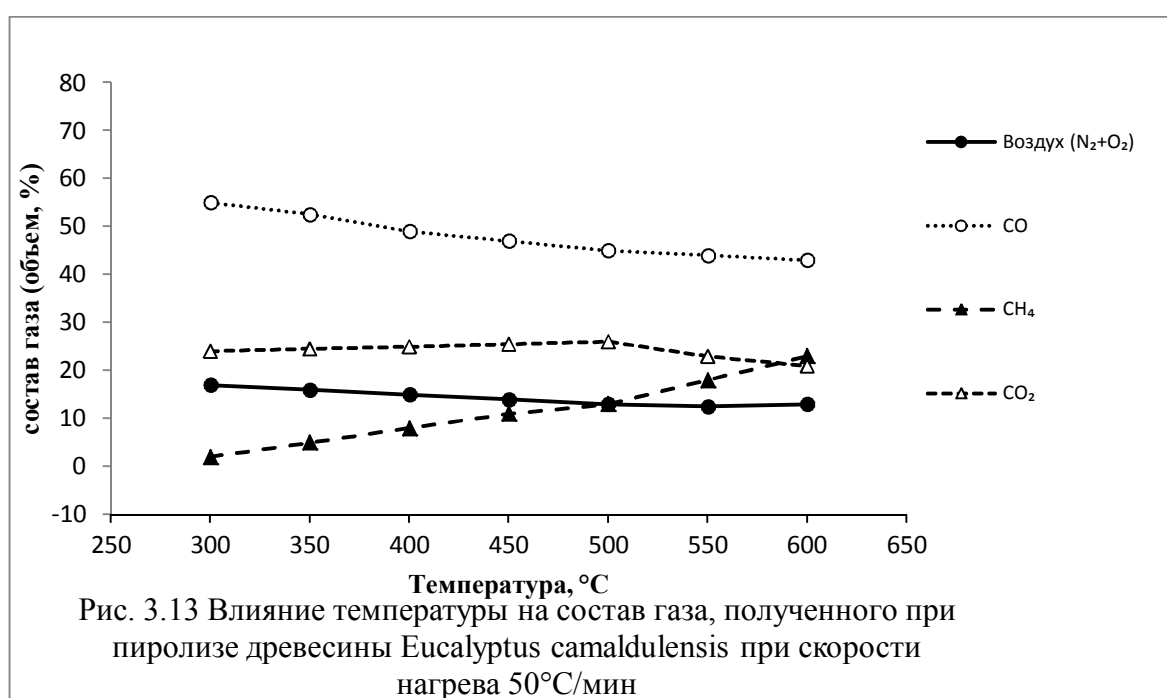
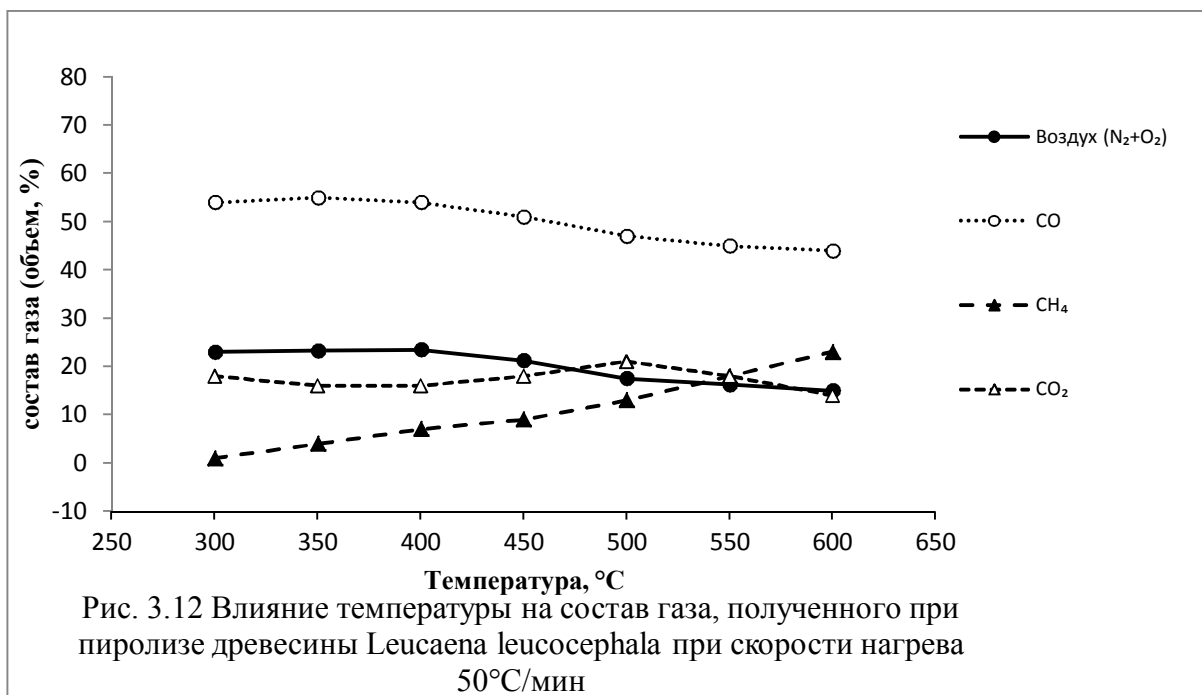
благодаря содержанию связанного углерода. Поэтому древесина сосны и *Leucaena leucoserphala* является наиболее пригодной для производства древесного угля. Его состав говорит о том, что такая древесина может использоваться в качестве сырья для производства, в частности, активированного угля за счет высокого содержания связанного углерода и низкой зольности.

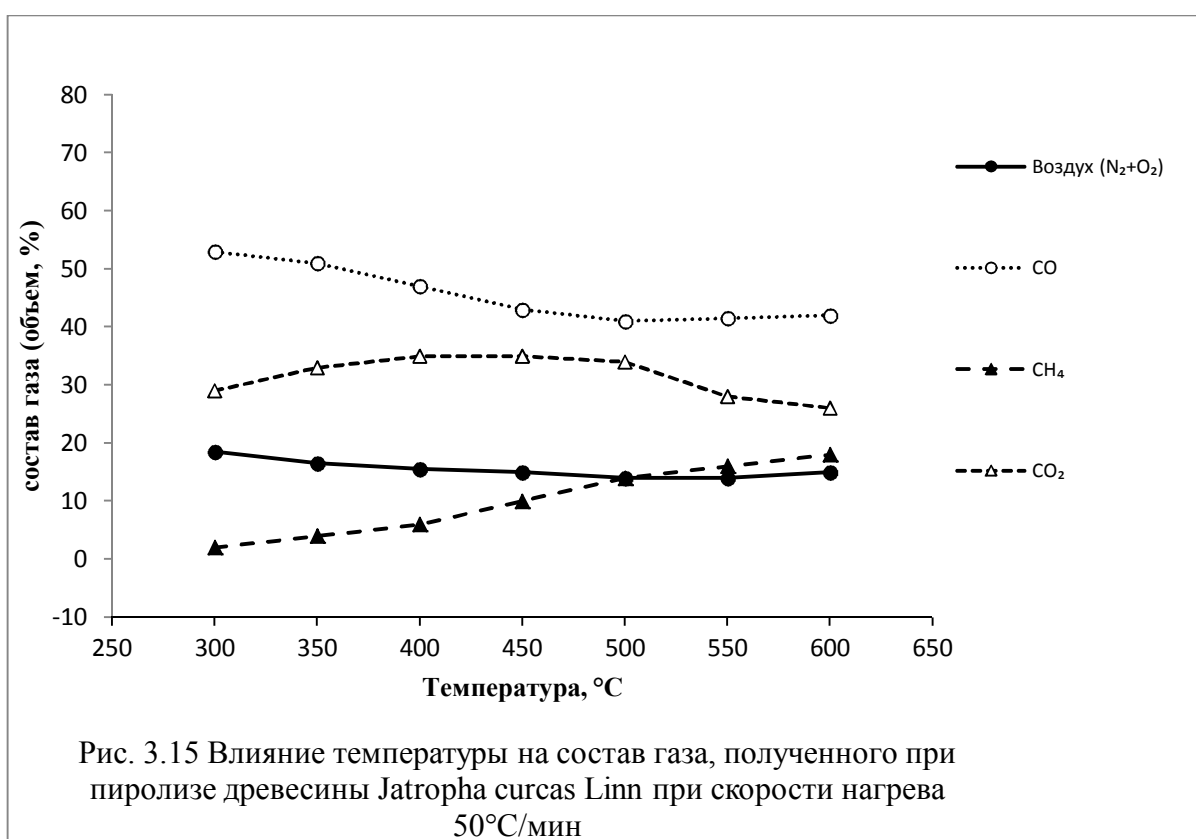
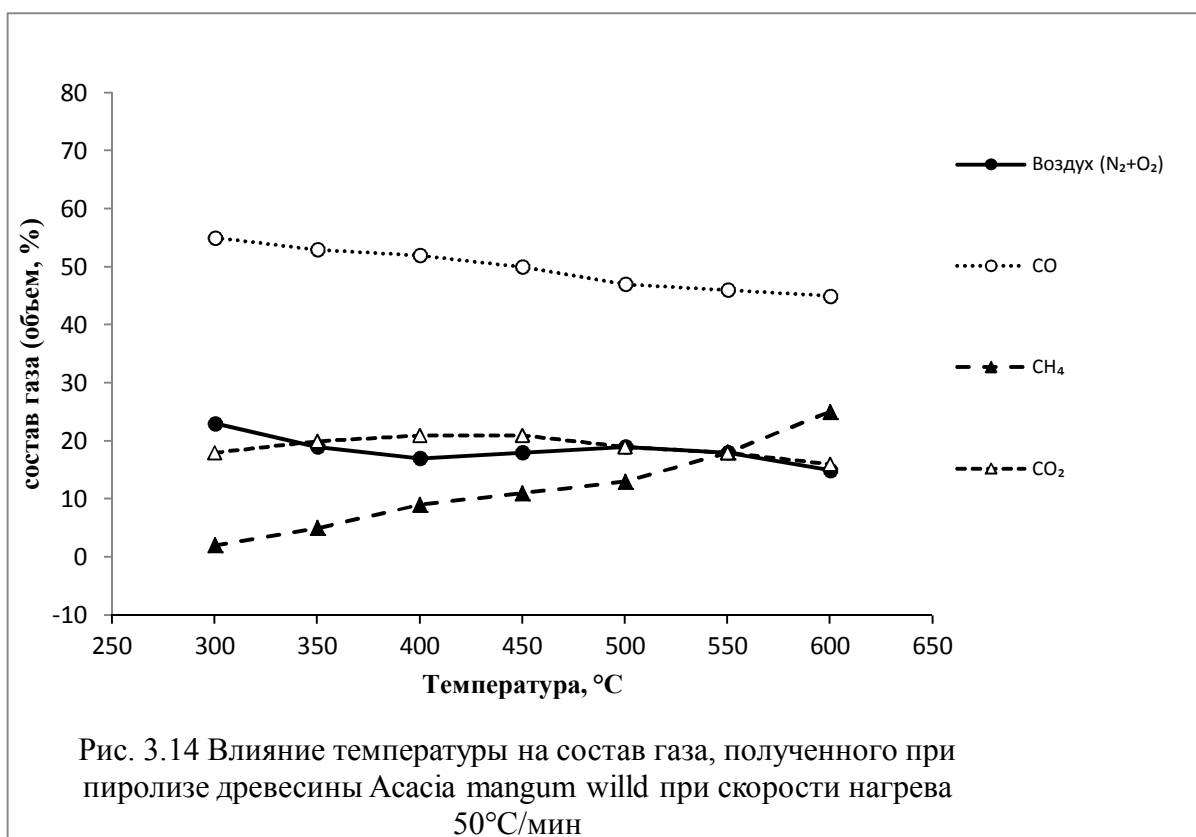
### 3.5 Влияние температуры на состав газа

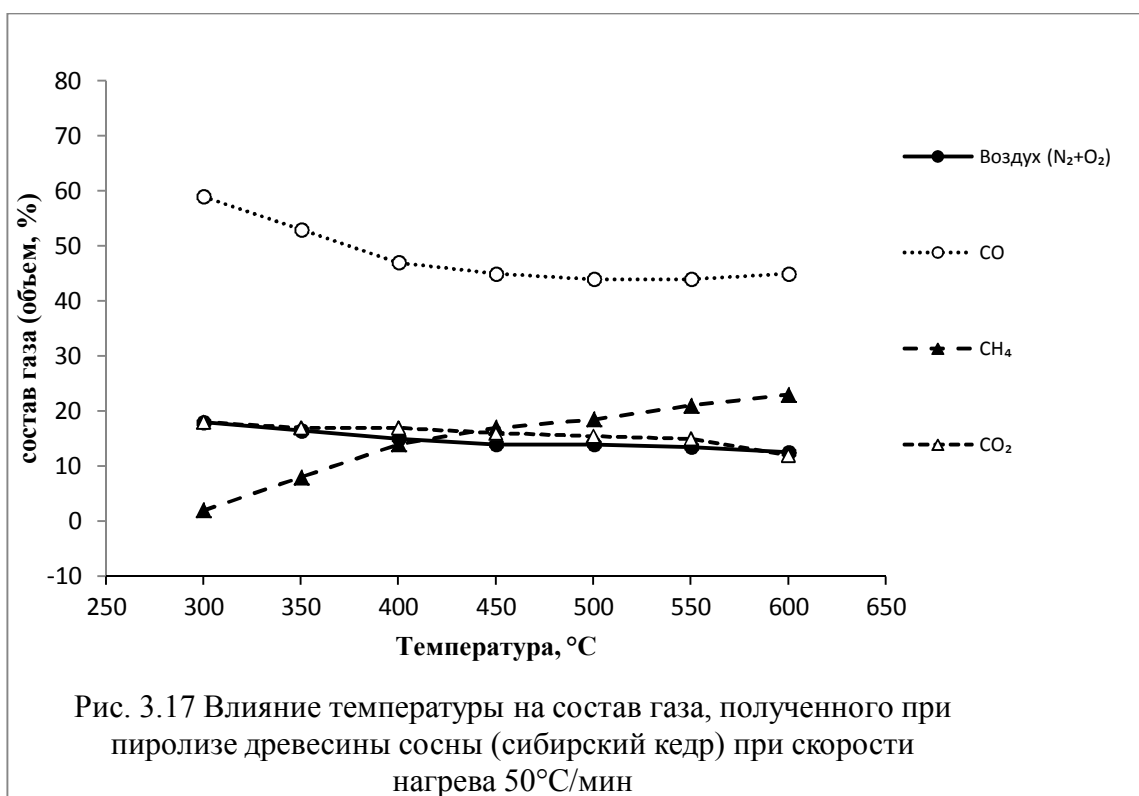
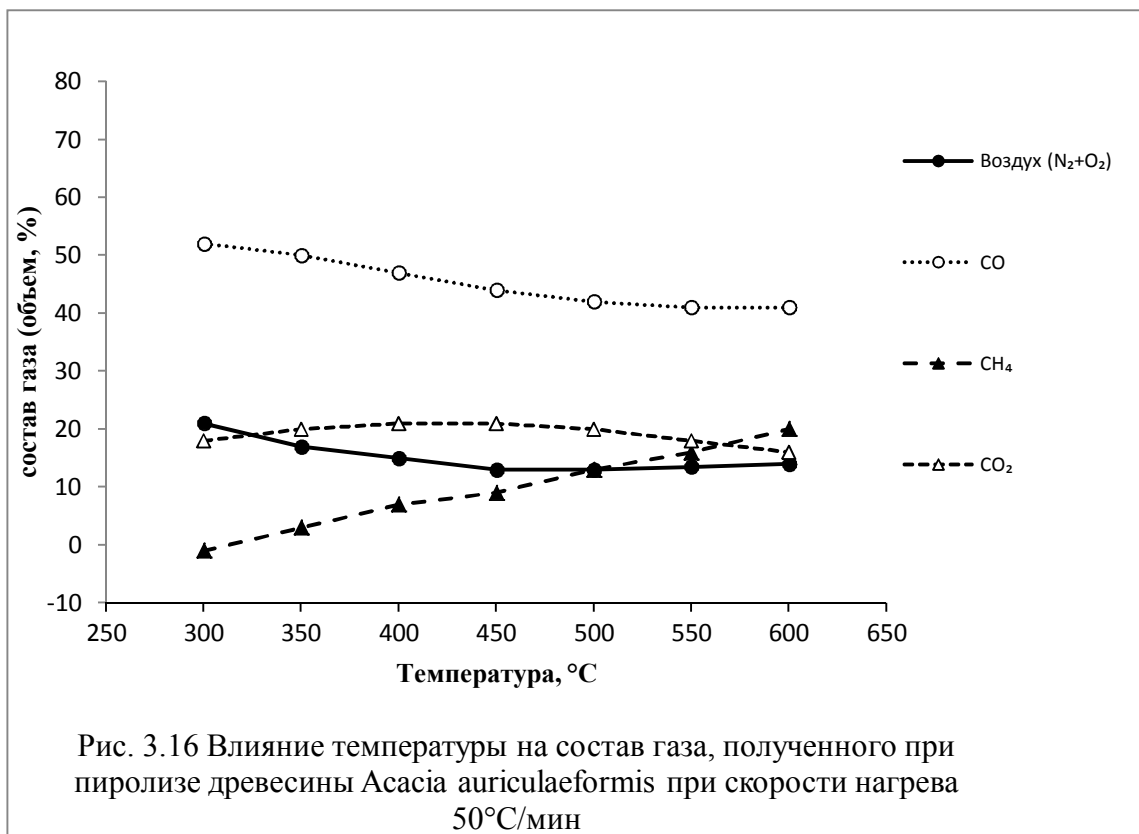
Состав компонентов в газе, полученном в процессе пиролиза различных видов биомассы, зависит от температуры реакции. Как уже отмечалось, материал биомассы состоит, в основном, из трех видов полимеров: целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. При пиролизе в инертной или окисляющей атмосфере первоначально происходит термическое разложение материалов исходной биомассы. Целлюлоза в основном выделяет CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и т.д.; гемицеллюлоза выделяет CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и некоторые углеводороды, а лигнин - CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и т.д. [89]. При проведении исследований газ, полученный при пиролизе древесной биомассы, собирался в газовый баллон, и проводился его анализ в газовом хроматографе (SHIMADZU-GC-14B) с использованием термокatalитического детектора. Распределения компонентов газа, полученного при различных конечных температурах пиролиза, представлены на рисунках 3.12-3.17. Были выделены угарный газ (CO), углекислый газ (CO<sub>2</sub>), метан (CH<sub>4</sub>).

Специальная серия экспериментов проведена с целью установить влияние температуры на состав газообразных продуктов. Результаты эксперимента представлены следующим образом. На рисунках 3.12-3.17 показаны концентрации CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и воздуха (N<sub>2</sub>+ O<sub>2</sub>) в газе, полученном из древесины *Leucaena leucoserphala*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Acacia mangium* Willd., *Jatropha curcas* Linn., *Acacia auriculaeformis* и сосны, соответственно. При температурах 300 - 400 °C газовая смесь в основном состоит из CO и CO<sub>2</sub>, а также содержит некоторое количество N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>.

Происхождение CO и CO<sub>2</sub> в основном зависит от разложения целлюлозы и гемицеллюлозы. С другой стороны, выделение CO и CO<sub>2</sub> при более высокой температуре может быть вызвано разложением лигнина [11, 125]. При температурах от 300 до 500°C содержание CO<sub>2</sub> незначительно растет; содержание CO, напротив, уменьшается. Затем, при дальнейшем увеличении температуры, содержание CO<sub>2</sub> падает, а содержание CO остается стабильным.







В экспериментах установлено, что увеличение температуры способствует выделению метана ( $\text{CH}_4$ ). При этом содержание воздуха уменьшается. Образование  $\text{CH}_4$  происходило за счет разложения лигнина, поскольку его концентрация увеличивалась во время процесса разложения при высоких температурах. Образование  $\text{CH}_4$  происходило за счет выделения метаксильных групп, включающего разрыв связи C-C [126].

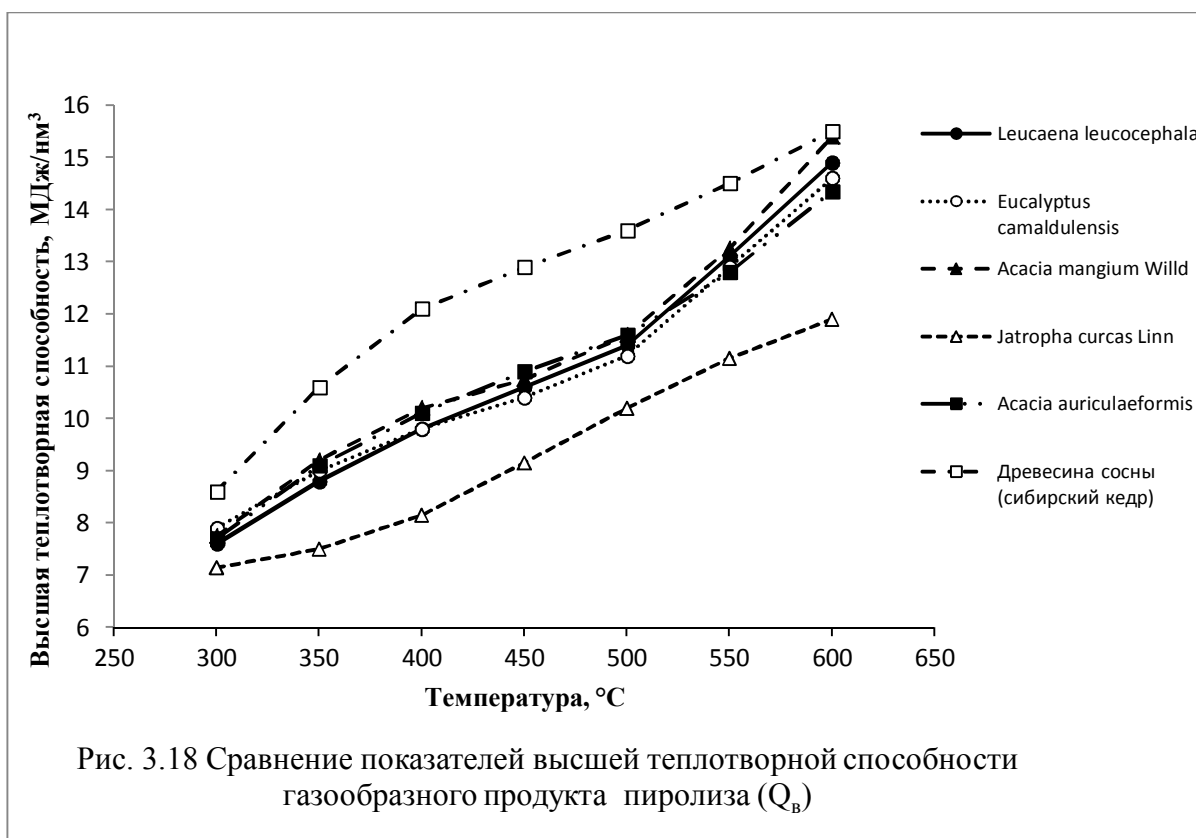
Наибольшее количество  $\text{CH}_4$  было обнаружено в газовом продукте, образовавшемся при пиролизе *Acacia mangium* Willd и древесины сосны, при этом  $600^\circ\text{C}$  является оптимальной температурой для производства метана (23,47 % от объема полученного газа). Наибольшее количество  $\text{CO}_2$  было обнаружено в газовом продукте, образовавшемся при пиролизе *Jatropha curcas* Linn при температуре  $400^\circ\text{C}$  (32,92 % от объема полученного газа). Как правило, монооксид углерода выделяется в больших количествах при пиролизе всех видов биомассы. Максимальное количество окиси углерода было получено при пиролизе древесины сосны (59,33 % от объема полученного газа) при температуре  $300^\circ\text{C}$ . Содержание воздуха ( $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ) незначительно уменьшалось с увеличением температуры.

В данном эксперименте содержание  $\text{H}_2$  не было выявлено. Возможно,  $\text{H}_2$  содержался с пирогазе в ничтожно малом количестве, или же выделение  $\text{H}_2$  может происходить только при температуре выше  $600^\circ\text{C}$ , или же он может вступать в реакцию с  $\text{CO}_2$  и обращаться в метан или другие продукты. Следует отметить, что содержание метана установлено в экспериментах выше, чем ранее получено исследователями [39, 40, 127, 128] для других сортов древесины. Высшую теплотворную способность ( $Q_v$ , МДж/нм<sup>3</sup>) сухого пирогаза можно рассчитать с использованием уравнения:

$$Q_v = \sum X_i H_i, \quad (3.2)$$

где  $X_i$  – объем, пропорциональный объему вида  $i$ ;  $H_i$  — высшая теплотворная способность вида  $i$  пирогаза ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ );  $\text{CO} = 13,1$  МДж/нм<sup>3</sup> и  $\text{CH}_4 = 41,2$  МДж/нм<sup>3</sup> [129].

Согласно уравнению (3.2), показатель  $Q_v$  сильно зависит от коэффициента для метана. На рис. 3.18 представлены показатели высшей теплотворной способности пирогаза, полученного при пиролизе исследовавшихся сортов древесной биомассы. Высшая теплотворная способность растет с увеличением температуры. Тем не менее, древесина *Acacia mangium* Willd и древесина сосны дали больший выход пирогаза ( $CO + CH_4$ ) с высоким энергосодержанием ( $\sim 15.33$ - $15.42$  МДж/нм<sup>3</sup>). При этом газ, полученный из древесины *Jatropha curcas* Linn, имел самое низкое энергосодержание ( $\sim 11.94$  МДж/нм<sup>3</sup>). Высшая теплотворная способность  $Q_v$  пирогаза, полученного из всех образцов биомассы, находилась в диапазоне  $7,16 - 15,33$  МДж/нм<sup>3</sup> при температуре от 300 до 600 °С, и её максимальная величина была получена при температуре 600°С. Газ с энергосодержанием  $12 - 15$  МДж/нм<sup>3</sup> принято считать газовым топливом среднего уровня калорийности и он может непосредственно использоваться для производства энергии в двигателях внутреннего сгорания, газовых турбинах и паровых бойлерах [90].



Соотношение между температурой пиролиза и высшей теплотворной способностью газа были установлены в виде многочлена второй степени следующим образом:

$$Acacia\ mang. \quad Q_B = 7,226 - 0,0085T + 0,00003606T^2, \quad (3.3)$$

$$Acacia\ auric. \quad Q_B = 2,0349 + 0,0177T + 0,000004088T^2, \quad (3.4)$$

$$Leucaena\ leuco. \quad Q_B = 5,6522 - 0,0015T + 0,00002783T^2, \quad (3.5)$$

$$Jatropha \quad Q_B = 6,0762 - 0,0032T + 0,000021764T^2, \quad (3.6)$$

$$Pine\ wood \quad Q_B = -4,6513 + 0,0562T - 0,000038181T^2, \quad (3.7)$$

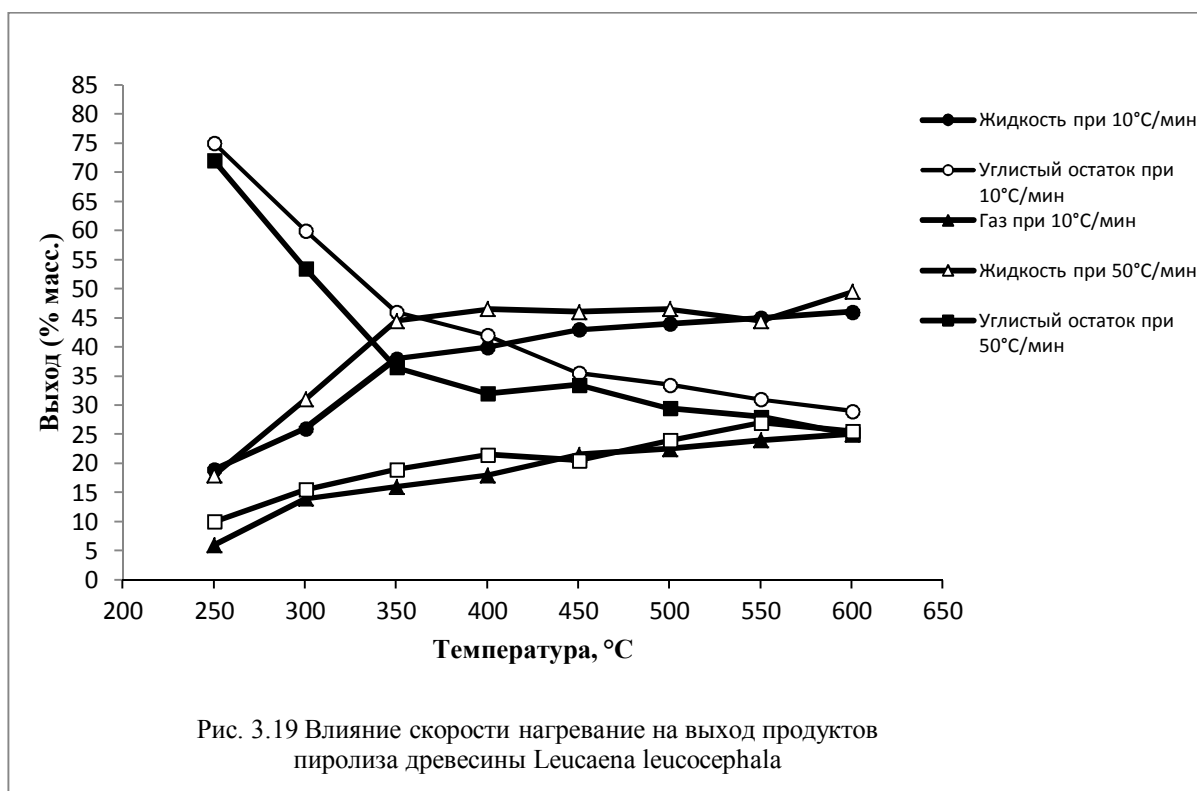
$$Eucalyptus \quad Q_B = 7,5246 - 0,0083T + 0,000033144T^2, \quad (3.8)$$

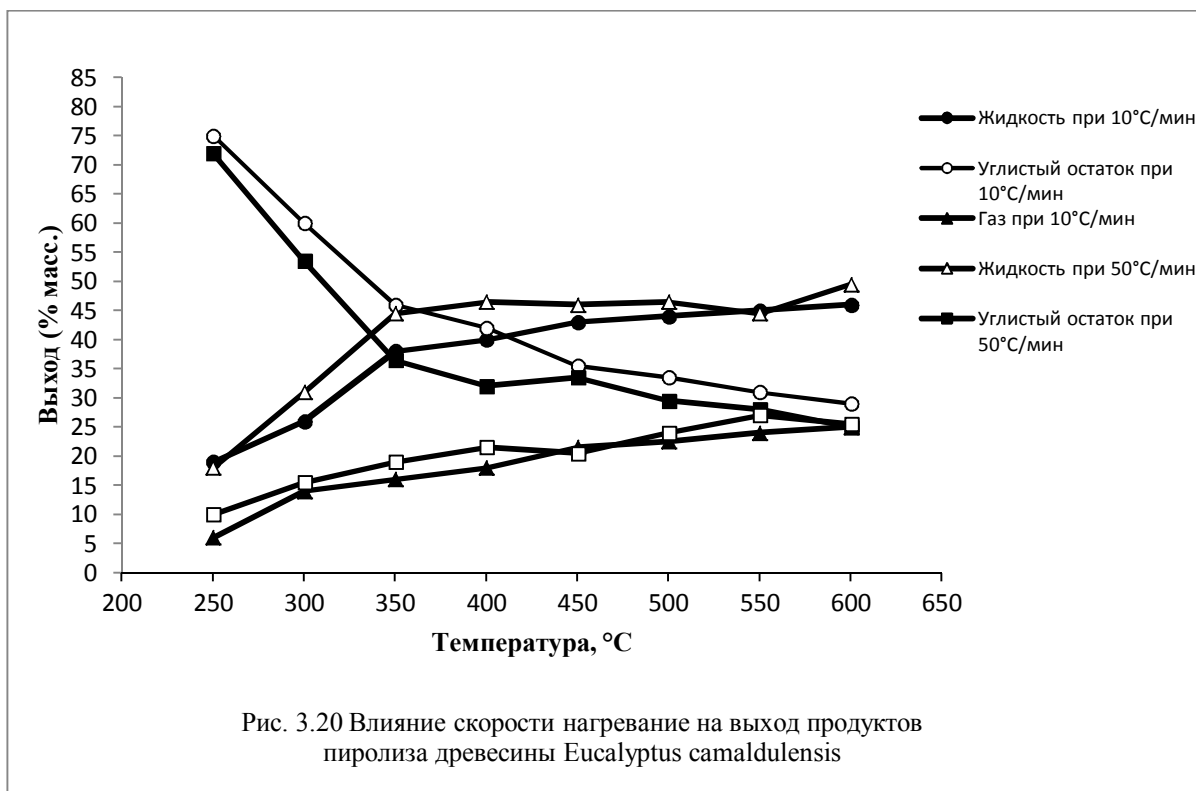
### 3.6 Влияние скорости нагревания на выход продуктов пиролиза

Известно [3], что скорость нагрева — один из наиболее важных параметров, влияющих на выход продуктов во время процесса пиролиза. При низкой скорости нагрева достаточно велико сопротивление переносу массы или тепла внутри частиц образца. Увеличение скорости нагревания позволяет интенсифицировать процессы переноса тепла и массы и увеличить выход газа и жидкости при одновременном уменьшении твердого остатка. Анализ влияния этого фактора представляет особый интерес и потому, что, как установлено по результатам выполненных экспериментальных исследований, процесс медленного пиролиза биомассы является энергоемким. На реализацию термической конверсии единицы массы древесины до температуры 600°C требуется в течение нескольких десятков минут (до часа) нагревать образец (находящийся в реакторе) до высоких температур. При этом затраты энергии с ростом линейных размеров образца биомассы (е)

увеличиваются пропорционально  $e^3$ , даже если не рассматривать энергозатраты на предварительную сушку сырья до полного удаления влаги. В этой связи увеличение скорости нагрева древесины с 10°C/мин до 50°C/мин и соответствующее снижение времени нагрева до завершения термической конверсии может быть очень энергоэффективным мероприятием при условии сохранения состава и качества конечных продуктов процесса регулируемого термического разложения древесной биомассы.

Серия экспериментов проведена с целью установления влияния скорости нагрева на выход продуктов пиролиза. Образцы древесной биомассы подвергались пиролизу при скоростях нагрева 10 °C мин<sup>-1</sup> и 50 °C мин<sup>-1</sup> при различных температурах пиролиза от 250 до 600 °C. Результаты исследования представлены на рис. 3.19 – 3.24 и в таблице 3.4.



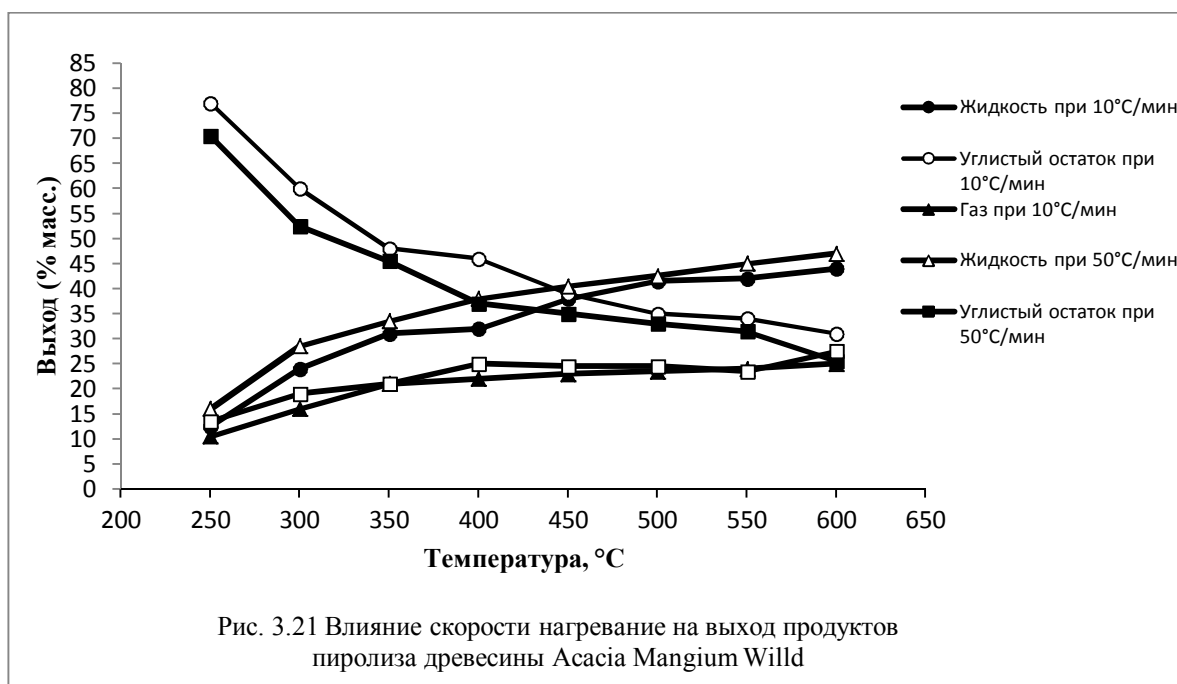


Было установлено, что при температуре около 500 °C выход углистого остатка уменьшился с 33,5 % до 29,5 % при пиролизе древесины *Leucaena leucosephala*; с 35,5 % до 29 % - древесины *Eucalyptus camaldulensis*; с 35 % до 33 % - древесины *Acacia mangium* Willd.; с 34% до 31,5% - древесины *Jatropha curcas* Linn.; с 38 % до 30,5 % - древесины *Acacia auriculaeformis*; и с 32 % до 27 % при пиролизе древесины сосны, когда скорость нагревания возросла с 10 °C мин<sup>-1</sup> до 50 °C мин<sup>-1</sup> (рис. 3.8). Это может быть связано с тем фактом, что быстрое нагревание приводит к быстрой деполимеризации твердого вещества с образованием летучих веществ, в то время как при более низкой скорости нагревания дегидрирование проходит более стабильно, образование гидратцеллюлозы проходит медленно и является ограниченным [82].

В экспериментах выход жидкости был невысоким при низкой скорости нагревания и слабо увеличивался с ее ростом — с 44 % до 46,5 % при пиролизе древесины *Leucaena leucosephala*, с 42 % до 46 % при пиролизе

древесины *Eucalyptus camaldulensis*, с 41,5 % до 42,5 % при пиролизе древесины *Acacia mangium* Willd, с 33,5 % до 33,51 % при пиролизе древесины *Jatropha curcas* Linn, с 41 % до 42,5 % при пиролизе древесины *Acacia auriculaeformis*; и с 44 % до 46 % при пиролизе древесины сосны, когда скорость нагревания возросла с 10 °С мин<sup>-1</sup> и 50 °С мин<sup>-1</sup> при температуре пиролиза 500 °С. При этом повышение выхода пироожидкости из биомассы *Jatropha curcas* Linn. было менее интенсивным по сравнению с другими видами древесины.

Выход газа также увеличивался с ростом скорости нагревания, составлял от 21 % до 32,5 % при скорости нагревания 10 °С мин<sup>-1</sup> и возрастал до 24 % - 35 % при скорости 50 °С мин<sup>-1</sup> при пиролизе всех видов биомассы. Небольшое увеличение выхода жидкости и газа с повышением скорости нагревания может быть вызвано устранением барьеров для переноса массы и тепла в частицах при росте темпа нагрева [72,130].



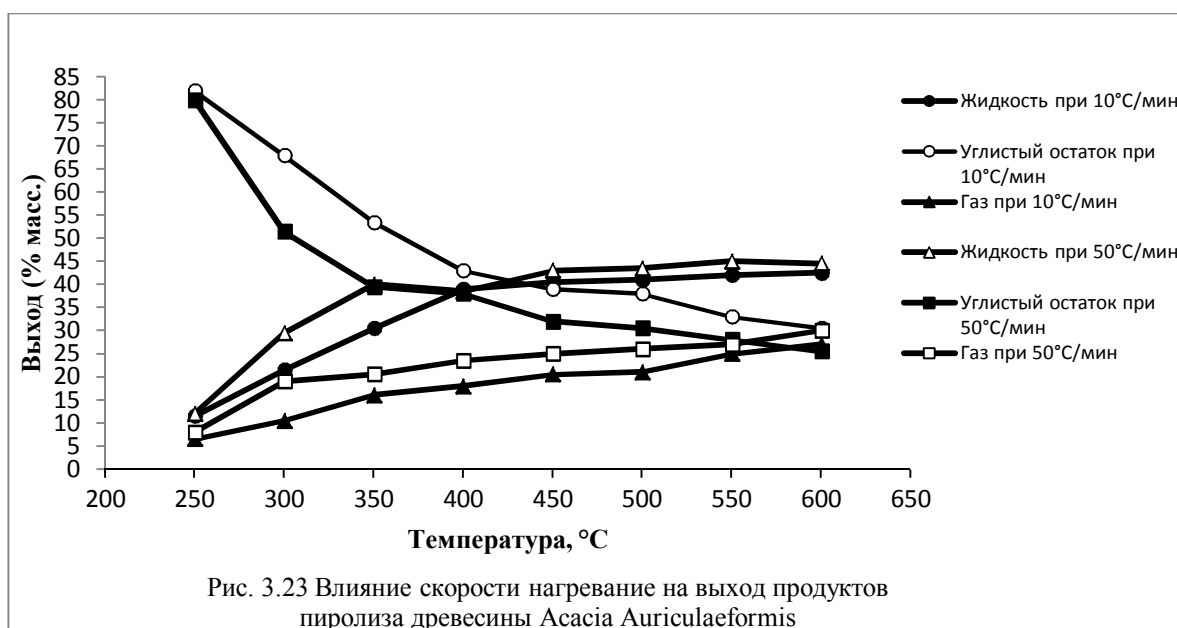


Анализ полученных результатов показывает, что отклонения результатов изменения выхода конечных продуктов всех исследовавшихся материалов при изменении скорости нагрева от  $10\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$  до  $50\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$  и погрешности экспериментального определения этих величин незначительно отличаются. Можно сделать вывод о том, что в наиболее перспективном диапазоне изменения температур термической конверсии древесной биомассы скорость нагрева не влияет на состав конечных продуктов термической конверсии. Т.е. технологии получения угlistого вещества, жидкого биотоплива и биогаза можно разрабатывать в достаточно широком диапазоне варьирования скоростей нагрева древесной биомассы с сохранением стабильного выхода конечных жидких, твердых и газообразных продуктов.

Полученный результат позволяет сделать вывод о возможности существенного снижения энергозатрат на реализацию технологий медленного пиролиза биомассы. Так, например, увеличение темпа нагрева сырья при переработке древесных отходов в два раза может создать предпосылки для снижения энергозатрат на 35-40% при реализации самых простейших технологических схем нагрева биомассы.

Следует также отметить, что по своим исходным свойствам, структуре, условиям роста и географии распространения исследованные материалы отличаются достаточно существенно. Соответственно, на основании результатов проведенных экспериментальных исследований можно сделать вывод и о возможности обобщения их основных выводов и на другие разновидности древесной биомассы. Т.е. оценка влияния скорости нагрева сырья на выход продуктов для других видов древесной биомассы может быть проведена при существенно меньшем числе экспериментов для аналогичного диапазона температур конверсионного цикла.

Полученные по результатам экспериментальных исследований закономерностей процессов медленного пиролиза шести разновидностей древесной биомассы зависимости состава конечных продуктов (твердых, жидких и газообразных) являются основанием не только для выводов о возможности существенного энергосбережения при реализации технологий термической конверсии биомассы. Результаты экспериментов также являются базой для развития моделей процессов, протекающих при нагреве древесины до высоких температур. Дальнейший анализ моделей этих процессов термической конверсии древесной биомассы может создать объективные предпосылки для разработки энергоэффективных технологий биоэнергетики переработки древесной биомассы.



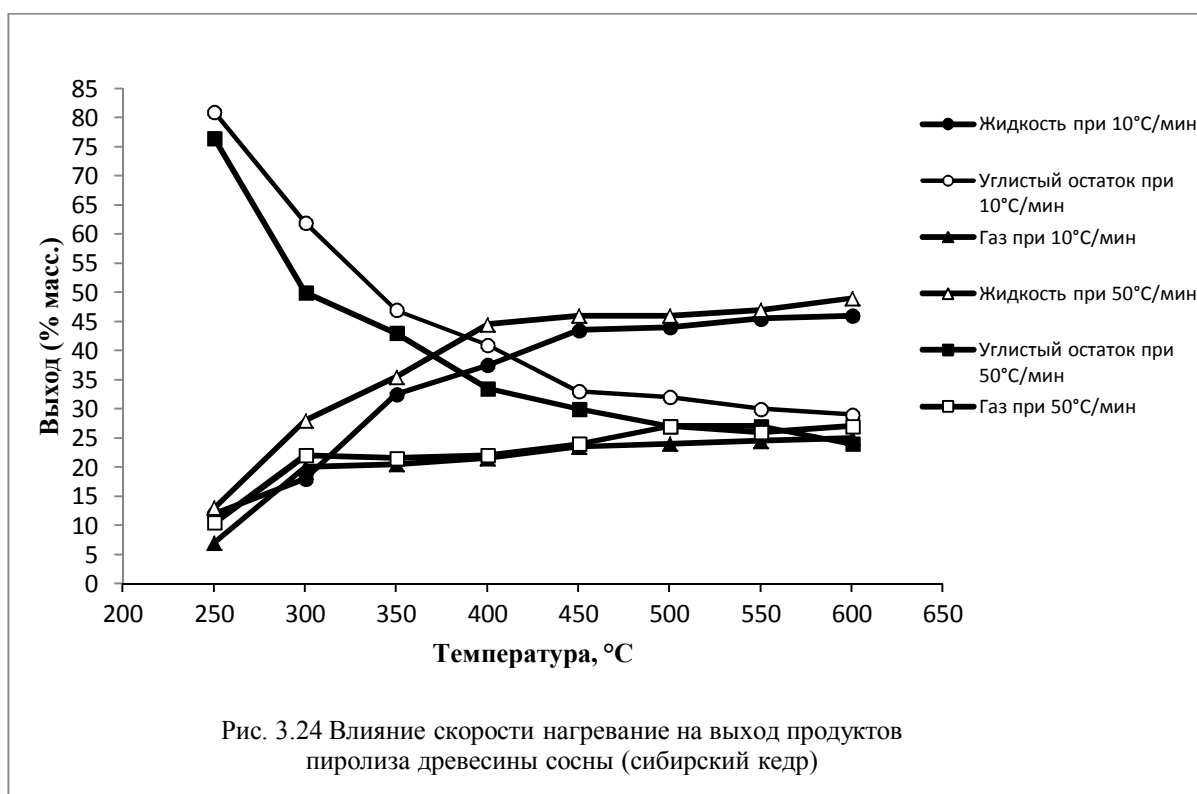


Таблица 3.4

Сравнение выхода продуктов пиролиза при различных скоростях нагрева

| Образец биомассы         | Скорость нагревания (°C/мин) | Выход (масс., %) | Температура пиролиза (°C) |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------|------------------------------|------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                          |                              |                  | 250                       | 300   | 350   | 400   | 450   | 500   | 550   | 600   |
| Leucaena Leucoccephala   | 10                           | Жидкость         | 19,00                     | 26,00 | 38,00 | 40,00 | 43,00 | 44,00 | 45,00 | 46,00 |
|                          |                              | Углистый остаток | 75,00                     | 60,00 | 46,00 | 42,00 | 35,50 | 33,50 | 31,00 | 29,00 |
|                          |                              | Газ              | 6,00                      | 14,00 | 16,00 | 18,00 | 21,50 | 22,50 | 24,00 | 25,00 |
|                          | 50                           | Жидкость         | 18,00                     | 31,00 | 44,50 | 46,50 | 46,00 | 46,50 | 44,50 | 49,50 |
|                          |                              | Углистый остаток | 72,00                     | 53,50 | 36,50 | 32,00 | 33,50 | 29,50 | 28,00 | 25,00 |
|                          |                              | Газ              | 10,00                     | 15,50 | 19,00 | 21,50 | 20,50 | 24,00 | 27,50 | 25,50 |
| Eucalyptus Camaldulensis | 10                           | Жидкость         | 16,50                     | 28,00 | 33,50 | 38,50 | 39,50 | 42,00 | 43,50 | 45,50 |
|                          |                              | Углистый остаток | 74,00                     | 59,00 | 50,00 | 41,50 | 38,50 | 35,50 | 32,00 | 29,50 |
|                          |                              | Газ              | 9,50                      | 13,00 | 16,50 | 20,00 | 22,00 | 22,50 | 24,50 | 25,00 |
|                          | 50                           | Жидкость         | 19,00                     | 34,50 | 39,50 | 42,00 | 45,00 | 46,00 | 45,50 | 48,50 |
|                          |                              | Углистый остаток | 68,00                     | 46,50 | 39,00 | 37,00 | 33,50 | 29,00 | 29,50 | 25,00 |
|                          |                              | Газ              | 13,00                     | 19,00 | 21,50 | 21,00 | 21,50 | 25,00 | 25,00 | 26,50 |
| Acacia Mangium           | 10                           | Жидкость         | 12,50                     | 24,00 | 31,00 | 32,00 | 38,00 | 41,50 | 42,00 | 44,00 |

|                                  |    |                  |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------|----|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Willd.                           |    | Угlistый остаток | 77,00 | 60,00 | 48,00 | 46,00 | 39,00 | 35,00 | 34,00 | 31,00 |
|                                  |    | Газ              | 10,50 | 16,00 | 21,00 | 22,00 | 23,00 | 23,50 | 24,00 | 25,00 |
|                                  | 50 | Жидкость         | 16,00 | 28,50 | 33,50 | 38,00 | 40,50 | 42,50 | 45,00 | 47,00 |
|                                  |    | Угlistый остаток | 70,50 | 52,50 | 45,50 | 37,00 | 35,00 | 33,00 | 31,50 | 25,50 |
|                                  |    | Газ              | 13,50 | 19,00 | 21,00 | 25,00 | 24,50 | 24,50 | 23,50 | 27,50 |
| Jatropha Curcas Linn.            | 10 | Жидкость         | 19,00 | 24,00 | 28,00 | 30,50 | 32,50 | 33,50 | 34,00 | 34,00 |
|                                  |    | Угlistый остаток | 63,00 | 55,00 | 46,00 | 41,00 | 36,50 | 34,00 | 33,00 | 32,00 |
|                                  |    | Газ              | 18,00 | 21,00 | 26,00 | 28,50 | 31,00 | 32,50 | 33,00 | 34,00 |
|                                  | 50 | Жидкость         | 20,00 | 27,50 | 29,50 | 30,50 | 32,50 | 33,50 | 33,00 | 38,50 |
|                                  |    | Угlistый остаток | 61,50 | 49,50 | 42,50 | 39,50 | 33,50 | 31,50 | 31,50 | 28,00 |
|                                  |    | Газ              | 18,50 | 23,00 | 28,00 | 30,00 | 34,00 | 35,00 | 35,50 | 33,50 |
| Acacia Auriculaeformis           | 10 | Жидкость         | 11,50 | 21,50 | 30,50 | 39,00 | 40,50 | 41,00 | 42,00 | 42,50 |
|                                  |    | Угlistый остаток | 82,00 | 68,00 | 53,50 | 43,00 | 39,00 | 38,00 | 33,00 | 30,50 |
|                                  |    | Газ              | 6,50  | 10,50 | 16,00 | 18,00 | 20,50 | 21,00 | 25,00 | 27,00 |
|                                  | 50 | Жидкость         | 12,00 | 29,50 | 40,00 | 38,50 | 43,00 | 43,50 | 45,00 | 44,50 |
|                                  |    | Угlistый остаток | 80,00 | 51,50 | 39,50 | 38,00 | 32,00 | 30,50 | 28,00 | 25,50 |
|                                  |    | Газ              | 8,00  | 19,00 | 20,50 | 23,50 | 25,00 | 26,00 | 27,00 | 30,00 |
| Древесина сосны (сибирский кедр) | 10 | Жидкость         | 12,00 | 18,00 | 32,50 | 37,50 | 43,50 | 44,00 | 45,50 | 46,00 |
|                                  |    | Угlistый остаток | 81,00 | 62,00 | 47,00 | 41,00 | 33,00 | 32,00 | 30,00 | 29,00 |
|                                  |    | Газ              | 7,00  | 20,00 | 20,50 | 21,50 | 23,50 | 24,00 | 24,50 | 25,00 |
|                                  | 50 | Жидкость         | 13,00 | 28,00 | 35,50 | 44,50 | 46,00 | 46,00 | 47,00 | 49,00 |
|                                  |    | Угlistый остаток | 76,50 | 50,00 | 43,00 | 33,50 | 30,00 | 27,00 | 27,00 | 24,00 |
|                                  |    | Газ              | 10,50 | 22,00 | 21,50 | 22,00 | 24,00 | 27,00 | 26,00 | 27,00 |

### 3.7 Анализ погрешностей основных результатов измерений

При проведении экспериментальных исследований выполнялась оценка погрешностей результатов. С этой целью все опыты при фиксированных основных факторах (температура нагрева, температура завершения эксперимента, вид биомассы, размеры образцов, их вес и др.) проводились не менее трех раз. Соответственно, по итогам каждой такой серии

экспериментов вычислялись осредненные значения определяемой в эксперименте величины массового выхода исходного продукта при адекватных исходных данных и внешних условиях. Затем вычислялись по методике [132-133] значения среднеквадратичных отклонений и их безразмерные величины (коэффициенты вариации)  $U$ .

Таблица 3.5

Коэффициенты вариации  $U$  определения выхода продуктов пиролиза  
*Leucaena Leucosepphala*, 10 °C/мин (% масс.)

| Температура<br>(°C) | Жидкие<br>продукты | $U$   | Твердые<br>продукты | $U$   | Газообразные<br>продукты | $U$   |
|---------------------|--------------------|-------|---------------------|-------|--------------------------|-------|
| 250                 | 19,00              | ±1,99 | 75,00               | ±2,19 | 6,00                     | ±0,45 |
| 300                 | 26,00              | ±1,56 | 60,00               | ±1,95 | 14,00                    | ±0,86 |
| 350                 | 38,00              | ±1,88 | 46,00               | ±1,95 | 16,00                    | ±0,65 |
| 400                 | 40,00              | ±1,73 | 42,00               | ±1,78 | 18,00                    | ±0,73 |
| 450                 | 43,00              | ±1,60 | 35,50               | ±1,57 | 21,50                    | ±0,95 |
| 500                 | 44,00              | ±1,56 | 33,50               | ±1,54 | 22,50                    | ±0,92 |
| 550                 | 45,00              | ±1,65 | 31,00               | ±1,64 | 24,00                    | ±0,98 |
| 600                 | 46,00              | ±1,68 | 29,00               | ±1,55 | 25,00                    | ±1,01 |

Таблица 3.6

Коэффициенты вариации  $U$  определения выхода продуктов пиролиза  
*Acacia mangium Willd.*, 10 °C/мин (% масс.)

| Температура<br>(°C) | Жидкие<br>продукты | $U$   | Твердые<br>продукты | $U$   | Газообразные<br>продукты | $U$   |
|---------------------|--------------------|-------|---------------------|-------|--------------------------|-------|
| 250                 | 12,50              | ±1,73 | 2,09                | ±2,09 | 10,50                    | ±0,78 |
| 300                 | 24,00              | ±1,52 | 1,95                | ±1,95 | 16,00                    | ±0,95 |
| 350                 | 31,00              | ±1,99 | 2,04                | ±2,04 | 21,00                    | ±0,86 |
| 400                 | 32,00              | ±1,92 | 1,95                | ±1,95 | 22,00                    | ±0,90 |
| 450                 | 38,00              | ±1,66 | 1,68                | ±1,68 | 23,00                    | ±1,01 |
| 500                 | 41,50              | ±1,61 | 1,61                | ±1,61 | 23,50                    | ±0,96 |
| 550                 | 42,00              | ±1,75 | 1,79                | ±1,79 | 24,00                    | ±0,98 |
| 600                 | 44,00              | ±1,73 | 1,65                | ±1,65 | 25,00                    | ±1,01 |

Таблица 3.7

Коэффициенты вариации  $U$  определения выхода продуктов пиролиза  
*Acacia auriculaeformis*, 10 °C/мин (% масс.)

| Температура<br>(°C) | Жидкие<br>продукты | $U$   | Твердые<br>продукты | $U$   | Газообразные<br>продукты | $U$   |
|---------------------|--------------------|-------|---------------------|-------|--------------------------|-------|
| 250                 | 11,50              | ±1,69 | 82,00               | ±1,91 | 6,50                     | ±0,50 |
| 300                 | 21,50              | ±1,69 | 68,00               | ±2,17 | 10,50                    | ±0,72 |
| 350                 | 30,50              | ±2,07 | 53,50               | ±2,27 | 16,00                    | ±0,80 |
| 400                 | 39,00              | ±2,05 | 43,00               | ±2,07 | 18,00                    | ±0,73 |
| 450                 | 40,50              | ±1,77 | 39,00               | ±1,80 | 20,50                    | ±1,01 |
| 500                 | 41,00              | ±1,73 | 38,00               | ±1,80 | 21,00                    | ±0,86 |
| 550                 | 42,00              | ±1,75 | 33,00               | ±1,79 | 25,00                    | ±1,02 |
| 600                 | 42,50              | ±1,74 | 30,50               | ±1,63 | 27,00                    | ±1,09 |

Таблица 3.8

Коэффициенты вариации  $U$  определения выхода продуктов пиролиза  
*Eucalyptus Camaldulensis*, 10 °C/мин (% масс.)

| Температура<br>(°C) | Жидкие<br>продукты | $U$   | Твердые<br>продукты | $U$   | Газообразные<br>продукты | $U$   |
|---------------------|--------------------|-------|---------------------|-------|--------------------------|-------|
| 250                 | 16,50              | ±2,02 | 74,00               | ±2,30 | 9,50                     | ±0,75 |
| 300                 | 28,00              | ±2,09 | 59,00               | ±2,62 | 13,00                    | ±0,91 |
| 350                 | 33,50              | ±2,18 | 50,00               | ±2,30 | 16,50                    | ±0,83 |
| 400                 | 38,50              | ±2,13 | 41,50               | ±2,16 | 20,00                    | ±0,80 |
| 450                 | 39,50              | ±2,09 | 38,50               | ±2,02 | 22,00                    | ±1,09 |
| 500                 | 42,00              | ±1,78 | 35,50               | ±1,84 | 22,50                    | ±0,94 |
| 550                 | 43,50              | ±1,86 | 32,00               | ±1,91 | 24,50                    | ±1,00 |
| 600                 | 45,50              | ±1,98 | 29,50               | ±1,82 | 25,00                    | ±1,02 |

Таблица 3.9

Коэффициенты вариации  $U$  определения выхода продуктов пиролиза  
*Jatropha Curcas* Linn, 10 °C/мин (% масс.)

| Температура<br>(°C) | Жидкие<br>продукты | $U$   | Твердые<br>продукты | $U$   | Газообразные<br>продукты | $U$   |
|---------------------|--------------------|-------|---------------------|-------|--------------------------|-------|
| 250                 | 19,00              | ±2,21 | 63,00               | ±2,68 | 18,00                    | ±1,39 |
| 300                 | 24,00              | ±1,69 | 55,00               | ±2,44 | 21,00                    | ±1,29 |
| 350                 | 28,00              | ±2,13 | 46,00               | ±2,28 | 26,00                    | ±1,31 |
| 400                 | 30,50              | ±2,06 | 41,00               | ±2,10 | 28,50                    | ±1,18 |
| 450                 | 32,50              | ±2,01 | 36,50               | ±2,03 | 31,00                    | ±1,45 |
| 500                 | 33,50              | ±1,85 | 34,00               | ±1,83 | 32,50                    | ±1,35 |
| 550                 | 34,00              | ±1,87 | 33,00               | ±1,96 | 33,00                    | ±1,35 |
| 600                 | 34,00              | ±2,00 | 32,00               | ±1,71 | 34,00                    | ±1,38 |

Таблица 3.10

Коэффициенты вариации  $U$  определения выхода продуктов пиролиза  
 Pine wood (Сибирский кедр), 10 °C/мин (% масс.)

| Температура<br>(°C) | Жидкие<br>продукты | $U$   | Твердые<br>продукты | $U$   | Газообразные<br>продукты | $U$   |
|---------------------|--------------------|-------|---------------------|-------|--------------------------|-------|
| 250                 | 12,00              | ±1,58 | 81,00               | ±2,06 | 7,00                     | ±0,90 |
| 300                 | 18,00              | ±2,00 | 62,00               | ±2,75 | 20,00                    | ±1,17 |
| 350                 | 32,50              | ±2,28 | 47,00               | ±2,43 | 20,50                    | ±1,04 |
| 400                 | 37,50              | ±2,02 | 41,00               | ±2,10 | 21,50                    | ±0,89 |
| 450                 | 43,50              | ±1,80 | 33,00               | ±1,84 | 23,50                    | ±1,09 |
| 500                 | 44,00              | ±2,19 | 32,00               | ±1,93 | 24,00                    | ±1,16 |
| 550                 | 45,50              | ±1,89 | 30,00               | ±1,92 | 24,50                    | ±1,07 |
| 600                 | 46,00              | ±2,48 | 29,00               | ±1,73 | 25,00                    | ±1,39 |

Таблица 3.11

Коэффициенты вариации  $U$  определения выхода продуктов пиролиза  
*Leucaena Leucoscephala*, 50 °C/мин (% масс.)

| Температура<br>(°C) | Жидкие<br>продукты | $U$   | Твердые<br>продукты | $U$   | Газообразные<br>продукты | $U$   |
|---------------------|--------------------|-------|---------------------|-------|--------------------------|-------|
| 250                 | 18,00              | ±0,91 | 72,00               | ±0,87 | 10,00                    | ±0,31 |
| 300                 | 31,00              | ±1,36 | 53,50               | ±1,30 | 15,50                    | ±0,56 |
| 350                 | 44,50              | ±1,46 | 36,50               | ±0,84 | 19,00                    | ±0,69 |
| 400                 | 46,50              | ±1,53 | 32,00               | ±0,73 | 21,50                    | ±0,79 |
| 450                 | 46,00              | ±1,51 | 33,50               | ±0,77 | 20,50                    | ±0,74 |
| 500                 | 46,50              | ±1,53 | 29,50               | ±0,68 | 24,00                    | ±0,88 |
| 550                 | 44,50              | ±1,46 | 28,00               | ±0,64 | 27,50                    | ±0,99 |
| 600                 | 49,50              | ±1,63 | 25,00               | ±0,95 | 25,50                    | ±0,92 |

Таблица 3.12

Коэффициенты вариации  $U$  определения выхода продуктов пиролиза  
*Acacia mangium* Willd., 50 °C/мин (% масс.)

| Температура<br>(°C) | Жидкие<br>продукты | $U$   | Твердые<br>продукты | $U$   | Газообразные<br>продукты | $U$   |
|---------------------|--------------------|-------|---------------------|-------|--------------------------|-------|
| 250                 | 16,00              | ±0,70 | 70,50               | ±0,80 | 13,50                    | ±0,28 |
| 300                 | 28,50              | ±1,25 | 52,50               | ±1,19 | 19,00                    | ±0,58 |
| 350                 | 33,50              | ±1,47 | 45,50               | ±1,03 | 21,00                    | ±0,77 |
| 400                 | 38,00              | ±1,67 | 37,00               | ±0,84 | 25,00                    | ±0,92 |
| 450                 | 40,50              | ±1,78 | 35,00               | ±0,79 | 24,50                    | ±0,90 |
| 500                 | 42,50              | ±1,87 | 33,00               | ±0,75 | 24,50                    | ±0,91 |
| 550                 | 45,00              | ±1,71 | 31,50               | ±0,71 | 23,50                    | ±0,87 |
| 600                 | 47,00              | ±2,07 | 25,50               | ±0,58 | 27,50                    | ±1,48 |

Таблица 3.13

Коэффициенты вариации  $U$  определения выхода продуктов пиролиза  
*Acacia auriculaeformis*, 50 °C/мин (% масс.)

| Температура<br>(°C) | Жидкие<br>продукты | $U$   | Твердые<br>продукты | $U$   | Газообразные<br>продукты | $U$   |
|---------------------|--------------------|-------|---------------------|-------|--------------------------|-------|
| 250                 | 12,00              | ±0,88 | 80,00               | ±0,89 | 8,00                     | ±0,18 |
| 300                 | 29,50              | ±0,27 | 51,50               | ±0,57 | 19,00                    | ±0,32 |
| 350                 | 40,00              | ±0,36 | 39,50               | ±0,47 | 20,50                    | ±0,30 |
| 400                 | 38,50              | ±0,40 | 38,00               | ±0,45 | 23,50                    | ±0,35 |
| 450                 | 43,00              | ±0,44 | 32,00               | ±0,38 | 25,00                    | ±0,37 |
| 500                 | 43,50              | ±0,45 | 30,50               | ±0,36 | 26,00                    | ±0,38 |
| 550                 | 45,00              | ±0,47 | 28,00               | ±0,33 | 27,00                    | ±0,40 |
| 600                 | 44,50              | ±0,46 | 25,50               | ±0,30 | 30,00                    | ±0,44 |

Таблица 3.14

Коэффициенты вариации  $U$  определения выхода продуктов пиролиза  
*Eucalyptus Camaldulensis*, 50 °C/мин (% масс.)

| Температура<br>(°C) | Жидкие<br>продукты | $U$   | Твердые<br>продукты | $U$   | Газообразные<br>продукты | $U$   |
|---------------------|--------------------|-------|---------------------|-------|--------------------------|-------|
| 250                 | 19,00              | ±0,85 | 68,00               | ±0,85 | 13,00                    | ±0,38 |
| 300                 | 34,50              | ±1,54 | 46,50               | ±1,54 | 19,00                    | ±0,84 |
| 350                 | 39,50              | ±1,76 | 39,00               | ±1,69 | 21,50                    | ±0,95 |
| 400                 | 42,00              | ±1,87 | 37,00               | ±1,56 | 21,00                    | ±0,92 |
| 450                 | 45,00              | ±2,00 | 33,50               | ±1,54 | 21,50                    | ±0,95 |
| 500                 | 46,00              | ±2,05 | 29,00               | ±1,33 | 25,00                    | ±1,10 |
| 550                 | 45,50              | ±2,03 | 29,50               | ±1,35 | 25,00                    | ±1,10 |
| 600                 | 48,50              | ±2,11 | 25,00               | ±1,16 | 26,50                    | ±1,17 |

Таблица 3.15

Коэффициенты вариации  $U$  определения выхода продуктов пиролиза  
*Jatropha Curcas* Linn, 50 °C/мин (% масс.)

| Температура<br>(°C) | Жидкие<br>продукты | $U$   | Твердые<br>продукты | $U$   | Газообразные<br>продукты | $U$   |
|---------------------|--------------------|-------|---------------------|-------|--------------------------|-------|
| 250                 | 20,00              | ±0,88 | 61,50               | ±1,92 | 18,50                    | ±0,81 |
| 300                 | 27,50              | ±1,21 | 49,50               | ±2,13 | 23,00                    | ±1,00 |
| 350                 | 29,50              | ±1,30 | 42,50               | ±1,87 | 28,00                    | ±0,73 |
| 400                 | 30,50              | ±1,34 | 39,50               | ±1,90 | 30,00                    | ±0,78 |
| 450                 | 32,50              | ±1,07 | 33,50               | ±1,67 | 34,00                    | ±0,72 |
| 500                 | 33,50              | ±1,10 | 31,50               | ±1,57 | 35,00                    | ±0,74 |
| 550                 | 33,00              | ±1,09 | 31,50               | ±1,57 | 35,50                    | ±0,75 |
| 600                 | 38,50              | ±1,07 | 28,00               | ±1,42 | 33,50                    | ±0,71 |

Таблица 3.16

Коэффициенты вариации  $U$  определения выхода продуктов пиролиза  
 Pine wood (сибирский кедр), 50 °C/мин (% масс.)

| Температура<br>(°C) | Жидкие<br>продукты | $U$   | Твердые<br>продукты | $U$   | Газообразные<br>продукты | $U$   |
|---------------------|--------------------|-------|---------------------|-------|--------------------------|-------|
| 250                 | 13,00              | ±0,56 | 76,50               | ±0,94 | 10,50                    | ±0,46 |
| 300                 | 28,00              | ±1,23 | 50,00               | ±1,24 | 22,00                    | ±0,97 |
| 350                 | 35,50              | ±1,56 | 43,00               | ±1,56 | 21,50                    | ±0,95 |
| 400                 | 44,50              | ±1,96 | 33,50               | ±1,54 | 22,00                    | ±0,97 |
| 450                 | 46,00              | ±2,02 | 30,00               | ±1,38 | 24,00                    | ±1,06 |
| 500                 | 46,00              | ±2,02 | 27,00               | ±1,24 | 27,00                    | ±1,19 |
| 550                 | 47,00              | ±2,07 | 27,00               | ±1,24 | 26,00                    | ±1,14 |
| 600                 | 49,00              | ±2,15 | 24,00               | ±1,20 | 27,00                    | ±1,19 |

Представленные в таблицах 3.7 – 3.16 результаты обработки экспериментальных данных показывают, что все исследования проведены при достаточно малых относительных случайных ошибках. Их значения меняются в зависимости от разновидности биомассы и конечного продукта от 0,28% до 1,48% для газовой компоненты, от 0,27% до 2,48% для жидких продуктов и от 0,3% до 2,75% для твердых. С ростом конечной температуры погрешность увеличивается для газообразных продуктов. Погрешность определения доли жидких и твердых продуктов изменяется с ростом температуры различных видов древесины по-разному, но во всем диапазоне изменения температуры не превышает 2,48%.

Систематические погрешности определения весовых характеристик как исходных образцов, так и конечных продуктов не превышали 0,01г. Все измерения проводились на аналитических весах высокой точности ALL OHAUS Pioneer<sup>TM</sup> series, model PA512.

Проводя оценку результатов анализа погрешностей выполненных экспериментов, можно обоснованно сделать вывод о достаточно высокой стабильности процесса регулируемого термического разложения всех исследовавшихся разновидностей древесины. При неизменных условиях нагрева и исходных данных состав конечных продуктов стабилен. Этот вывод позволяет сделать заключение и о возможности минимизации числа экспериментов для других разновидностей древесины по определению выхода конечных продуктов в уже исследованных диапазонах изменения температур. Можно полагать, что для обоснованных заключений по другим видам древесины будет вполне достаточно двух опытов в повторяющихся полностью условиях эксперимента.

### **3.8 Анализ и обобщение полученных результатов.**

Выполненные экспериментальные исследования [134-141] основных закономерностей физико-химических процессов, протекающих при регулируемом термическом разложении нескольких достаточно типичных и

широко распространенных разновидностей древесной биомассы, позволяют сформировать ряд выводов, отражающих новизну полученных результатов и направления их возможного использования в дальнейшем как в практических приложениях, так и при планировании дальнейших исследований по созданию научных основ эффективного использования древесной биомассы в различных отраслях промышленности (в первую очередь в энергетике).

Прежде всего, необходимо отметить, что проведенные эксперименты [134-137] дают основания для вывода о достаточно высокой энергоемкости процессов термической конверсии древесной биомассы даже по технологии «медленного пиролиза» (регулируемого термического разложения). Приближенные предварительные оценки энергозатрат на полную конверсию исследовавшихся разновидностей древесины позволяют сделать заключение о причинах очень медленного внедрения технологий переработки биомассы, несмотря на достаточно длинный период работы ученых и инженеров в этой области науки и техники. Так, например, становятся очевидными причины отсутствия практически значимых результатов при реализации проектов «быстрого пиролиза» биомассы (начиная с 80-х годов 20-го века). Несмотря на усилия больших коллективов ученых в самых развитых странах мира (США, Канада, Голландия, Германия и др.), необходимость поддержания температур рабочих поверхностей реакторов на уровне выше 600°C при реализации большинства технологий «быстрого пиролиза» (в том числе и абляционного) в течение длительного времени работы приводит к низкой энергоэффективности высокотемпературных технологий. Соответственно, полученные в данной диссертации результаты [137-140] позволяют сделать вывод о необходимости оценки энергоэффективности процессов термической конверсии биомассы исходя из информации о диапазонах температур и темпах нагрева, соответствующих оптимальному выходу определенного типа конечного продукта. Используя приведенные в диссертации зависимости [136-137] выхода конечных продуктов от температуры пиролиза, можно оценить энергоэффективность возможных

вариантов реализации технологий регулируемого термического разложения применительно к конкретным видам древесной биомассы.

Здесь необходимо отметить, что впервые при выполнении этого диссертационного исследования была установлена хорошая адекватность зависимостей доли ( $\eta$ ) твердого остатка (по терминологии многих авторов «углистого» вещества) от температуры (рис. 3.8) для шести существенно отличающихся видов древесной биомассы [134-143]. Отклонение от средних экспериментальных значений  $\eta$  древесины разных пород не превышают в реально значимом диапазоне изменения температур 7 – 10%. В связи с этим можно сделать вывод о возможности прогнозирования выхода «углистого» вещества при медленном пиролизе других видов древесины в исследовавшемся диапазоне температур с высокой (7 – 10%) точностью. Этот результат имеет большое практическое значение, потому что позволяет снизить до минимума объем экспериментальных исследований других видов древесной биомассы. Для построения экспериментальной зависимости  $\eta(t)$  достаточно проведения трех (не более) опытов во всем диапазоне изменения температур. Эти эксперименты будут являться по существу тестовыми.

В этой же связи следует подчеркнуть, что при проведении экспериментов с другими видами древесной биомассы, исходя из представленных в таблицах 3.5 – 3.16 значений погрешностей и определения величин  $\eta$  можно обосновано сводить к минимуму число опытов, необходимых для оценки погрешностей результатов измерений. Очень низкое рассеяние всех экспериментальных результатов, приведенных в диссертации, является основанием для вывода о высокой стабильности характеристик термической конверсии древесной биомассы в достаточно широком диапазоне изменения температур пиролиза. Соответственно можно сделать вывод о высоком прогностическом потенциале полученных экспериментальных результатов и о возможности их обоснованного использования при анализе процессов термической конверсии всего многообразия видов древесной биомассы.

Также необходимо отметить, что установленная при проведении экспериментальных исследований стабильность результатов измерений [134-143] (малые значения относительных среднеквадратических отклонений величины  $\eta$ ) выхода продуктов определенного типа является основанием для вывода о представительности оценок характеристик процесса термической конверсии древесной биомассы, полученных при исследовании древесины одного вида, но, возможно, с разными условиями роста, хранения и переработки. При таком анализе важнейшей характеристикой является содержание влаги в биомассе. В условиях экспериментов с сухими образцами все остальные вышеперечисленные факторы не играют большой роли, если древесина не прошла стадию начала термического разложения.

Особо следует выделить результаты исследования влияния темпа нагрева биомассы (скорости роста температуры) на процесс пиролиза [134-143]. Установлено, что увеличение темпа нагрева с 10°C/мин до 50°C/мин по разному отражается на выходе конечных продуктов. Так, например, изменение этого параметра не сказывается по существу на выходе газообразных продуктов термического разложения. С ростом темпа нагрева уменьшается в пределах 15-30% выход твердых продуктов и растет выход жидких, но эти отклонения проявляются только при умеренных температурах (до 450°C). При полном завершении процесса (достижении температуры 600°C) скорость нагрева по существу не влияет на выход продукта. Этот результат позволяет сделать важный вывод, о том, что возможны различные варианты реализации технологического цикла медленного пиролиза по энергозатратам. Так, например, возможна значимая экономия энергии при увеличении скорости нагрева. В этом случае уменьшение продолжительности технологического цикла в 5 раз сочетается с увеличением энергозатрат в 2,5 – 3 раза (в зависимости от технологии подвода теплоты в реактор). Соответственно возможно существенное снижение энергозатрат на непосредственно термическую конверсию в  $1,5 \div 2$  раза. Рассмотренный выше фактор демонстрирует связь физико-химических

процессов, протекающих при пиролизе, и потенциала энергосбережения рассматриваемых технологий. Исследование закономерностей физико-химических превращений, протекающих при нагреве древесной биомассы до высоких температур, создает объективные предпосылки для повышения энергоэффективности технологий термической конверсии древесной биомассы. Последнее является хорошей предпосылкой для обоснования эффективности использования технологий термической конверсии древесной биомассы с целью получения газообразных, жидких и твердых продуктов различного назначения.

## Основные результаты и выводы

Основные результаты и выводы диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Разработана методика экспериментального исследования термического разложения древесной биомассы в инертной среде для наиболее перспективных в практике диапазонов изменения температур.
2. Впервые проведены экспериментальные исследования основных закономерностей медленного пиролиза шести разновидностей биомассы (*Leucaena leucoccephala*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Acacia mangium* Willd, *Jatropha curcas* Linn, *Acacia auriculaeformis*, древесина сосны (сибирский кедр)).
3. Выделены диапазоны температур, соответствующие для каждой разновидности исследовавшейся биомассы определенным стадиям конверсии вещества и максимального выхода жидких, твердых и газообразных продуктов термического разложения.
4. Установлен состав газообразных продуктов пиролиза исследовавшихся разновидностей древесной биомассы.
5. Получены зависимости долевых концентраций жидких, твердых и газообразных продуктов конверсии биомассы от конечной температуры нагрева исходного сырья и установлены масштабы влияния темпа нагрева образцов биомассы на качественный состав и количественные характеристики конечных продуктов пиролиза.
6. Показана общность механизмов термического разложения шести разновидностей древесной биомассы, отражающая в подобии зависимости состава (% мас.) их продуктов пиролиза от температуры.
7. Обоснована возможность регулирования состава продуктов термического разложения большой группы видов древесной биомассы путем изменения термохимических параметров процесса (температура, скорость нагревания).

### Список использованной литературы

1. BP Statistical Review of World Energy 2009 // *Available at:*  
<http://www.bp.com/>
2. International Energy Agency (IEA) //Key World energy Statistics 2010,  
*Available at:* [www.iea.org/textbase/nppdf/free/2010/key\\_stats\\_2010.pdf](http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2010/key_stats_2010.pdf)
3. Yoda S. and Nitta Y. editor (1995). Trilemma: three major problems  
threatening world survival// Tokyo: Central Research Institute of Electric Power  
Industry.
4. International Energy Agency (IEA)// World Energy Outlook 2006,  
*Available at:* <http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2006/weo2006.pdf>
5. International Energy Agency (IEA)// Annual Report IEA Bioenergy 2009,  
Bioenergy-A sustainable and reliable energy source, *Available at:*  
[www.gse.it/Eng/pressrelease/Press%20Release/IEA\\_Bioenergy.pdf](http://www.gse.it/Eng/pressrelease/Press%20Release/IEA_Bioenergy.pdf)
6. Department of Alternative Energy Development and Efficiency (DEDE)//  
Ministry of energy, Thailand energy situation 2007, *Available at:* [http://e-lib.dede.go.th/mm-data/Bib2903-2007\(2550\).pdf](http://e-lib.dede.go.th/mm-data/Bib2903-2007(2550).pdf)
7. Pütün A.E., Ozbay N., Onal E. P. and Pütün E. Fixed bed pyrolysis of  
cotton stalk for liquid and solid products// J. Fuel Process. Technol. 2005. V. 86, P.  
1207-1219.
8. Tsai W.T., Lee M.K. and Chang, Y.M., Fast pyrolysis of rice straw,  
sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor// J. Anal.  
Appl. Pyrolysis. 2006. V.76. P. 230-237.
9. Antal Jr. M.J. and Gronli M. The art, science, and technology of charcoal  
production// Industrial and Engineering Chemical Research. 2003. V.42. P. 1619-  
1640.
10. Earl B. and K. Aslihan Yener K. The Oriental Institute News and Notes,  
146, Department of Near Eastern Languages and Civilizations, The University of  
Chicago.1995.
11. Williams P. T. and Besler S. The influence of temperature and heating  
rate on the slow pyrolysis of biomass// J. Renew. Eng. 1996. V. 7. P. 233-250.

12. Yaman, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks// J. Eng. Convers. and manage. 2004. V. 45. P. 651-671.
13. Ashton S. and Cassidy P. Biomass chemical products// Sust. fores. Bioeng. and bio-based prod. 2007. P. 193–196.
14. Kolb S.E., Fermanich K.J. and Dornbush M.E. Effect of Charcoal quantity on microbial biomass and activity in temperate soils// J. Soil Sci. Soci. of America. 2009. V. 73. P. 1173-1181.
15. Lehmann J. Biochar system science: climate change mitigation with multiple sustainability outcomes // Department of crop and soil science. 2009. Cornell university. Available at:  
[www.eusoils.jrc.ec.europa.eu/events/Conferences/.../Lehmann\\_Copenhagen.pdf](http://www.eusoils.jrc.ec.europa.eu/events/Conferences/.../Lehmann_Copenhagen.pdf)
16. Peter A. brownsort, Biomass pyrolysis processes: review of scope, control and variability, cited Lehmann, J., 2007 // Biochar and Mitigation of Climate change. 2009
17. Mohan D. Pittman Jr. C.U. and Steele P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio- oil: A critical review// J. Eng. Fuel. 2006. V.20. P. 848-889
18. Bridgwater A.V., Meier D. and Radlein D. An overview of fast pyrolysis of biomass// J. Organ. Geochem. 1999. V. 30. P. 1479-1493.
19. Hafsi S. and Benbouzid M., Slow and flash pyrolysis of eucalyptus glodulus wood// Res. J. Appl. Sci. 2007. V. 2. P. 810-814.
20. Di Blasi C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis// Progr. Eng. Combust. Sci. 2008. V. 34. P. 47-90
21. Bridgwater T. Biomass for energy// J. Sci. Food and Agri. 2006. V. 86. P. 1755-1768.
22. Zanzi R., Sjostom K. and Bjornbom E. Rapid pyrolysis of bagasse at high temperature// 3<sup>rd</sup> Asia-Pacific International on Combustion and Energy Utilization. Proceeding of the symposium. V. 1. P. 211-215, 11 December 1995. Hong Kong
23. Zanzi R., Sjostom K. and Bjornbom E. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature// J. Biomass and Bioeng. 2002. V. 23. P. 357-366.

24. Wang S., Fang M., Yu C., Luo Z. and Cen K. Flash pyrolysis of biomass particles in fluidized bed for bio-oil production// China Particuology. 2005. V. 3. P. 136-140.
25. Chen G., Yu Q. and Sjostrom K. reactivity of char from pyrolysis of birch wood// J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1997. V. 40-41. P. 491-499.
26. Dermirbas M. F. and Balat M., Biomass pyrolysis for liquid fuels and chemicals: Review// J. Sci. Ind. Res. 2007. V. 66. P. 797-804.
27. Bramer E.A. and Brem G. A novel technology for fast pyrolysis of biomass// PyRos reactor. 2002. Available at: [www.p2pays.org/ref/35/34254.pdf](http://www.p2pays.org/ref/35/34254.pdf)
28. McKendry P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, J. Biores. Technol. 2002. V.83. P. 47-54.
29. Ates F., Putun E, and Putun A.E. Fast pyrolysis of sesame stalk: yields and structural analysis of bio-oil// J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2004. V. 71. P. 779-790.
30. International Energy Agency (IEA). From 1<sup>st</sup> to 2<sup>nd</sup> generation bio-fuel technologies, An overview of current industry and RD&D activities// Retrieved June 6, 2009, Available at: [www.iea.org/textbase/papers/2008/2nd\\_Biofuel\\_Gen.pdf](http://www.iea.org/textbase/papers/2008/2nd_Biofuel_Gen.pdf).
31. Encinar J.M., Beltran F.J., Ramiro A. and Gonzalez J.F. Pyrolysis/gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables// J. Fuel Process. Technol. 1998. V. 68. P. 209-222.
32. Karaosmanoglu F., Tetik E. and Gollu E. Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant// J. Fuel Process. Technol. 1999. V. 59. P. 1-12.
33. Dufour A., Girods P., Masson E., Rogaume Y. and Zoulalian A. Synthesis gas production by biomass pyrolysis: Effect reactor temperature on product distribution, //Inter. J. hydro. Eng. 2009. V. 34. P. 1726-1734.
34. Best Pyrolysis Inc. Best pyrolysis technology, a sustainable solution to the greenhouse challenge, Available at: [www. Best energies. com](http://www.Bestenergies.com)

35. Putun A.E., Apaydin E. and Putun E. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis// J. Eng. 2004. V. 29. P. 2171-2180.
36. Park H.J., Dong J-I., Jeon J-K., Park, Y-K., Yoo K-S., Kim S-S., Kim J. and Kim S. Effect of the operating parameters on the production of bio-oil in the fast pyrolysis of Japanese larch// J. Chem. Eng. 2008. V. 143. P. 124-132.
37. Onay O. and Kockar O. M. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed// J. Renew. Eng. 2003. V. 28. P. 2417-2433.
38. Zabaniotou A., Ioannidou O. and Skoulou V. Rapeseed residues utilization for energy and 2<sup>nd</sup> generation biofuels// J. Fuel. 2008. V. 87. P. 1492-1502.
39. Zabaniotou A., Ioannidou O., Antonakou E. and Lappas A. Experimental study of pyrolysis for potential energy, hydrogen and carbon material production from lignocellulosic biomass// Int. J. hydro.Eng. 2008. V. 33. P. 2433-2444.
40. Mun T-Y., Kang B-S. and Kim J-S. Production of a producer gas with a high heating value and less tar from dried sewage sludge through air gasification using a two-stage gasifier and activated carbon// J. Eng. Fuel. 2009. V. 23. P. 3268-3276.
41. Yanik J., Kornmayer C. Saglam M. and Yuksul M. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products// J. Fuel Process. Technol. 2007. V. 88. P. 942-947.
42. Lindfors C. Production of bio-oil from forest residue, VTT technical Research Centre of Finland. 2009. Available at:  
[www.biocoup.com/fileadmin/user/pdf/18.../48\\_BIOCOUP\\_VTT\\_Aug09.pdf](http://www.biocoup.com/fileadmin/user/pdf/18.../48_BIOCOUP_VTT_Aug09.pdf)
43. Wang C. Du Z., Pan J., Li J. and Yang Z. Direct conversion of biomass to bio-petroleum at low temperature// J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. V. 78. P. 438-444.
44. Zheng J-L. Pyrolysis oil from fast pyrolysis of maize stalk// J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2008. V. 83. P. 205-212.

45. Şensöz S. and Angin D. Pyrolysis of safflower (*Chartamus tinctorius* L.) seed press cake: Part1. The effect of pyrolysis parameters on the product yields// Biores. Technol. 2008a. V. 99. P. 5492-5497.
46. Şensöz S. and Angin D. Pyrolysis of safflower (*Chartamus tinctorius* L.) seed press cake in fixed-bed reactor: Part2. Structural characterization of pyrolysis bio-oils// J. Biores. Technol. 2008b. V. 99. P. 5498-5504.
47. Bridgwater A. V. and Peacocke G. V. C. Fast pyrolysis process for biomass// J. Renew. and Sust. Eng. Reviews. 2000. V.4. P. 1-73.
48. Acikgoz C., Onay O. and Cockar O. M. Fast pyrolysis of Linseed: Production yields and compositions// J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2004. V. 71. P. 417-429.
49. Dynamotive Energy Systems Corporation, A system for continuous quality, Fast pyrolysis bio-oil// 4<sup>th</sup> biomass conference of the Americas Oakland. California. 1999.
50. Gonzalez J. F., Roman S., Encinar J. M. and Martinez G. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons// J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2009. V. 85. P. 134-141.
51. Sharma R. K., Wooten J. B., Baliga V. L., Lin, X., Chan, W. G. and Hajaligol M. R., Characterization of chars from pyrolysis of lignin// J. Fuel. 2004. V. 83. P. 1469-1482.
52. McHenry M. P. Agricultural bio-char production, renewable energy generation and farm carbon sequestration in Western Australia: Certainty, uncertainty and risk// J. Agri. Ecosys. Environ. 2009, V. 129, P. 1-7.
53. Zanzi R., Bai X., Capedevila P. and Bjornbom E. Pyrolysis of biomass in presence of steam for preparation of activated carbon, liquid and gaseous products// 6<sup>th</sup> World congress of Chemical Engineering. 2001. Melburne, Australia, Available at: [hem.fyrhistorg.com/zanzi/paper/paper6.pdf](http://hem.fyrhistorg.com/zanzi/paper/paper6.pdf).
54. Islam M.N., Alam Beg M.R., and Islam M.R. Pyrolytic oil from fixed-bed pyrolysis of municipal solid waste and its characterization// J. Renew. Eng. 2005. V. 30. P. 413-420.

55. Lehmann, J. Bio-energy in the black// *Frontiers in Ecology and the Environ.* 2007. V. 5(7). P. 381-387.
56. Lehmann J., Gaunt J., and Rondon M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems- A review// *Mitigation and adaptation strategies for global change.* 2006. V. 11. P. 403-427. doi: 10.1007/s11027-005-9006-5.
57. Gaunt J and Lehmann J. Energy balance and emissions associated with biochar sequestration and pyrolysis bioenergy production// *J. Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. P. 4152-4158
58. Sanchez M.E., Lindao E., Margaleff D., Martinez O. and Moran A. Pyrolysis of agricultural residues from rape and sunflowers: Production and characterization of bio-oil and biochar soil management// *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2009. V. 85. P. 142-144.
59. Parikka M. Global biomass fuel resource// *J. Biomass and Bioeng.* 2004. V. 27. P. 613-620.
60. Lee D-K., Owens V.N., Boe A. and Jeranyama, P. Composition of herbaceous biomass feedstocks// *Sun grant initiative.* 2007. North central center, South Dakota State University. SGINC1-07.
61. Available at: <http://www.ceres.net/AboutUs/AboutUs-Biofuels-Carbo.html>
62. Available at:  
[http://www1.eere.energy.gov/biomass/feedstock\\_databases.html](http://www1.eere.energy.gov/biomass/feedstock_databases.html)
63. Demirbas A. Calculation of higher heating values of biomass fuels// *J. Fuel.* 1996. V. 76. P. 431-434.
64. Available at: <http://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose>
65. Available at: [http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical\\_formula](http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_formula)
66. Pine, CS. Chemical composition of wood. 2009. Available at: [www.ipst.gatech.edu](http://www.ipst.gatech.edu)
67. Available at:  
[http://www1.eere.energy.gov/biomass/printable\\_versions/feedstock\\_glossary.html](http://www1.eere.energy.gov/biomass/printable_versions/feedstock_glossary.html)
68. Available at: <http://en.wikipedia.org/wiki/Lignin>

69. Sheng C. and Azevedo J.L.T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data// J. Biomass and Bioeng. 2005. V. 28. P. 499-507.
70. Wang S., Wang K., Liu Q., Gu Y., Luo Z., Cen K. and Fransson T. Comparison of the pyrolysis behavior of lignin from different tree species// J. Biotechnol. Advances. 2009. V. 27. P. 562-567.
71. Raveendran K., Ganesh A. and Khilar K.C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, J. Fuel. 1996. V. 75. P. 987-998.
72. Luo Z., Wang S., Liao Y., Gu Y. and Cen K. Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel// J. Biom. and Bioeng. 2004. V. 26. P. 455-462.
73. Bajus M. Pyrolysis of woody material// Petroleum and Coal. 2010. V. 52 (3). P. 207-214. Available at:  
[www.vurup.sk/pc/vol52\\_2010/issue3/pdf/pc\\_3\\_2010\\_bajus\\_074.pdf](http://www.vurup.sk/pc/vol52_2010/issue3/pdf/pc_3_2010_bajus_074.pdf).
74. Di Blasi C., Signorelli G., Di Russo C. and Rea G., , Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues// Ind. Eng. and Chem. Res. 1999. V. 38. P. 2216-2224.
75. Tanoue K- I., Wijayanti W., Yamasaki K. and Nishimura T. Numerical simulation of heat transfer through the pyrolysis of woody biomass// J. Japan Inst. of Eng. 2010. V. 89. P. 948-954. Available at:  
[www.aicheproceedings.org/2009/full/data/papers/peper158301.pdf](http://www.aicheproceedings.org/2009/full/data/papers/peper158301.pdf)
76. Gheorghe C., Marculescu C., Badea A., Dinca C. and Apostol T. Effect of pyrolysis conditions on bio-char production from biomass// Proceeding of the 3<sup>rd</sup> WSEAS Inter. Conf. on Renew. Eng. Sources. 2009. Bucharest, Romania. P. 239-241.
77. Cetin E., Gupta R. and Moghtaderi B. Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiate pine char structure and apparent gasification reactivity// J. Fuel. 2005. V. 84. P. 1328-1334.
78. Cetin E., Moghtaderi, B., Gupta, R. and Wall T.F. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars// Fuel. 2004. V. 83. P. 2139-2150.

79. Guerrero M., Ruiz M.P., Alzueta M.U., Bilbao R. and Millera A. Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity// J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2005. V. 74. P. 307-314.
80. Erçin D. and Yürü Y. Carbonisation of Fir (*Abies bornmulleriana*) wood in an open pyrolysis system at 50-300 °C// J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2003. V. 67. P. 11-22.
81. Miura M., Kaga H., Sakurai A., Kakuchi T. and Takahashi K. Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating// J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2004. V. 71. P. 187-199.
82. Chen G., Yu Q. and Sjostrom K. reactivity of char from pyrolysis of birch wood// J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1997. V. 40-41. P. 491-499.
83. Encinar J.M. Gonzalez J.F. and Gonzalea J. Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions// J. Fuel Process. Technol. 2000. V. 68. P. 209-222.
84. Natarajan E. and Ganapathy S. E. Pyrolysis of rice husk in a fixed-bed reactor// World Academy of science. Engineering and Technology. 2009. V. 56. P. 504-508. Available at: <http://www.waset.org/journals/waset/v56.php>
85. Tu W-K., Shie J-L., Chang C-Y., Chang C-F., Lin C-F., Yang S-Y., Kuo J-Ts., Shaw D-G. and Lee D-J. Pyrolysis of rice straw using radio-frequency plasma// J. Eng. and Fuel. 2008. V. 22. P. 24-30.
86. Aquino F. L., Hernandez J.R. and Capareda S.C. Evaluation of the different products from batch pyrolysis of Cotton Gin Trash// An American Society of Agricultural and Biological Engineering.// meeting Presentation Paper Number: 076083. 17-20 June 2007. Minneapolis. Minnesota. USA.
87. Müller-Hagedorn M. and Bockhorn H. Pyrolytic behavior of different biomasses (angiosperms) (maize plants, straws, and wood) in low temperature pyrolysis// J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. V. 79. P. 136-146.
88. Zabaniotou A. and Ioannidou O. Evaluation of utilization of corn stalks for energy and carbon material production by using rapid pyrolysis at high temperature// J. Fuel. 2008. V. 87. P. 834-843.

89. Chen Y., Duan J. and Luo Y.H. Investigation of agricultural residues pyrolysis behavior under inert and oxidative conditions, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2008. doi: 10.1016/j.jaap.2008.07.008.
90. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H. Liang D.T. and Zheng C. Pyrolysis palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases// J. Fuel Process. Technol. 2006. V. 87. P. 935 – 942.
91. Zabaniotou A., Skoulou V. and Ioannidou O. Thermal treatment of energy crop residues: Alternatives for energy and materials production// 10<sup>th</sup> International conference on environmental science and technology. 5-7 September 2007. Kos island, Greece,
92. Boateng A. A., Hicks K.B. and Vogel K.P. Pyrolysis of switchgrass (*Panicum virgatum*) harvested at several stages of maturity// J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2006. V. 75. P. 55-64.
93. Boateng A.A., Jung H.G. and Adler P.R. Pyrolysis of energy crops including alfalfa stems, reed canarygrass, and eastern gamagrass// J. Fuel. 2006. V. 85. P. 2450-2457.
94. Raja S. A., Kennedy Z.R., Pillai B.C. and Lee, C.L.R. Conventional pyrolysis of jatropha oil cake in a fixed bed reactor// Int. J. Chem. Eng. Res. 2010. V. 2. P. 85-96.
95. Ucar S. and Karagoz S. The slow pyrolysis of pomegranate seeds: The effect of temperature on the product yields and bio-oil properties// J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2009. V. 84. P. 151-156.
96. Şensöz S., Angin D., Yorgun S. Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.): fuel properties of bio-oil// J. Biomass and Bioeng. 2000. V. 19. P. 271-279.
97. Asadullah M., Rahman M.A., Ali M.M., Rahman M.S., Sultan M.B. and Alam M.R. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse// J. Fuel. 2007. V. 86. P. 2514-2520.

98. Acikgoz C. and Kockar O.M. Characterization of slow pyrolysis oil obtained from linseed (*Linum usitatissimum* L.)// J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2009. V. 85. P. 151-154.
99. Tsai W.T., Lee M.K. and Chang Y.M. Fast pyrolysis of rice husk: product yields and compositions// J. Biores. Technol. 2007. V. 98. P. 22-28.
100. Haykiri-Acma H., Yaman S. and Kucukbayrak S. Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed// J. Renew. Eng. 2006. V. 31. P. 803-810.
101. Food and agriculture organization (FAO). Global forest resources Assessment 2005-main report// FAO forestry Paper. 2005. Available at: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/008/A0400E/A0400E00.pdf>.
102. Pinyopusarerk K., Liang S. B., and Gunn B.V. Taxonomy, Distribution, Biology, and Use as an Exotic. In Awang, K and Taylor, D., editor. (1993). *Acacia mangium: Growing and Utilization*// Winrock International and The Food and Agriculture Organization of the United Nations.1993. Thailand.
103. Forss E., Gadow K. v., and Saborowski J. Growth Models for Unthinned *Acacia mangium* Plantation in South Kalimantan, Indonesia// J. Tropical Forest Sci. 1996. V. 8. P. 449 – 462.
104. Turnbull, J.W. Multipurpose Australian trees and shrubs// Australia center for international agriculture research. 1986. ACIAR Monograph No. 1.316p. Canberra. Australia.
105. Nitrogen fixing tree association (NFTA), *Acacia mangium*: a fast-growing tree for the humid tropics// NFTA 87-04. 1987a. Waimanalo, HI: NFTA. 2p.
106. McDicken K. and J.L. Brewbaker. Descriptive summaries of economically important nitrogen fixing trees// NFT Research reports. 1984. V. 2. P. 46-54.
107. Mackey M. *Acacia mangium*: an important multipurpose tree for the topic lowlands// FACT Net. 1996. Fact Sheet 96-03.
108. Joker D. *Acacia auriculiformis* Cunn. Ex Benth// SEED LEAFLET. 2000. No 2, March 2000.

109. Logan A.F. Australian acacias for pulpwood In: J.W Turnbull (ed), Australian acacias in developing countries// ACIAR Proceedings. 1987. No. 16. P. 89-94.
110. Whitesell C.D. and Parrotta J.A., *Leucaena leucocephala* (Lam.) de Wit. Available at: <http://www.nsl.fs.fed.us/wpsm/Leucaena.pdf>
111. Shelton H.M. and Brewbaker J.L. *Leucaena leucocephala*, the most widely used forage tree legume. 1994. Available at: <http://www.betuco.be/agroforestry/Leucaena%20leucocephala.pdf>
112. LECO Corporation, bio diesel samples derived from palm oil and *Jatropha curcas* Linn by GCxGC-FID// life science and chemical analysis solutions. 2010. Available at: [www.leco.com/resources/application.../FID\\_BIODIESEL\\_203-821-379.pdf](http://www.leco.com/resources/application.../FID_BIODIESEL_203-821-379.pdf)
113. Shetty S., Udupa S.L., Udupa L.A. and Vollala V.R. Wound healing activities of bark extraction of *Jatropha curcas* Linn in albino rats// Journal of Saudi medicine. 2006. V. 27. P. 1473-1476.
114. Shinya Y. and Yukihiro M. The Asian Biomass Handbook: A Guide for biomass production and Utilization// The Japan Institute of Energy. January 2008
115. Available at: [http://www.delfa-siberia.ru/en/siberian\\_pine\\_tree/](http://www.delfa-siberia.ru/en/siberian_pine_tree/)
116. Available at: [http://en.wikipedia.org/wiki/Siberian\\_Pine](http://en.wikipedia.org/wiki/Siberian_Pine)
117. Available at: <http://lesprominform.com/>
118. Parikh J., Channiwala S.A. and Ghosal G. K. Product distribution from woody biomass in a bench-scale pyrolyzer// Proceeding of the Biomass //Int. Conf. on mechanical engineering. 2003, Dhaka, Bangladesh, Available at: [www.buet.ac.bd/me/icme/icme2003/Proceedings/PDF/ICME03-TH-17.pdf](http://www.buet.ac.bd/me/icme/icme2003/Proceedings/PDF/ICME03-TH-17.pdf)
119. ASTM Standards, E871, Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuel, American Society for Testing and Materials. 1986. USA
120. ASTM Standards, E872, Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuel, American Society for Testing and Materials. 1986. USA
121. ASTM Standards, D1102, Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuel, American Society for Testing and Materials. 1986. USA

122. Williams P. T. and Ahmad N. Influence of Process conditions on the Pyrolysis of Pakistani Oil Shale// J. Fuel. 1999. V. 78. P. 653-662.
123. Sukiran M.A., Chin C.M. and Bakar N.K.A. Bio-oils from Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches// American journal of Applied Sciences. 2009. V. 6(5). P. 869-875, ISSN 1546-9239
124. Horne P.A. and Williams P.T. Influence of Temperature on The Products from the flash Pyrolysis of Biomass// J. Fuel. 1996. V. 75. P. 1051-1059.
125. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H. and Zheng C. Characteristics of hemicelluloses, cellulose lignin pyrolysis// J. Fuel. 2007. V. 86. P. 1781-1788.
126. Sukiran, M.A. Pyrolysis of oil palm empty fruit bunches using the quartz fluidized fixed bed reactor// thesis Master of Science. 2008. University of Malaya, Kuala Lumpur. Malaysia.
127. Ioannidou O., Zabaniotou A., Antonakou E.V., Papazisi K.M., Lappas A.A. and Athanassiou C. Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations// Renew. and Sust. Eng. Reviews. 2008, doi: 10.1016/j.rser.2008.01.004
128. Lv P.M., Xiong Z.H., Chang J., Wu C.Z., Chen Y. and Zhu J.X. An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed// J. Biores. Technol. 2004. V. 95. P. 95-101.
129. Higgs C. and van der Burgt M. Gasification. 2<sup>nd</sup> Edition, Elsevier Science Publications Corporation. 2008. ISBN: 978-0-7506-8528-3. UK.
130. Sensoz, S., Demiral, I. and Gercel, H.F. Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis// J. Biores. Technol. 2006. V. 97. P. 429-436.
131. Шейк Х. Теория инженерного эксперимента. -М.: Мир, 1972. С.381.
132. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. М.: Наука, 1971. С.192.
133. Зайдель А.Н. Элементарные оценки ошибок измерений. -Л.: Наука, 1988. С.96.

134. M. Polsongkram. Product distribution from woody biomass by fixed-bed pyrolysis/ M. Polsongkram, G.V. Kuznetsov // XVI international conference modern technique and technology. – Tomsk, 12–16 April 2010. – P. 198–200.

135. M. Polsongkram. Зависимость состава продуктов пиролиза древесной биомассы от режима теплового воздействия/ М. Polsongkram, G.V. Kuznetsov // Теплофизические основы энергетических технологий.– Томск, 24–26 Июня 2010.– С. 248–251.

136. M. Polsongkram, Slow pyrolysis of different woody biomasses in the batch fixed-bed pyrolyser/ M. Polsongkram, G.V. Kuznetsov // IV Научно-практическая конференция иностранных студентов, магистрантов и аспирантов НИ ТПУ.– Томск, 12–16 Июня 2010. – С. 91–95.

137. M. Polsongkram, Slow pyrolysis of woody biomasses to produce bio-fuels feedstock/ M. Polsongkram, G.V. Kuznetsov // XVII international conference modern technique and technology. – Tomsk, 18–22 April 2011. – P. 226–228.

138. М. Полсонгкрам, Зависимость состава продуктов пиролиза древесной биомассы от режима теплового воздействия/ М. Полсонгкрам, Г.В. Кузнецов // Научно-технический вестник Поволжья. №1 – Казань, 2011. – С. 125-129.

139. М. Полсонгкрам, Оценка эффективности технологий получения топлива и энергии из биомассы/ М. Полсонгкрам, Е.Е. Бульба, Г.В. Кузнецов // VII Всероссийский семинар вузов по теплофизике и энергетике. – Кемерово 14-16 сентября 2011. – С. 12.

140. М. Полсонгкрам, Анализ эффективности технологий получения энергии из растительной биомассы/ М. Полсонгкрам, Е.Е. Бульба, Г.В. Кузнецов // II Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Теплофизические основы энергетических технологий». – Томск 06-08 октября 2011.

141. М. Полсонгкрам, Влияние режима теплового воздействия на состав продуктов пиролиза древесной биомассы/ М. Полсонгкрам, Г.В. Кузнецов // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 25. №7. – С. 101-104.

142. M. Polsongkram, Investigating the potential for energy production from different short rotation coppices by fixed-bed pyrolysis reactor./ M. Polsongkram, G.V. Kuznetsov// IV Всероссийская научно-практическая конференция «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов». – Томск, 24-26 мая 2011, С. 281-288.

143. М. Полсонгкрам, Об одном из возможных направлений повышения энергоэффективности процессов термической конверсии древесной биомассы / Г.В. Кузнецов, Р.Н. Кулеш, М. Полсонгкрам // Известия ТПУ. 2012. Т.320. №4. – С. 66-69.