

LIETUVOS ENERGETIKOS INSTITUTAS

ROLANDAS PAULAUSKAS

PIROLIZĖS METU ATSIRANDANČIŲ
GRANULIUOTOS BIOMASĖS TERMINIŲ
DEFORMACIJŲ TYRIMAS

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, energetika ir termoinžinerija (06T)

Kaunas, 2017

Disertacija rengta 2012–2017 metais Lietuvos energetikos institute, Degimo procesų laboratorijoje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Dr. Algis DŽIUGYS (Lietuvos energetikos institutas, technologijos mokslai, energetika ir termoinžinerija – 06T).

Interneto svetainės, kurioje skelbiama disertacija, adresas:

<http://ktu.edu>

Redagavo:

Stefanija Skebienė

© R. Paulauskas, 2017

ISBN

Leidinio bibliografinė informacija pateikiama Lietuvos nacionalinės Martyno Mažvydo bibliotekos Nacionalinės bibliografijos duomenų banke (NBDB)

TURINYS

SANTRUMPOS	4
ŽYMĖJIMAI	5
ĮVADAS	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA	10
1.1. Biomasė.....	10
1.1.1. Biomasės cheminė sudėtis	11
1.2. Biomasės terminis skaidymas	13
1.2.1. Biomasę sudarančių medžiagų terminio skilimo savybės.....	14
1.3. Biomasės terminių deformacijų tyrimas.....	16
1.3.1. Medžio dalelių dydžio pokyčių tyrimai	17
1.3.2. Įvairios biomasės dydžio pokyčių tyrimai	23
1.4. Darbo uždavinių formulavimas ir autoriaus indėlis į nagrinėjamą problematiką.....	25
2. TYRIMŲ METODIKA	27
2.1. Bandiniai ir jų sudėtis.....	27
2.1.1. Bandinių komponentinė ir elementinė sudėtis	27
2.1.2. Bandinių biocheminė sudėtis	27
2.1.3. Bandinių terminių savybių tyrimas	29
2.2. Tyrimo metodika	29
2.2.1. Biomasės terminių deformacijų tyrimo standas.....	29
2.2.2. Biomasės masės pokyčio pirolizės metu tyrimo standas	31
2.3. Eksperimentinių bandymų rezultatų apdorojimas	33
3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	34
3.1. Bandinių terminė analizė.....	34
3.2. Biomasės bandinių terminė deformacija	36
3.2.1. Bandinių centro temperatūros kitimas pirolizės metu.....	36
3.2.2. Bandinių skersmens pokyčiai pirolizės metu.....	42
3.2.3. Biomasės bandinių masės pokyčiai pirolizės metu.....	48
3.3. Pirolizuotų biomasės bandinių paviršiaus analizė ir granuliu išsiplėtimo priežastys pirolizės metu	57
3.4. Biomasės terminių deformacijų dėsninumai	61
IŠVADOS.....	67
LITERATŪRA	69
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	75
PRIEDAI	77

SANTRUMPOS

ADF	Rūgštaus detergento tirpale netirpios ląstelienos analizė
ADL	Rūgštaus detergento tirpale netirpaus lignino analizė
DDSC	Diferencinės skenuojančios kalorimetrijos išvestinė
DSC	Diferencinė žvalgos (skenuojanti) kalorimetrija
DTG	Diferencinė termogravimetrija
NDF	Neutralaus detergento tirpale netirpios ląstelienos analizė
SEM	Skenuojanti elektroninė mikroskopija
TG	Termogravimetrija

ŽYMĖJIMAI

C_{D1}	koeficientas, nusakantis išsiplėtimo intensyvumą, atsižvelgiant į biomasės rūšį;
C_{D2}	koeficientas, nusakantis išsiplėtimo mažėjimo intensyvumą, atsižvelgiant į biomasės rūšį;
C_{M1}	koeficientas, nusakantis susitraukimo intensyvumą, atsižvelgiant į biomasės rūšį;
C_{M2}	koeficientas, nusakantis susitraukimo intensyvumo mažėjimą, atsižvelgiant į biomasės rūšį;
D_0	pradinis biomasės dalelės dydis (sant. vnt.);
D_{D1}	teorinė biomasės dalelės didžiausio išsiplėtimo vertė (sant. vnt.);
D_{D2}	teorinė biomasės dalelės didžiausio išsiplėtimo vertė, veikiamo susitraukimo (sant. vnt.);
D_{M1}	galutinis biomasės skersmuo, neįskaitant likutinės anglies išsiplėtimo ir atsižvelgiant į biomasės rūšį (sant. vnt.);
D_{M2}	didžiausias galimas likutinės anglies išsiplėtimo skersmuo 900 °C temperatūroje (sant. vnt.);
D_{SV}	apskaičiuotas bandinio skersmuo (sant. vnt.);
D_t	išmatuotas bandinio skersmuo taškais laiko momentu t ;
$f_T(t_0)$	bandinio centro temperatūra pradiniu laiko momentu t_0 (°C);
$f_T(t_0+\Delta t)$	bandinio centro temperatūra laiko momentu $t_0+\Delta t$ (°C);
$f_D(T_P)$	funkcija, nusakanti biomasės granulių išsiplėtimo eigą 300–900 °C temperatūroje (sant. vnt.);
$f_{D1}(T_P)$	funkcija, nusakanti biomasės granulių išsiplėtimo didėjimą (sant. vnt.);
$f_{D2}(T_P)$	funkcija, nusakanti biomasės granulių išsiplėtimo mažėjimą (sant. vnt.);
$f_{M1}(T_P)$	funkcija, nusakanti biomasės galutinį susitraukimą 300–750 °C temperatūroje (sant. vnt.);
$f_{M2}(T_P)$	funkcija, nusakanti biomasės galutinį susitraukimo skersmenį pirolizės temperatūroje per 700 °C (sant. vnt.);
m_0	tuščio maišelio masė (g);
m_{0ADF}	tuščio maišelio, analizuoto ADF metodu, masė (g);
m_A	pelenų masė sudeginus maišelį (g);
m_{B0}	bandinio masė pradiniu laiko momentu (g);
m_{BSV}	apskaičiuota bandinio masė (sant. vnt.);
m_{Bt}	išmatuota bandinio masė laiko momentu t (g);
$m_{I\acute{S}1}$	masės pokytis sudeginus ląstelienos likutį ir maišelį po NDF analizės (g);

$m_{I\delta 2}$	masės pokytis sudeginus ląstelienos likutį ir maišelį po ADL analizės (g);
m_{M1}	maišelio su bandiniu masė po NDF analizės (g);
m_{M2}	maišelio su bandiniu masė po ADL analizės (g);
M_r	molekulinė masė;
m_S	išdžiovinto maišelio su ADF likučiu masė (g);
P_n	polimerizacijos laipsnis;
$s(\bar{x})$	vidutinė kvadratinė paklaida;
Δt	5 sekundės;
T_{D1}	granulių išsiplėtimo įsisotinimo temperatūra (°C);
T_{D2}	granulių išsiplėtimo slopimo pradžios temperatūra (°C);
T_{M1}	pirolizės temperatūra, kuriai esant pasiekiamas mažiausias galimas skersmuo (°C);
T_{M2}	temperatūra, kurioje prasidedantis anglies išsiplėtimas priklauso nuo biomasės rūšies (°C);
T_P	pirolizės temperatūra (°C);
$v_{\Delta t}$	bandinio centro įkaitimo greitis (°C/s);
$u(\bar{x})$	matavimo standartinė neapibrėžtis;
X	matuojamas dydis;
x_i	matavimo vertė;
\bar{x}	matuojamo dydžio verčių aritmetinis vidurkis;
$\delta(Y)$	santykinė matavimo neapibrėžtis %;
w_{ADF}	rūgštaus detergento tirpale netirpios biomasės ląstelienos kiekis %;
w_{ADL}	rūgštaus detergento tirpale netirpaus lignino kiekis %;
w_C	celiuliozės kiekis %;
w_H	hemiceliuliozės kiekis %;
w_{NDF}	neutralaus detergento tirpale netirpios ląstelienos kiekis %.

IVADAS

Griežtėjant gamtos apsaugos reikalavimams dėl pasaulinės klimato kaitos, siekiama mažiau naudoti iškastinio kuro, pakeičiant jį atsinaujinančio kuro ištekliais elektros ir šilumos gamyboje. Vienas technologinių būdų yra biokuro dujinimas, kurio metu gautos dujos naudojamos šilumos ar elektros gamyboje. Kadangi biomasės dujinimas yra kompleksinis procesas, susidedantis iš džiovinimo, pirolizės, dujinimo ir degimo, jo metu susiduriama su kuro strigimo, pelenų lydymosi problemomis. Didelės galios (>10 MW) dujinimo įrenginiuose pasitaiko, kad biokuras, dėl skirtingų kuro dalelių dydžių ar drėgmės kiekio, sulimpa ir susidaro kietos frakcijos kamštis, trukdantis kurui judėti kuro tiekimo sistemoje, arba dėl per drėgno kuro ir aukštos temperatūros iš pelenų susidaro šlakas, kuris didėdamas sustabdo dujinimo procesą. Tačiau šios problemos ištyrinėtos ir jų išvengiama patobulinus kuro tiekimo sistemą, pavyzdžiui, panaudojus azoto srautą kuro kamščiui išvengti ar pašalinti, arba įmontavus vibracinę sistemą kurui judinti. Pelenų šlako susidarymo išvengiama mažinant temperatūrą oksidacijos zonoje, apipučiant garais pelenų sluoksnį arba papildomai šalinant pelenus.

Plėtojantis atsinaujinančiai energetikai, vis plačiau naudojami vidutinės ir mažos galios dujinimo reaktoriai. Šie reaktoriai dažniausiai pritaikyti granuliuotai biomasei dėl kuro transportavimo ir tiekimo sistemos, paprastesnio dujinimo proceso valdymo. Be to, atsiranda galimybė dujinimo procesui naudoti ne tik kokybišką biomasę (medieną, šiaudus, durpes), bet ir prastesnės kokybės kurą, kaip miško paklotas, medienos atliekos po kirtimo, vandenvėjų atliekos, paukščių kraikas ir kt. Tačiau atlikti tyrimai dujinant granuliuotą biomasę atskleidžia, kad dažnu atveju, net ir naudojant aukštos kokybės medienos granules, dujinimo reaktoriuje granuliuotas biokuras, judėdamas iš pirolizės zonos į oksidacijos zoną, sulimpa dėl granulių išsiplėtimo, stabdydamas tolesnį dujinimo procesą. Toks granuliuoto kuro strigimas plačiai minimas kai kurių užsienio mokslininkų darbuose, tačiau granuliuotos biomasės terminė deformacija nėra pakankamai ištirta ir kuro sulipimo priežastys lieka neįvardytos.

Apžvelgus kitų mokslininkų darbus biomasės terminių deformacijų tyrimų srityje matyti, kad granuliuotos biomasės terminės deformacijos, atsirandančios terminio skaidymo metu, nėra pakankamai ištirtos ir nenustatytos jų priežastys bei dėsningumai. Todėl šio darbo **tyrimų objektas** – granuliuotos biomasės terminės deformacijos, atsirandančios pirolizės metu.

Darbo tikslas

Granuliuotos biomasės terminio skaidymo tyrimas, siekiant nustatyti terminių deformacijų dėsninumus, paaiškinti jų priežastis bei matematiškai aprašyti biomasės terminės deformacijos priklausomumą nuo temperatūros.

Darbo uždaviniai

Įgyvendinant mokslinio darbo tikslą, būtina atlikti šiuos pagrindinius uždavinius:

1. Ištirti biomasės terminės deformacijas, atliekant medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės pirolizės tyrimą;
2. Nustatyti granuliuotos biomasės terminių deformacijų priežastis;
3. Nustatyti biomasės terminių deformacijų dėsninumus ir jų priklausomumą nuo temperatūros.

Darbo aktualumas

Dujinimo metu kietos frakcijos kuras paverčiamas vertingesniu kuru – dujomis, kurios naudojamos elektrai arba šilumai gaminti. Tačiau dujinimas yra sudėtingas kompleksinis procesas, kurio metu susiduriama su įvairiomis kuro sulipimo problemomis. Viena kuro strigimo problemų kyla naudojant granuliuotą biomasę. Granulės, slysdamos iš pirolizės zonos į oksidacijos zoną, sulimpa, stabdydamos procesą. Siekiant patobulinti dujinimo įrenginį, pirmiausiai reikia nustatyti pirolizės zonoje atsirandančias kuro terminės deformacijas, jų dėsninumus, priežastis ir priklausomumus nuo temperatūros bei kuro rūšies.

Mokslinis naujumas

Ištyrus granuliuotos biomasės (medžio granulės ir šiaudų granulės) išsiplėtimą ir susitraukimą terminio skaidymo metu, nustačius biomasės terminių deformacijų dėsninumus ir pateikus lygtis, aprašančias biomasės terminės deformacijas, išsamiai apibūdintas pirolizės procesas ir atskleistas granuliuotos biomasės terminių deformacijų mechanizmas.

Rezultatų praktinė reikšmė

Atlikus tyrimus buvo nustatyti pirolizės metu atsirandančių terminių deformacijų mechanizmai ir dėsninumai, kuriuos bus galima panaudoti tobulinant esamus skaitinius modelius bei technologinius sprendimus, efektyvesniems biomasės dujinimo technologiniams komponentams kurti.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Dėl pirolizės metu atsirandančių terminių deformacijų granuliuota biomasė plečiasi ir tik paskui traukiasi.
2. Pirolizės metu granuliuota biomasė plečiasi dėl vandens ir lakiųjų medžiagų komplikavimo išsiskyrimo, o intensyvuojant lakiųjų medžiagų išsiskyrimui, biomasė pradeda trauktis.

-
3. Pirolizės metu susiformavusi anglis aukštoje temperatūroje plečiasi dėl intensyvaus lakiųjų medžiagų išsiskyrimo.

Disertacijos rezultatų aprobavimas

Disertacijoje pateikti tyrimų rezultatai paskelbti 2 moksliniuose straipsniuose, kurių vienas „Thomson Reuters“ duomenų bazėje esančiame „Web of Science Core Collection“ referuojamame žurnale, turinčiame citavimo indeksą, kitas – mokslo leidinyje, registruotame tarptautinėse mokslinės informacijos duomenų bazėse. Taip pat tyrimų rezultatai pristatyti 6 konferencijose, 5 iš jų – tarptautinės.

Darbo struktūra

Disertaciją sudaro 3 pagrindiniai skyriai: literatūros apžvalga, eksperimentinės įrangos ir tyrimų metodikos aprašymas ir tyrimų rezultatų aptarimas. Disertacijos apimtis – 85 puslapiai, iš jų 5 priedai, 39 paveikslai, 5 lentelės ir 94 literatūros šaltiniai.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Griežtėjant gamtos apsaugos reikalavimams vis plačiau naudojami atsinaujinantys kuro išteklių elektrai ir šilumai gaminti, taikant įvairias terminio skaidymo technologijas. Vienas būdų – granuliuotą biomasę naudoti dujinimo procesui, kurio metu kietos frakcijos kuras paverčiamas dujomis. Tačiau biomasės dujinimas yra kompleksinis procesas, jo metu patiriama įvairių kuro strigimo problemų. Dujinimo proceso kompleksiskumą nulemia biomasės savybės: dydis, tankis, porėtumas, skirtingas organinių ir mineralinių medžiagų kiekis (Davidsson ir Pettersson, 2002).

Termiškai skaidant biomasę, joje vyksta termocheminiai procesai, kurių metu išsiskiria lakiosios medžiagos. Termocheminiai procesai priklauso nuo biomasę sudarančių hemiceliuliozės, celiuliozės ir lignino kiekių. Be to, skylant šioms medžiagoms, pasireiškia biomasės deformacija – traukimas. Traukiantis biomasei, keičiasi jos dydis radialine, ašine ir tangentine kryptimi.

Šiame skyriuje apžvelgta biokuro cheminė sudėtis, vykstantys termocheminiai procesai. Pateikta naujausių mokslinių darbų, susijusių su biomasės termocheminiais procesais ir terminėmis deformacijomis, apžvalga.

1.1. Biomase

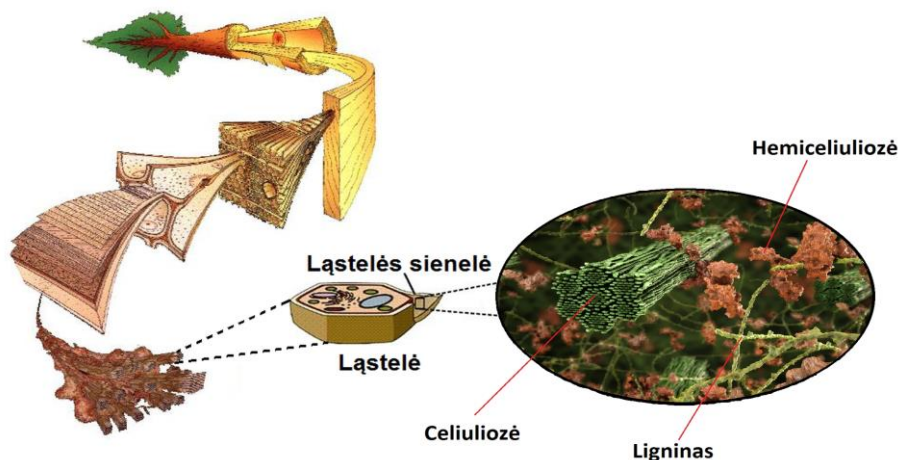
Biomase yra kompleksinis organinių ir mineralinių medžiagų mišinys, kuris dažniausiai susidaro fotosintezės metu. Biomase pagal sudėtį skirstoma į (McKendry, 2002a; Hoogwijk et al., 2003):

- medieną, jos ruošos ir apdirbimo atliekas;
- žemės ūkio augalus ir jų atliekas (rapsai, kviečiai, šiaudai ir t. t.);
- gyvulininkystės atliekas (gyvulių ir paukščių mėšlas);
- maisto pramonės organines atliekas;
- nuotekų dumblą.

Lignoceliuliozinė biomase sudaryta iš makromolekulinių komponentų (hemiceliuliozės, celiuliozės ir lignino), mažesnės molekulinės masės neorganinių medžiagų ir ekstraktų. Šių komponentų kiekis biomaseje skiriasi atsižvelgiant į augalo rūšį, dirvožemį, klimatą ir kt. (Basu, 2013; Bulushev ir Ross, 2011). Taip pat biomaseje yra vandens, kuris aptinkamas trijų formų: higroskopinis (surištasis) vanduo, laisvasis (kapiliarinis) vanduo ir vandens garai (Zelinka et al., 2016; Simoneit et al., 1999). Higroskopinis vanduo kaupiasi ląstelių sienelėse – vandenilis būna susijungęs su hemiceliuliozės ir celiuliozės hidroksilo grupėmis. Susikaupusio vandens kiekiai lignine, celiuliozėje ir hemiceliuliozėje skirtingi, lignine vandens absorbcija siekia iki 10 % bendrosios masės, kai hemiceliuliozėje ir celiuliozėje – iki 50 % bendrosios masės (Kulasinski, 2015). Vandens kaupimąsi riboja sorbcijos zonos (Anca-Couce, 2016). Laisvasis vanduo ir garai kaupiasi biomasės tuštumose arba lumenuose, veikiamas tik silpnų kapiliarinių jėgų, todėl išsiskyres kapiliarinis vanduo nelemia biomasės plėtimosi ar susitraukimo. Biomasei džiūstant, pirmiausiai išgaruoja laisvoji drėgmė, paskui pradeda garuoti surištoji drėgmė (Reeb, 1995).

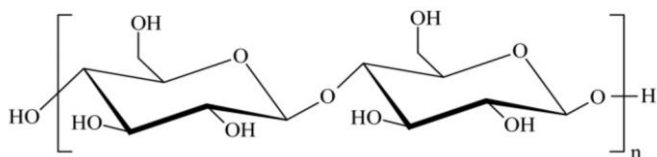
1.1.1. Biomasės cheminė sudėtis

Biomasė pasižymi porėta struktūra, sudaryta iš daugybės ląstelių, kurių pagrindinis struktūrinis elementas yra celiuliozė. Ląstelėje celiuliozė supa hemiceliuliozė ir ligninas (Grønli, 1996) (žr. 1.1 pav.).



1.1 pav. Biomasės sudėtis (Harrington, 2002; Langan et al., 2014)

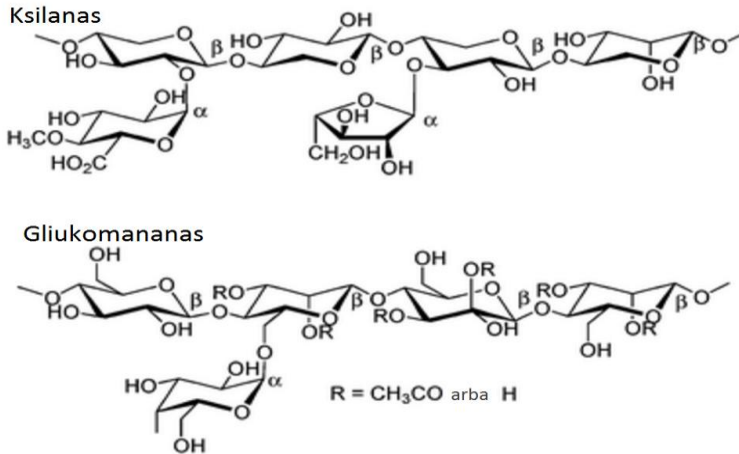
Celiuliozė, apsijungusi į mikroskaidulas, sudaro biomasės ląstelės sienelę kaip kompozicinę armatūrą, kurios tarpai užpildyti kitais angliavandeniais (pektiniais) (Lynd et al., 2002; Rowell, 2012). Celiuliozė yra linijinis polimeras polisacharidas (žr. 1.2 pav.), kurio empirinė formulė – $(C_6H_{10}O_5)_n$. Celiuliozė pasižymi aukštu polimerizacijos laipsniu ($P_n < 10^4$), didele molekuline mase ($M_r < 5 \cdot 10^5$) bei stiprumu dėl kristalinės struktūros: gliukozės molekulės sujungtos β -(1 \rightarrow 4)-glikozidiniais ryšiais (Basu, 2013; Laine, 2005; Shafizadeh, 1982). Vykstant terminiam biomasės skaidymui, kaip pirolizė, iš celiuliozės išsiskiria didžiausias kiekis dervų, palyginus su kitais biomasės sudarančiais komponentais.



1.2 pav. Celiuliozės cheminė struktūra (Mariano, El Kissi ir Dufresne, 2014)

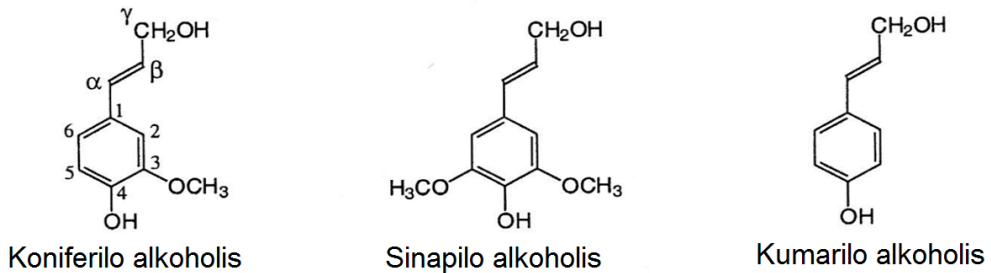
Hemiceliuliozė, kaip ir celiuliozė, aptinkama biomasės ląstelių sienelėse. Hemiceliuliozė suformuota iš didelės molekulinės masės šakotų polisacharidų (empirinė formulė $(C_5H_8O_4)_n$) ir apgaubia bei sutvirtina vieną su kitomis celiuliozės skaidulas (Kadziauskas, 2008). Hemiceliuliozė yra amorfinės struktūros, sudarytos iš angliavandenių (50–200 vnt.) atšakų (John ir Thomas, 2008). Palyginus su celiulioze, hemiceliuliozė pasižymi mažesniu stiprumu ir polimerizacijos laipsniu ($P_n < 100$ –200). Skirtingoje biomasėje hemiceliuliozės struktūra (žr. 1.3 pav.) skiriasi dėl ją sudarančių medžiagų, pvz., spygliuočių medienos hemiceliuliozė daugiausia sudaro

galaktogliukomananas (galaktozė, gliukozė ir manozė) ir gliukomananas (gliukozė ir manozė) (Basu, 2013; Branca, Di Blasi, Mango ir Hrablay, 2013), o lapuočių medienos hemiceliuliozėje vyrauja ksilanas ir acetilas (Mohan, Pittman ir Steele, 2006; Peng et al., 2012; Tunc ir Van Heiningen, 2008). Terminio biomasės skaidymo atveju iš hemiceliuliozės išsiskiria mažiau dervų nei iš celiuliozės, tačiau daugiau lakiųjų medžiagų.



1.3 pav. Skirtingų hemiceliuliozių cheminė struktūra (Dutta, De, Saha ir Alam, 2012)

Ligninas, kitaip nei celiuliozė ir hemiceliuliozė, nėra angliavandenis. Tai kompleksinis tridimensinis aromatinis polimeras (Zakzeski et al., 2010). Ligninas sudarytas iš koniferilo, kumarilo ir sinapilo alkoholio blokų (žr. 1.4 pav.), kurie susijungę atsitiktine tvarka (Boerjan, Ralph ir Baucher, 2003; Plomion, Leprovost ir Stokes, 2001).



1.4 pav. Lignino monomerai (Stenius, 2010)

Ligniną sudarančių monomerų proporcijos skiriasi atsižvelgiant į medienos rūšį (Lapierre, Pollet ir Rolando, 1995; Neutelings, 2011). Spygliuočių medienoje ligninas sudarytas iš koniferilo alkoholio, sujungto su keletu kumarilo alkoholio blokų (Mann et al., 2009), kai lapuočių medienos lignine randama daugiausia sinapilo alkoholio grupių (Obst, 1982). Biomasės ląstelėje ligninas suriša celiuliozės skaidulas, kurios apgaubia gretimas ląsteles (Faravelli, Frassoldati, Migliavacca ir Ranzi, 2010).

Be hemiceliuliozės, celiuliozės ir lignino, biomasėje yra ir ekstraktų, kurie sudaro iki 5 % bendrosios masės. Spygliuočių medienoje ekstraktų kiekis iki 2 % bendrosios masės didesnis nei lapuočiuose (Yang ir Jaakkola, 2011). Biomasėje esantys ekstraktai lemia biomasės savybes: spalvą, aromatą, atsparumą puvimui. Ekstraktus iš biomasės galima išskirti tirpinant medieną įvairiuose tirpikliuose ir po to juos išgarinant. Biomasėje esantys ekstraktai skirstomi pagal jų hidrofobines ir hidrofilines savybes. Hidrofobiniams ekstraktams priskiriamos dervos, o hidrofiliniams – fenoliai (Faravelli et al., 2010; Oasmaa et al., 2003; Willfor et al., 2003).

1.2. Biomasės terminis skaidymas

Siekiant iš biomasės išgauti energiją, yra taikomos skirtingos technologijos, kaip pirolizė, deginimas, dujinimas ar skystinimas. Šių technologijų pasirinkimas priklauso nuo naudojamos biomasės tipo, dydžio, reikalingos energijos kiekio ar formos bei atsižvelgiant į gamtosauginius reikalavimus (McKendry, 2002b). Pirolizės atveju biomasė termiškai skaidoma 200–500 °C temperatūros inertinėje aplinkoje. Proceso metu išgaunamas skystis (dervos), dujos ir anglis. Šių medžiagų kiekiai priklauso nuo temperatūros, slėgio, temperatūros kėlimo greičio bei biomasės išbuvimo laiko. Gauti produktai naudojami šilumai ar elektrai gaminti, po papildomo apdirbimo pramonėje, kitiems produktams (metanolis) išgauti.

Dujinimo procesas pagal technologinius aspektus artimas pirolizei, tačiau biomasė termiškai skaidoma aukštesnėje temperatūroje (800–1100 °C), vykstant dalinei oksidacijai (Ruiz et al., 2013). Dujinimo proceso esmė – išgauti kuo didesnę kiekį dujų iš kietos frakcijos kuro. Dalinės oksidacijos aplinka sukuriama naudojant orą, deguonį arba garą, arba jų mišinius. Dujinimo procesui naudojant skirtingus oksidatorius, išgaunamų dujų kaloringumas skiriasi: oro aplinkoje dujų kaloringumas kinta nuo 4 iki 7 MJ/Nm³, o deguonies aplinkoje – nuo 10 iki 18 MJ/Nm³. Gautos dujos gali būti naudojamos metanoliiui gaminti, metanui gryninti (Van der Meijden, Veringa ir Rabou, 2010), deginamos kūrykloje vandeniui šildyti arba garui gaminti, dujų turbinose arba vidaus degimo varikliuose elektrai gaminti. Prieš tiekiant generatorines dujas į dujų turbinas ar vidaus degimo variklius, dujos turi būti išvalytos nuo kietųjų dalelių, dervų ir drėgmės (Couto et al., 2013; Higman ir Van der Burgt, 2011; McKendry, 2002c).

Degimo proceso metu vyksta biomasės egzoterminė oksidacija aukštoje temperatūroje (700–1400 °C). Prieš prasidedant degimo procesui yra drėgmės pašalinimo etapas (degimo procesui kuro drėgmė turi būti mažesnė nei 50 %), pereinantis į pirolizės/dujinimo procesą. Deginant biomasę 90 % energijos panaudojama efektyviai. Susidariusių degimo produktų (dūmų) temperatūra būna artima degimo proceso temperatūrai, todėl dūmai nukreipiami į vandens šildymo katilą šilumai gaminti arba į garo generatorių elektrai gaminti (McKendry, 2002b; Koppejan ir Van Loo, 2012; Ryu et al., 2006).

Skystinimo procese biomasėje vyksta fizinės struktūros pakitimai ir cheminės reakcijos, kurių metu išgaunama skysta fazė (Demirbas, 2008). Biomasės skystinimo procesas vykdomas 250–350 °C temperatūroje ir 100–200 barų slėgyje. Siekiant padidinti reakcijos greitį arba proceso selektyvumą, skystinimo procesui naudojami

katalizatoriai. Skystinimo metu išgaunamas aukštesnės kokybės skystis nei pirolizės metu. Skysčio kalingumas siekia 35–40 MJ/kg ir pasižymi mažesniu deguonies kiekiu, todėl reikia mažiau kaštų konversijai į angliavandenilį (Behrendt et al., 2008; Toor, Rosendahl ir Rudolf, 2011).

1.2.1. Biomosę sudarančių medžiagų terminio skilimo savybės

Pirolizuojant biomasę, joje esančių polimerų cheminiai ryšiai nutrūksta dėl gauto šilumos kiekio, vyksta cheminės reakcijos – dehidracija, depolimerizacija, izomerizacija, aromatizacija ir anglėjimas (Collard ir Blin, 2014; Kan, Strezov ir Evans, 2016). Vykstančios reakcijos pagal temperatūras skirstomos į tokius etapus (Khelfa, Bensakhria ir Weber, 2013): paviršinės drėgmės pašalinimas (~100 °C); torefikacija (100–300 °C), kurios metu pašalinamas surištas vanduo (vyksta egzoterminis procesas) bei mažos molekulinės masės dujos (CO ir CO₂); pirminė pirolizė (200–600 °C), kurios metu iš biomasės išsiskiria lakiosios medžiagos, skystos frakcijos medžiagos; antrinė pirolizė (300–900°C). Išsiskyrus lakiosioms medžiagoms vyksta antrinės reakcijos, kurių metu lakiosios medžiagos skyla į anglį ir nesikondensuojančias dujas, bei formuojasi likutinė anglis.

Siekiant išsamiau įvertinti biomasės pirolizės procesą, svarbu žinoti biomasę sudarančių medžiagų (hemiceliuliozė, celiuliozė, ligninas) terminio skilimo ypatybes. Šių medžiagų terminis skaidymas tiriamas jau daugelį dešimtmečių. Daugiausiai mokslininkų dėmesio buvo skirta celiuliozės terminiam skilimui, siekiant sukurti ugniai atsparias medžiagas (Beall ir Eickner, 1970). Latvijos mokslininkai (Sergeeva ir Vaivads, 1954), atlikdami beržo medienos pirolizės tyrimus, nustatė celiuliozės ir hemiceliuliozės terminio skilimo ypatybes. Išgrynintos celiuliozės termogravimetrijos tyrimai parodė, kad 95–100 °C temperatūroje sugerama šiluma (endoterminis procesas) vykstant higroskopinio vandens pašalinimui, nuo 155 iki 259 °C temperatūros – celiuliozės kaitinimas be ryšių nutraukimo, nuo 259 iki 389 °C temperatūros – makromolekulių celiuliozėje atsiskyrimas, kurio metu išsiskiria šiluma (egzoterminis procesas), ir nuo 452 iki 524 °C – stabilijų medžiagų formavimasis ir celiuliozės skilimo, kurio metu sugerama šiluma, pabaiga. Atlikę hemiceliuliozės – ksilano tyrimus, Sergeeva ir Vaivads (1954) nustatė, kad pašalinti higroskopinį vandenį iš hemiceliuliozės reikia daugiau šilumos, nei iš celiuliozės, be to, hemiceliuliozė skyla žemesnėje temperatūroje – nuo 175 iki 273 °C (vyksta egzoterminis procesas), po kurio seka likutinės masės kaitinimas ir dujų išsiskyrimas iki 330 °C temperatūros. Vėlesnis kitų mokslininkų (Domanský ir Rendoš, 1962) tyrimas atskleidė kiek kitokias medieną sudarančių medžiagų terminio skilimo tendencijas. Hemiceliuliozė, celiuliozė ir ligninas buvo išgrynintas iš eglės, alksnio, buko, ąžuolo, tuopos ir beržo medienos, ir skirtingos rūšies bandiniai tirti termogravimetrijos metodu. Rezultatai parodė, kad kaitinant ligniną vyksta endoterminis procesas nuo 100 iki 180 °C temperatūros, kuris pereina į egzoterminį procesą (didžiausias intensyvumas 280–300 °C temperatūroje). Panašūs rezultatai gauti tiriant hemiceliuliozę. Šilumos sugėrimas vyksta iki 180 °C temperatūros (surištojo vandens pašalinimas), esant daugiau kaip 180 °C prasideda šilumos išsiskyrimas, kuris tęsiasi iki 255 °C temperatūros. Celiuliozės skilimas prasideda nuo 230 °C, jo metu išsiskiria šiluma. Viršijus 320 °C temperatūrą procesas tampa

endoterminis. Ramiah ir Goring (1967) atliko biomasės terminės konversijos metu išsiskyrusių dujų analizę ir nustatė hemiceliuliozės, celiuliozės ir lignino terminio skilimo pradžią ir aktyvacijos energijas. Ramiah ir Goring (1967) teigė, kad hemiceliuliozės terminis skilimas prasideda nuo 117 °C temperatūros, sunaudojant 46 kcal/mol, kai celiuliozei skilimui reikalingas didesnis energijos kiekis – 123–155 kcal/mol bei aukštesnė temperatūra – 164 °C. Lignino skilimas prasideda 130–145 °C temperatūroje, sunaudojant 52–108 kcal/mol. Pagal gautus rezultatus, mokslininkai Ramiah ir Goring (1967) iškėlė hipotezę, kad hemiceliuliozė lengviausiai skyla, o celiuliozė yra termiškai stabiliausias junginys medienoje.

Raveendran, Ganesh ir Khilar (1996) atliko biomasę sudarančių komponentų pirolizės tyrimus termogravimetre ir pirolizės reaktoriuje, siekdami sudaryti lignoceliuliozinės biomasės elgsenos pirolizės metu modelį. Pagal gautus rezultatus Raveendran et al. (1996) biomasės terminį skilimą suskirstė į 5-ias zonas: 1) drėgmės pašalinimas vyksta esant iki 100 °C; 2) ekstraktų išsiskyrimas – nuo 100 iki 250 °C; 3) hemiceliuliozės skilimas – nuo 250 iki 350 °C; 4) celiuliozės ir lignino skilimas – nuo 350 iki 500 °C; 5) likutinio lignino skilimas – daugiau kaip 500 °C temperatūros.

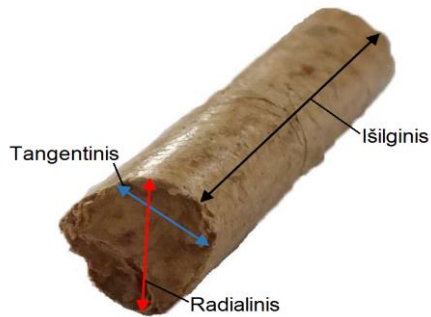
Vėlesni biomasės komponentų terminio skilimo tyrimai atskleidė kiek žemesnes hemiceliuliozės, celiuliozės ir lignino skilimo temperatūras. Wang et al. (2008) atliko ksilano, celiuliozės ir lignino mišinio pirolizės tyrimus termogravimetre. Autoriai (Wang et al., 2008) nustatė, kad ksilanas pradeda skilti anksčiausiai pagal temperatūrą (nuo 196 °C) ir intensyviausiai skyla (didžiausias masės praradimas) 287 °C temperatūroje. Celiuliozė skyla vėliau (283–333 °C). Wang et al. (2008), atsižvelgę į gautus rezultatus, iškėlė hipotezę, kad hemiceliuliozė termiškai nestabili dėl amorfinės struktūros bei pasižymi mažesniu stiprumu nei celiuliozė, o ligniną sudėtingiausia termiškai suskaidyti dėl jo sandaros (sudarytas iš polisacharidų). Yang et al. (2007) taip pat nagrinėjo biomasę sudarančių komponentų pirolizės charakteristikas termogravimetrinės ir skenuojančios kalorimetrinės metodais. Tyrimams naudojo išgrynintą celiuliozę, ligniną ir ksilaną. Autoriai (Yang et al., 2007) iš atliktos terminės analizės nustatė, kad hemiceliuliozės skilimas yra egzoterminis ir hemiceliuliozė suskaidoma 220–315 °C temperatūroje. Pasibaigus hemiceliuliozės skilimui seka celiuliozės skilimas 315–400 °C temperatūroje, tačiau šio proceso metu šiluma yra sugerama celiuliozei skaidyti. Yang et al. (2007) nustatė, kad ligninas, kaip ir kitų autorių darbuose, skyla 160–900 °C temperatūroje ir lignino terminis skilimas yra egzoterminis procesas.

Kita mokslininkų grupė (Stefanidis et al., 2014) atliko hemiceliuliozės, celiuliozės, lignino ir jų mišinių terminės analizės tyrimus. Iš atliktų tyrimų termogravimetre autoriai (Stefanidis et al., 2014) nustatė, kad hemiceliuliozė (tyrime naudotas ksilanas) skyla 200–320 °C temperatūroje, celiuliozė – 280–360 °C, o ligninas – 140–600 °C. Biomasę sudarančių komponentų mišinių termogravimetrinių tyrimų rezultatai parodė, kad celiuliozės skilimo temperatūra 10–14 °C aukštesnė bei platesnė masės praradimo smailė, nei nustatyta tiriant pavienę celiuliozę. Stefanidis et al. (2014) teigė, kad mišinyje skylant hemiceliuliozei susiformuoja anglies plėvelė ir apgaubia celiuliozę, todėl pasidaro sudėtingesnis šilumos perdavimas ir skilimo temperatūra pasislenka aukštesnių temperatūrų pusėn.

Kiti tyrimai buvo labiau sutelkti nustatant celiuliozės, hemiceliuliozės ir lignino tarpusavio sąveikas terminio skilimo metu. Yang et al. (2006) tyrime naudojo susintetintą celiuliozę, hemiceliuliozę, ligniną ir jų mišinius. Šių medžiagų pirolizė buvo analizuojama termogravimetre didinant temperatūrą 10 °C per minutę greičiu azoto aplinkoje. Gauti rezultatai parodė, kad atskiros medžiagos ir jų mišiniai skyla identiškose temperatūrose: drėgmės pašalinimas iki 220 °C, hemiceliuliozės skilimas – 220–315 °C, celiuliozės skilimas – 315–400 °C ir likutinio lignino skilimas – per 400 °C temperatūroje. Tačiau reikšmingų sąveikų tarp biomasėje esančios celiuliozės, hemiceliuliozės ir lignino, kurios turėtų įtakos pirolizės procesui, nebuvo užfiksuota. Tačiau Worasuwannarak, Sonobe ir Tanthapanichakoon (2007) nustatė, kad vyksta celiuliozės ir lignino tarpusavio sąveika terminio skilimo metu. Celiuliozės, ksilano, lignino ir jų mišinių terminė analizė buvo atlikta termogravimetre keliant temperatūrą 10 °C per minutę greičiu iki 600 °C temperatūros helio aplinkoje, o išsiskyrusios dujos analizuotos masių spektrometre. Iš gautų terminės analizės duomenų Worasuwannarak et al. (2007) nustatė, kad vykstant celiuliozės ir lignino sąveikai išgaunamas mažesnis kiekis skystųjų produktų, bet susidaro daugiau likutinės anglies. Identiškas sąveikas nustatė Hosoya, Kawamoto ir Saka (2007), atlikę mišinių iš celiuliozės miltelių, ksilano, gliukomanano ir sumalto išgryninto lignino pirolizės tyrimus vamzdiniame reaktoriuje 800 °C temperatūroje. Taip pat Hosoya et al. (2007) nustatė hemiceliuliozės ir celiuliozės tarpusavio sąveikas terminio skilimo metu, tačiau autoriai teigė, kad šios sąveikos per silpnos ir neturi įtakos pirolizės procesui. Wang et al. (2011) daugiau dėmesio skyrė hemiceliuliozės, celiuliozės ir lignino sąveikų metu susidarančių organinių junginių tyrimui ir nustatė, kad terminio skilimo metu padidėja levoglukosano formavimosi temperatūros ribos, vykstant hemiceliuliozės, celiuliozės ir lignino sąveikoms, tačiau tai neturi įtakos medžiagos masės pokyčiui ir išsiskiriančios šilumos kiekiams.

1.3. Biomasės terminių deformacijų tyrimas

Biomasės terminės deformacijos žemose temperatūrose (iki 100 °C) atsiranda dėl surišto vandens pašalinimo iš biomasės. Kadangi surištas vanduo randamas ląstelių sienelėse, vykstant dehidratacijai biomasės struktūra pažeidžiama (Hagge ir Bryden, 2002). Surištam vandeniui išsiskyrus biomasės dalelė išilgine kryptimi susitraukia nuo 0,1 iki 0,2 %, liestinės kryptimi – nuo 4,3 iki 14 % ir skersmuo susitraukia nuo 2,1 iki 8,5 % pradinio skersmens (pokyčių kryptys 1.5 pav.). Didėjant temperatūrai, prasideda hemiceliuliozės, celiuliozės ir lignino terminis skilimas, kurio metu dėl išsiskyrusių lakiųjų medžiagų intensyviau kinta biomasės struktūra. Biomasės terminių deformacijų pobūdis priklauso nuo hemiceliuliozės, celiuliozės ir lignino kiekio (Schroeder, 2007; Kumar et al., 2006; Davidsson ir Pettersson, 2002).

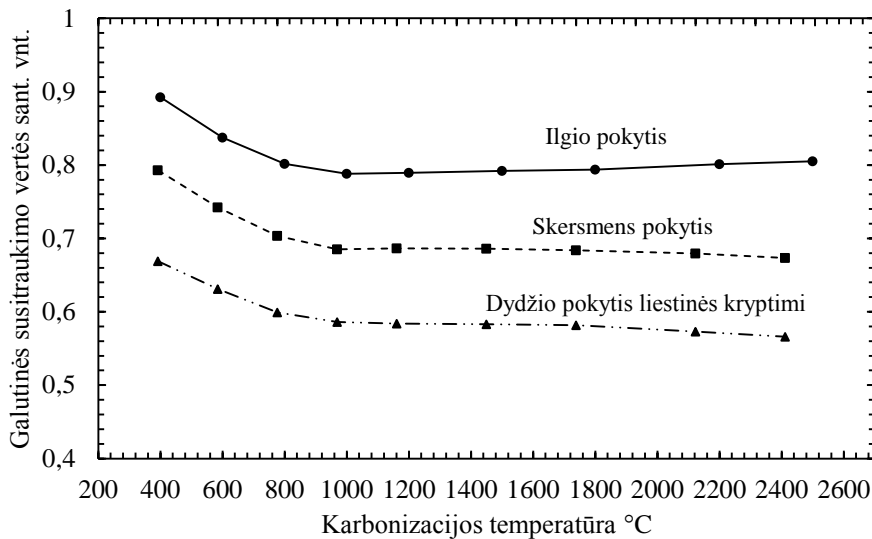


1.5 pav. Medžio granulės terminių deformacijų kryptys

1.3.1. Medžio dalelių dydžio pokyčių tyrimai

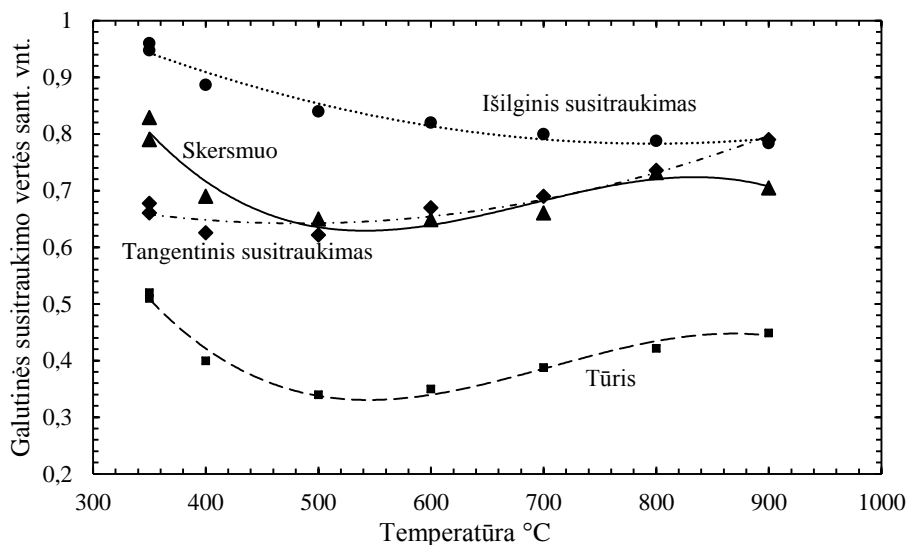
Mokslinėje literatūroje daugiausiai nagrinėjamas medienos dalelės susitraukimas. Byrne ir Nagle (1997a, 1997b) atliko kelis karbonizacijos tyrimus, kurių metu nustatė įvairios sudėties medžio dalelių tūrinį ir linijinį susitraukimą bei likutinės anglies kiekį po karbonizacijos proceso. Pirmame tyrime Byrne ir Nagle (1997a) naudojo skirtingos rūšies medienos daleles, pagamintas iš gvajoko, klevo, ąžuolo, pušies, raudonmedžio, balzos ir liepos. Medžio daleles karbonizavo 900 °C temperatūroje azoto aplinkoje. Siekiant nustatyti dalelių dydžių pokyčius, autoriai Byrne ir Nagle (1997a) dalelių skersmenį ir ilgį išmatavo prieš eksperimentą ir po jo bei pasvėrė bandinius po eksperimento. Atlikus tyrimus nustatyta, kad vidutinė medžio dalelių likutinė masė siekia 28 % pradinės masės: mažiausia likutinė masė nustatyta karbonizavus iš liepos pagamintas medžio daleles – 24,8 % pradinės masės, o didžiausia likutinė masė – medžio dalelių, pagamintų iš gvajoko – 32,5 % pradinės masės. Dalelių susitraukimas ašies kryptimi nustatytas artimas visiems bandiniams – $22 \pm 0,85$ % pradinio ilgio.

Kitas autorių tyrimas (Byrne ir Nagle, 1997b) atliktas platesnėse temperatūros ribose, nuo 400 iki 2500 °C. Tyrimams naudotos 25 mm ilgio kubo formos tuopos medienos dalelės. Iš gautų rezultatų nustatyta, kad didėjant temperatūrai nuo 400 iki 1000 °C, medžio dalelė susitraukia ašies kryptimi nuo 10 iki 21 % pradinio ilgio, dalelės skersmuo sumažėja nuo 20 iki 32 % pradinio skersmens ir liestinės kryptimi – nuo 33 iki 41 % (žr. 1.6 pav.). Dalelei traukiantis likutinės anglies kiekis mažėja nuo 31,5 iki 25 %. Aukštesnėje karbonizacijos temperatūroje (nuo 1000 iki 1500 °C) dalelės susitraukimas visomis kryptimis išlieka nepakitęs, kaip ir likutinės masės dalis – 24,4 % pradinės masės. Didėjant temperatūrai nuo 1500 iki 2500 °C, dalelės susitraukimas liestinės kryptimi padidėja nuo 42 iki 44 %, radialine kryptimi – nuo 32 iki 33 % pradinio skersmens (žr. 1.6 pav.). Tačiau medžio dalelės susitraukimas ašies kryptimi sumažėja nuo 21 iki 19 % pradinio ilgio nežymiai išsiskiriant lakiosioms medžiagoms (likutinė masė sumažėja nuo 24,4 iki 23,7 % pradinės masės). Mokslininkai (Byrne ir Nagle, 1997b) pateikė hipotezę, kad medžio dalelės susitraukimo mažėjimas ašies kryptimi didėjant temperatūrai susijęs su anglies atomų persitvarkymu dėl aukštos temperatūros.



1.6 pav. Galutinės 25 mm ilgio kubo formos medžio dalelės susitraukimo vertės, atsižvelgiant į karbonizacijos temperatūrą (Byrne ir Nagle, 1997b)

Larfeldt, Leckner ir Melaaen (2000) atliko medienos dalelių tyrimą pirolizuojant jas 700 °C temperatūroje. Cilindro formos dalelės, kurių skersmuo 25 mm, ilgis 300 mm, buvo pagamintos iš 150 mm skersmens beržo kamieno. Paruošta medienos dalelė buvo įstatyta į 150 mm skersmens ir 1100 mm aukščio vertikalią elektrinę krosnelę, kurioje sukurta inertinė aplinka. Temperatūrai matuoti proceso metu buvo sumontuotos penkios termoporos prie bandinio paviršiaus ir viena įstatyta į bandinio centrą. Larfeldt, Leckner ir Melaaen (2000) nustatė, kad medienos dalelė įkaista iki 700 °C temperatūros per 800 s ir dalelės skersmuo susitraukia 20 % pradinio skersmens, netekusi 80 % pradinės masės. Grønli ir Melaaen (2000) taip pat tyrinėjo dalelių susitraukimą bei susidarančių dervų, dujų ir likutinės anglies kiekius. Įvairios medienos rūšies dalelės buvo kaitinamos ksenono dujų išlydžio lempa Pyrex reaktoriuje, sukuriant 80 kW/m² ir 130 kW/m² šilumos srautus. Grønli ir Melaaen (2000) ištyrė, kad taikant 80 kW/m² šilumos srautą beržo, eglės ir pušies dalelės susitraukia skirtingai. Beržo dalelės skersmuo sumažėja 18,4 % pradinio skersmens, eglės – 12,4 %, pušies – 2,1 %. Padidinus šilumos srautą iki 130 kW/m², beržo dalelės skersmuo susitraukia 30 % pradinio skersmens. Eglės ir pušies dalelių susitraukimas, kitaip nei beržo dalelės, sumažėja atitinkamai iki 4 % ir 1 % pradinio skersmens. Tačiau autoriai (Grønli ir Melaaen, 2000) nepaaiškina eglės ir pušies dalelių susitraukimo sumažėjimo dėl didesnio sugerto šilumos kiekio. Atlikę išsamesnį medienos dalelės pokyčių tyrimą 350–900 °C temperatūroje argono aplinkoje, Davidsson ir Pettersson (2002) taip pat pastebėjo dalelių susitraukimo sumažėjimą, didėjant kaitinimo temperatūrai.

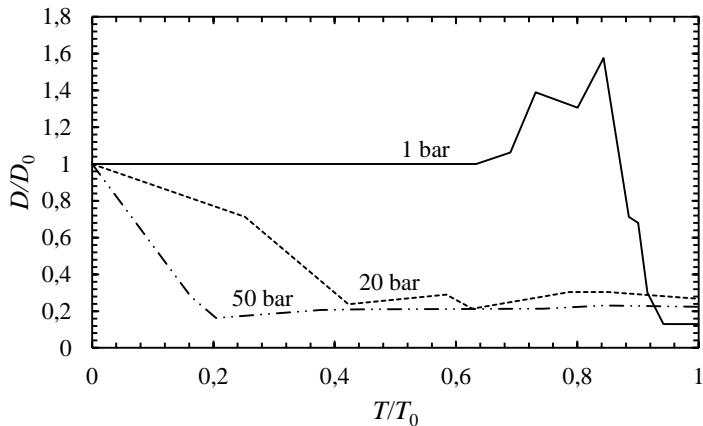


1.7 pav. Galutinės 5 mm ilgio kubo formos medžio dalelės susitraukimo vertės, atsižvelgiant į temperatūrą (Davidsson ir Pettersson, 2002)

Tyrimai atlikti įstatant kubo formos medienos dalelę (~ 5 mm) į stacionarios temperatūros vertikalų pirolizės reaktorių ant aliuminio oksido plokštelės, kuri prijungta prie svarstyklių. Dalelės dydžio pokyčiai buvo fiksuojami vaizdo kamera per įrengtą langą reaktoriuje. Pagal gautus duomenis autoriai (Davidsson ir Pettersson, 2002) nustatė, kad didėjant temperatūrai nuo 350 iki 900 °C, medžio dalelė išilgai susitraukia nuo 4 iki 22 %. Tačiau dalelės skersmens susitraukimas didėja tik iki 600 °C temperatūros, esant per 600 °C temperatūrai susitraukimas sumažėja nuo 35 iki 30 % pradinio skersmens. Identiškas reiškinys vyksta mažėjant dalelės tūriui bei susitraukimui tangentine (liestinės) kryptimi (žr. 1.7 pav.). Autoriai (Davidsson ir Pettersson, 2002) papildomai atliko gautos anglies paviršiaus tyrimus naudodami skenuojantį elektroninį mikroskopą (SEM). Iš gautos analizės nustatė, kad didėjant temperatūrai nuo 600 °C, susiformavusioje anglyje esantys tarpai, poros išsiplečia bei nutrūksta jas jungiančios trachėjos. Autoriai (Davidsson ir Pettersson, 2002) pateikė hipotezę, kad aukštesnėje temperatūroje, dėl didesnio įkaitimo greičio, vyksta staigus lakiųjų medžiagų išsiskyrimas, sukiantis mechaninius pažeidimus dalelės viduje susidarius slėgiui.

Cetin et al. (2004) tyrė pušies, gumamedžio ir cukranendrių anglies struktūrą bei dujinimo reaktyvumą. Eksperimentai atlikti dviem etapais. Pirmu etapu 10 mg ir 1–2 mm skersmens bandiniai buvo pirolizuojami vienos dalelės reaktoriuje 5 minutes 950 °C temperatūroje tiekiant azoto srautą. Pirolizės tyrimai atlikti esant 1, 20 ir 50 barų slėgiui bei 20 °C/s ir 500 °C/s temperatūros kėlimo greičiui. Antru etapu gautos bioanglies bandiniai (3 mg ir 1–2 mm dydžio) dujojofikuoti 750–900 °C temperatūroje CO₂ aplinkoje nuo 2 iki 25 minučių. Dujofikuota anglis atvėsinta pakeičiant CO₂ dujas į N₂ dujas ir naudojant SEM ištirta struktūra. Autoriai (Cetin et al., 2004) nustatė, kad biomasės anglies paviršius pradeda lydintis, atsiranda makroporų, esant 500 °C/s kaitinimo greičiui, o didėjant pirolizės slėgiui, susiformavusioje anglyje plečiasi

ertmės, atsiradusios išsiskiriant lakiosioms medžiagoms, bei plonėja ląstelių sienelės. Be to, Cetin et al. (2004) filmavo pušies dalelių pokyčius pirolizės metu, esant 500 °C/s temperatūros kėlimo greičiui ir skirtingiems slėgiams, ir nustatė, kad esant žemam (1 baro) slėgiui, pušies dalelė pirmiausiai išsiplėčia ir tik paskui pradeda trauktis. Dalelė išsiplėtė iki 60 % pradinio dydžio. Bandiniai, pirolizuojami 20 ir 50 barų slėgyje, išsiplėtė iki 10 % pradinio dydžio pasibaigus dalelių susitraukimui, t. y. įvyko susiformavusios anglies išsiplėtimas (žr. 1.8 pav.).

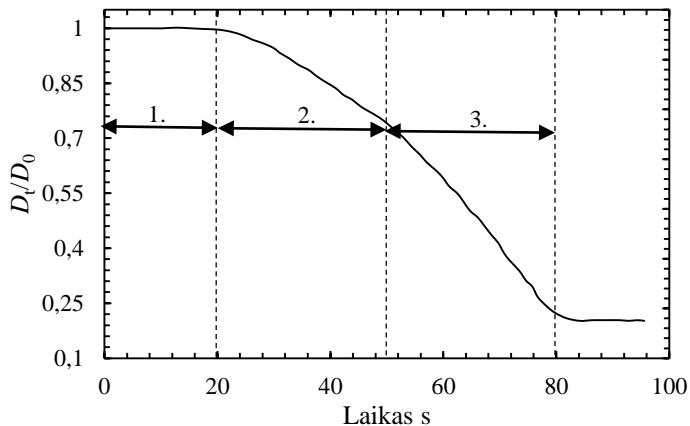


1.8 pav. Pušies medžio dalelės dydžio pokytis laike 950 °C pirolizės temperatūroje, esant skirtingiems slėgiams (Cetin et al., 2004)

Mermoud et al. (2006) atliko medžio dalelių pirolizės ir gautos anglies dujinimo tyrimus. Eksperimentams naudotos 10 mm skersmens sferos formos beržo dalelės. Bandiniai pirolizuoti elektrinėje krosnelėje, esant skirtingiems temperatūros kėlimo greičiams (2,6 °C/min, 12 °C/min ir 900 °C/min). Gauta anglis papildomai buvo dujinama 927 °C temperatūroje. Autoriai (Mermoud et al., 2006) ištyrė, kad esant mažesniems temperatūros kėlimo greičiams (2,6 °C/min, 12 °C/min), dalelės skersmens susitraukimas intensyvesnis, nei bandinį kaitinant 900 °C/min greičiu. Beržo dalelės skersmuo, keliant temperatūrą 2,6 °C/min greičiu, susitraukė iki 68,53 % pradinio skersmens, o keliant temperatūrą 12 °C/min greičiu – iki 67,84 % pradinio skersmens. Esant didžiausiam temperatūros kėlimo greičiui (900 °C/min), dalelės skersmuo susitraukė tik iki 76 % pradinio skersmens. Tačiau didėjant temperatūros kėlimo greičiui, likutinės masės dalis mažėjo proporcingai: nuo 24,3 iki 14,2 % pradinės masės. Be to, Mermoud et al. (2006) nustatė, kad susiformavusios anglies tankis mažėja nuo 511 iki 219 kg/m³, o porėtumas didėja nuo 70 iki 87 % keliant temperatūrą nuo 2,6 iki 900 °C/min greičiu. Autoriai (Mermoud et al., 2006) medžio dalelių tankio sumažėjimą, esant dideliam temperatūros kėlimo greičiui, sieja su lakiųjų medžiagų išsiskyrimu.

Mokslininkai Kumar, Kolar ir Leckner (2006) tyrė, kaip keičiasi skirtingo ilgio ir skersmens medžio dalelės dydis degimo proceso metu 650, 750 ir 850 °C temperatūroje. Tyrimui naudotos cilindro (ilgis/skersmuo ~ 1), disko (ilgis/skersmuo = 0,2–0,67) ir strypo (ilgis/skersmuo = 2–10) formos medienos dalelės. Prieš bandymą dalelės buvo pasvertos ir išmatuotos. Paruošta medienos dalelė įstatyta į specialų

krepselį, pagamintą iš 1 mm plieninės vielos, ir įleista į verdančio sluoksnio degimo reaktorių, kur palaikoma reikiama temperatūra bei oro kiekis. Dalelės užsidegimo momentas ir degimo proceso vaizdas buvo perduodamas veidrodžių sistema į vaizdo kamerą. Pasibaigus lakiųjų medžiagų degimui, dalelė ištraukta iš reaktoriaus ir jos likutinis dydis išmatuotas. Eksperimento rezultatai parodė, kad išilginis dalelės susitraukimas priklauso nuo jos ilgio: keičiantis dalelės ilgiui nuo 8 iki 20 mm, išilginis susitraukimas kito nuo 17 iki 11 % pradinio ilgio. Radialine ašimi susitraukimas kito nuo 14 iki 28,6 % pradinio skersmens, didėjant dalelės ilgio ir skersmens santykiui. Medienos dalelės tūris, neatsižvelgiant į jos formą, kito nuo 38 iki 58 % pradinio tūrio degimo proceso metu. Medžio dalelės degimo tyrimus atliko ir Lu et al. (2008). Iš tuopos medienos pagamintos 9,5 mm skersmens cilindro formos dalelės buvo tirtos vienos dalelės degimo reaktoriuje 1000 °C temperatūroje. Tyrimo metu buvo matuojama bandinio temperatūra, masės pokytis bei vaizdo kamera filmuojami dalelės pokyčiai. Iš gautų rezultatų Lu et al. (2008) nustatė, kad medžio dalelė per 80 s susitraukia 80 % pradinio skersmens ir netenka 90 % pradinės masės, bei išskyrė degimo proceso etapus pagal trukmę: 1) dehidracija iki 20 s; 2) pirminis lakiųjų medžiagų išsiskyrimas iki 50 s; 3) susiformavusios anglies oksidacija iki 80 s (žr. 1.9 pav.).



1.9 pav. Medžio dalelės skersmens pokyčiai 1000 °C temperatūroje (Lu et al., 2008)

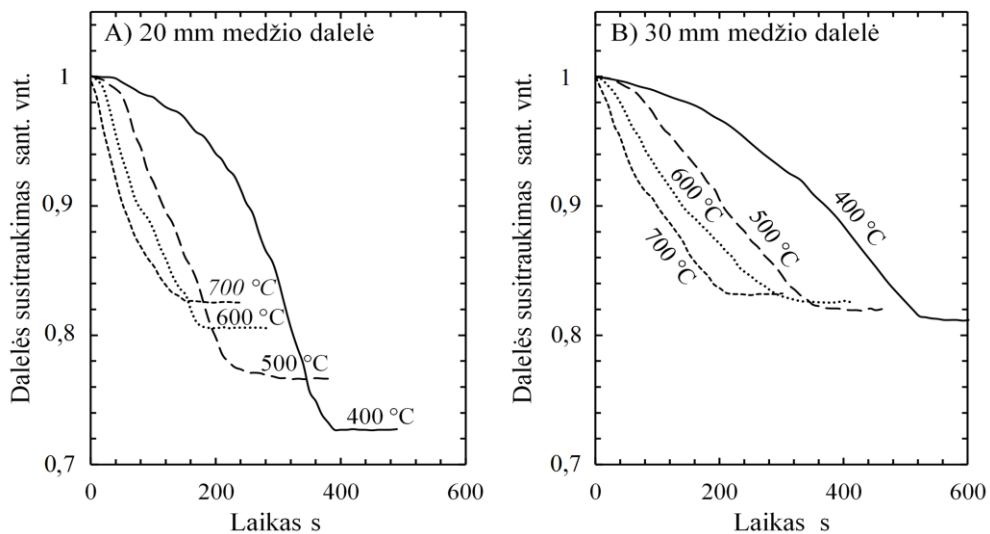
Panašius eksperimentinius tyrimus su cilindro formos medžio dalelėmis atliko ir mokslininkų grupė (Pattanotai, Watanabe ir Okazaki, 2014). Skirtingo ilgio (2 mm, 5 mm, 9 mm) 8 mm skersmens medžio dalelės buvo pirolizuojamos argono aplinkoje esant skirtingiems temperatūros kėlimo greičiams (30 °C/s ir 1 °C/s) iki 900 °C temperatūros. Iš gautų rezultatų autoriai Pattanotai et al. (2014) nustatė, kad medžio dalelių susitraukimas pirolizės metu priklauso nuo kaitinimo greičio. Taikant 1 °C/s temperatūros kėlimo greitį medžio dalelės susitraukia daugiau, nei esant 30 °C/s temperatūros kėlimo greičiui (žr. 1.1 lent.). Be to, pastebėta, kad 5 ir 9 mm ilgio dalelės išsiplečia pirolizės metu keliant temperatūrą 30 °C/s greičiu. Mokslininkai (Pattanotai et al., 2014) iškėlė prielaidą, kad dėl didelio kaitinimo greičio dalelės viduje sukuriama vidinis slėgis, kuris apriboja skersmens susitraukimą, taip pat nustatyta, kad 30 °C/s temperatūros kėlimo greičio pirolizėje susiformavusi anglis yra

mažesnio tankio (82 kg/m^3), nei susiformavusi anglis $1 \text{ }^\circ\text{C/s}$ temperatūros kėlimo greičio pirolizėje (270 kg/m^3).

1.1 lentelė. Medžio dalelių pokyčiai esant skirtingiems kaitinimo greičiams (Pattanotai et al., 2014)

Parametras	2 mm ilgio dalelė	5 mm ilgio dalelė	9 mm ilgio dalelė
Kaitinimo greitis $^\circ\text{C/s}$	1 $^\circ\text{C/s}$		
Skersmens susitraukimas %	40,5	38	37
Ilgio susitraukimas %	30	26,5	25,8
Kaitinimo greitis $^\circ\text{C/s}$	30 $^\circ\text{C/s}$		
Skersmens susitraukimas %	23,4	1	1,4
Ilgio susitraukimas %	31	27,3	18,5

Mokslininkų grupė (Huang et al., 2014) atliko sferos formos (20 mm ir 30 mm skersmens) medžio dalelės pirolizės tyrimus. Bandinys buvo patalpintas į horizontalų



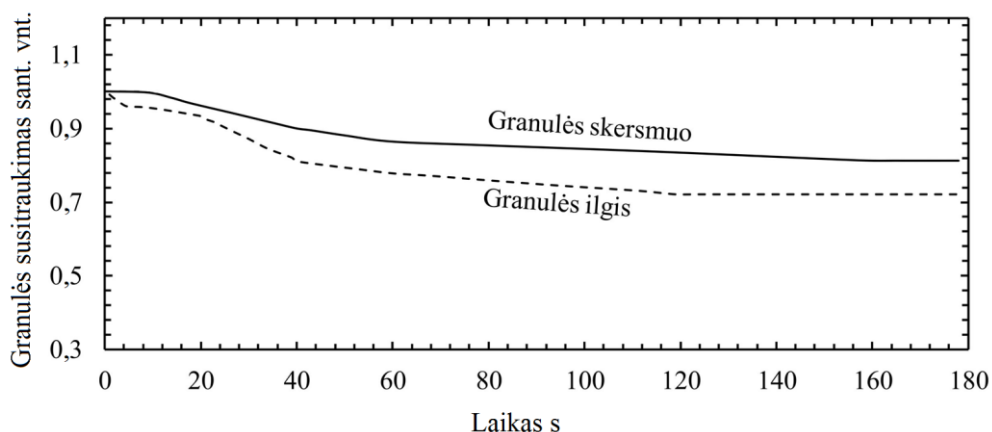
1.10 pav. Sferos formos medžio dalelės susitraukimas esant skirtingoms temperatūroms (Huang et al., 2014)

pirolizės reaktorių ant specialiaus padėklo, kuris pajungtas prie skaitmeninių svarstyklių. Viename reaktoriaus gale buvo sumontuotas azoto dujų tiekimas, o kitame pritvirtintas fotoaparatas su makroobjektyvu. Tyrimų metu buvo fotografuojami medžio dalelės pokyčiai, fiksuojama bandinio masė, centro ir paviršiaus temperatūra pirolizės metu $400, 500, 600$ ir $700 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Autoriai (Huang et al., 2014) nustatė, kad 20 mm ir 30 mm skersmens medžio dalelės susitraukimo greitis didėja atitinkamai nuo $0,39$ iki $0,53 \text{ mm/min}$ ir nuo $0,26$ iki $0,55 \text{ mm/min}$, didėjant temperatūrai nuo 400 iki $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Tačiau didėjant dalelių susitraukimo greičiui, galutinės susitraukimo vertės mažėja (20 mm dalelės nuo 26 iki 16% pradinio skersmens ir 30 mm dalelės nuo $17,2$ iki $15,4 \%$ pradinio skersmens),

didėjant kaitinimo temperatūrai nuo 400 iki 700 °C (žr. 1.10 pav.). Kaip ir ankstesnių darbų autoriai, Huang et al., (2014) medžio dalelių galutinio susitraukimo mažėjimą aiškina dėl anglies išsiplėtimo, kurį sukelia didesnis vidinis slėgis aukštesnėje temperatūroje.

1.3.2. Įvairios biomasės dydžio pokyčių tyrimai

Hastaoglu ir Berruti (1989) atliko medžio granulės pirolizės eksperimentinius tyrimus vertikaliajoje vamzdinėje krosnelėje. Paruoštas bandinys buvo įstatytas į vielinį krepšelį ir įleistas į krosnelės vidų pasiekus nustatytą temperatūrą. Tyrimo metu buvo matuojama bandinio temperatūra ir masė, tačiau medžio granulės susitraukimas įvertintas tik pasibaigus eksperimentui, palyginant su pradinėmis vertėmis. Nors autoriai (Hastaoglu ir Berruti, 1989) eksperimentus atliko 370–530 °C temperatūroje, tačiau medžio granulės susitraukimo vertės nustatytos tik 410 °C temperatūroje. Medžio granulės skersmuisi 410 °C temperatūroje susitraukė 18,7 % pradinio skersmens, ilgis sumažėjo 27,9 % pradinio ilgio (žr. 1.11 pav.).

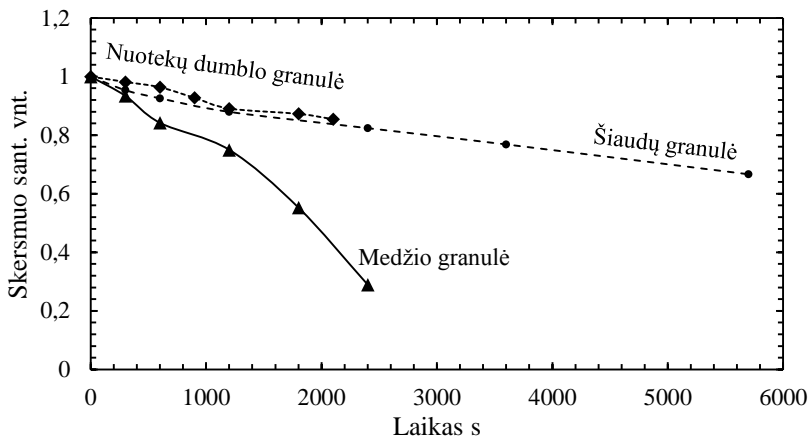


1.11 pav. Medžio granulės susitraukimas 410 °C temperatūroje (Hastaoglu ir Berruti, 1989)

Chirone et al. (2008) atliko įvairios sudėties granuliotos biomasės (medžio granulės, šiaudų granulės ir nuotekų dumblo granulės) degimo tyrimus 850 °C verdančio sluoksnio reaktoriuje. Tyrimai atlikti dviem etapais: azoto aplinkoje ir deguonies aplinkoje. Autoriai (Chirone et al., 2008) nustatė, kad nuotekų dumblo granulė, 3 min išlaikyta azoto aplinkoje, susitraukia 15 % pradinio skersmens, šiaudų granulė – 26,5 %, o medžio granulė – 43,5 %. Atliekant tyrimus deguonies aplinkoje granulės buvo išlaikytos iki visiško sudegimo, tačiau skersmens pokyčiams nustatyti bandiniai buvo ištraukiami kas 300 s. Tirtų granulių skersmens pokyčiai deguonies aplinkoje 850 °C temperatūroje parodyti 1.12 paveiksle. Medžio granulė susitraukė iki 28,9 % pradinio skersmens, šiaudų granulė – iki 66,7 %, nuotekų dumblo granulė – iki 85,4 %.

Mokslininkų grupė iš Švedijos (Zhou, Zhang, Arnold ir Yang, 2013) tyrinėjo granulioto kuro pokyčius 500–900 °C temperatūroje. Tyrimui naudotos 8 mm skersmens perdirbtų atliekų granulės ir šiaudų granulės. Granulė su laikikliu buvo įstatyta į horizontalų pirolizės reaktorių, kuriame palaikoma numatyta temperatūra ir

pastovus azoto srautas. Granulės laikiklis buvo prijungtas prie skaitmeninių svarstyklių masės pokyčiui įrašyti viso proceso metu.



1.12 pav. Įvairios biomasės susitraukimas 850 °C temperatūroje (Chirone et al., 2008)

Be to, prie bandinio buvo prijungtos ir dvi K-tipo termoporos: paviršiaus ir centro temperatūrai matuoti eksperimento metu. Granulės pokyčiai pirolizės metu buvo įrašomi CCD kamera ir vėliau apdoroti ImageJ programine įranga. Zhou et al. (2013) nustatė, kad perdirbtų atliekų granulė pradeda plėstis jos centrui pasiekus 180 °C temperatūrą ir didžiausias išsiplėtimas – 300 °C temperatūroje. Perdirbtų atliekų granulė išsiplėčia iki 54 % savo pradinio skersmens per 70 sekundžių 550 °C temperatūroje ir pradeda trauktis granulės centrui pasiekus per 400 °C temperatūrą. Granulė susitraukia tik iki pradinio skersmens. Aukštesnėje temperatūroje (660 °C) granulės išsiplėtimas tęsiasi tik 40 s ir išsiplėčia iki 58 % pradinio skersmens. Autoriai (Zhou et al., 2013) taip pat nustatė ir šiaudų granulės išsiplėtimą pirolizės pradžioje, tačiau išsiplėtimo vertės nustatytos mažesnės nei perdirbtų atliekų granulės. Šiaudų granulė išsiplėčia iki 18 % pradinio skersmens 660 °C temperatūroje, o pasibaigus plėtimuisi netenka 44 % savo pradinio skersmens. Zhou et al. (2013), atlikę gautos anglies, susiformavusios iš perdirbtų atliekų granulės, SEM tyrimus, nustatė, kad perdirbtų atliekų išsiplėtimas vyksta dėl sudėtyje esančio plastiko, kuris išsilydęs apsunkina lakiųjų medžiagų išsiskyrimą, nes plastiko lydymosi temperatūra žemesnė už biomasę sudarančių komponentų terminio skilimo temperatūrą. Tačiau autoriai (Zhou et al., 2013) nepaaiškino išsiplėtimo šiaudų granulės, kurios sudėtyje nėra plastiko.

Sharma et al. (2015) tyrinėjo pušies šakų susitraukimą mufelinėje krosnelėje sukuriant verdančio sluoksnio reaktoriaus sąlygas. Tyrimams naudotos pušies šakos buvo supjaustytos į 2 cm ir 6 cm ilgio bandinius. Paruoštas 2 cm ilgio bandinys patalpintas į plieninės vielos tigluoką ir įstatytas į 250 °C temperatūros krosnelę. Po dviejų minučių bandinys ištrauktas, išmatuotas bandinio skersmuo ir ilgis naudojant „NI vision builder 2013“ programinę įrangą. Išmatuotas bandinys vėl patalpintas į 350 °C temperatūros krosnelę dviem minutėms. Sharma et al. (2015) atliko bandinio susitraukimo tyrimus, aprašytu eiliškumu didinant temperatūrą iki 450 °C, kas 50 °C žingsniu, bei pakartojo tyrimus su 6 cm ilgio pušies bandiniais. Sharma et al. (2015)

nustatė, kad didėjant temperatūrai nuo 250 iki 450 °C, bandinių išilginis susitraukimas intensyvėja. Didžiausios susitraukimo vertės nustatytos 2 cm ilgio pušies bandiniui, susitraukimo vertės kito nuo 0,26 iki 3,42 % pradinio ilgio, o 6 cm ilgio bandinio susitraukimas kito nuo 0,17 iki 1,36 % pradinio ilgio, didėjant temperatūrai. Sharma et al. (2015) taip pat nustatė ir bandinių skersmens bei tūrio pokyčius. Didėjant kaitinimo temperatūrai nuo 250 iki 450 °C, 2 cm ilgio bandinio skersmuo sumažėjo nuo 11,43 iki 34,38 % pradinio skersmens, o tūris nuo 21,68 iki 58,29 % pradinio tūrio. Atlikti tyrimai su 6 cm ilgio pušies dalele parodė, kad skersmuo mažėja nuo 6,06 iki 24,24 % pradinio skersmens, o tūris nuo 11,9 iki 43,38 % pradinio tūrio. Autoriai (Sharma et al., 2015) nustatė, kad didėjant bandinio ilgiui, ilgio, skersmens ir tūrio susitraukimo vertės mažėja, bei išskėlė prielaidą, kad šis efektas vyksta dėl šiluminės varžos padidėjimo, didėjant bandinio ilgiui, nes skirtingų ilgių bandinių išlaikymo aukštoje temperatūroje laikas yra vienodas.

1.4. Darbo uždavinių formulavimas ir autoriaus indėlis į nagrinėjamą problematiką

Literatūros apžvalgoje išnagrinėta biomasės biocheminė sudėtis, ją sudarančių komponentų terminio skilimo ypatybės ir biomasės terminių deformacijų, taikant skirtingas terminio skaidymo technologijas, rezultatai. Daugiausiai dėmesio skirta medžio dalelių ir granuliuotų terminių deformacijų tyrimams. Šį pasirinkimą lėmė tai, kad dujinimo procesui naudojant granuliuotą biomasę susiduriama su kuro strigimo problema dėl atsirandančių granuliuotos biomasės deformacijų. Apžvelgtuose darbuose plačiausiai analizuojamos įvairios medienos dalelių terminės deformacijos ir tik keliuose nagrinėti biomasės granuliuoti (medžio, šiaudų ir perdirbtų atliekų) pokyčiai aukštoje temperatūroje. Šiuose darbuose nurodoma, kad perdirbtų atliekų ir šiaudų granulės plečiasi aukštoje temperatūroje, bei pateikiamos perdirbtų atliekų granuliuotų išsiplėtimo priežastys dėl jose esančio plastiko. Tačiau perdirbtų atliekų granuliuotų išsiplėtimo priežastys nepaaiškina šiaudų ar medžio granuliuotų, kurių biocheminė sudėtis ir struktūra skiriasi, išsiplėtimo. Be to, apžvelgtuose darbuose nėra apibrėžta, kurioje temperatūroje prasideda granuliuotos biomasės išsiplėtimas ir kurioje temperatūroje šis reiškinys nebevyksta.

Atlikus literatūros apžvalgą, nuspręsta ištirti įvairios biomasės bandinių terminės deformacijos. Tyrimams pasirinktos medžio granulės, šiaudų granulės ir medžio dalelės. Skirtingų savybių biokuras leis įvertinti biocheminės sudėties ir struktūros įtaką terminėms deformacijoms, vykstant terminiam skaidymui.

Apžvelgus literatūrą, nutarta atlikti trijų tipų eksperimentinius tyrimus:

- Medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės terminės deformacijos tyrimas pirolizės metu 300–900 °C temperatūroje filmuojant bandinių skersmens pokyčius laike ir matuojant bandinių centro temperatūrą. Tyrimas įgalins nustatyti granuliuotos biomasės terminių deformacijų dėsninumus.
- Medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės masės pokyčių tyrimas 300–900 °C temperatūroje, matuojant bandinių centro temperatūrą, siekiant palyginti su

terminių deformacijų tyrimo rezultatais ir nustatyti lakiųjų medžiagų išsiskyrimo įtaką terminėms deformacijoms.

- Pirolizuotų bandinių paviršiaus analizė, siekiant nustatyti atsirandančių terminių deformacijų priežastis.

Kadangi biomasės terminės deformacijos sukelia įvairių kuro strigimo problemų, atlikus biomasės terminių deformacijų tyrimą, pagal gautus rezultatus bus sudarytos funkcinės priklausomybės, aprašančios biomasės pokyčių priklausomumą nuo temperatūros.

Disertacijos autorius atliko mokslinės informacijos apie biomasės terminį skaidymą ir termines deformacijas analizę. Suprojektavo bei sukonstravo biomasės terminių deformacijų tyrimo standą, kuriame atliko biomasės pokyčių tyrimus pirolizės metu. Siekdamas nustatyti biomasės terminių deformacijų priežastis, atliko pirolizuotų bandinių paviršiaus analizę. Atsižvelgdamas į gautus biomasės terminių deformacijų rezultatus, sudarė funkcinės priklausomybes, aprašančias biomasės dydžio pokyčių priklausomumą nuo temperatūros.

2. TYRIMŲ METODIKA

2.1. Bandiniai ir jų sudėtis

Biomasės terminių deformacijų tyrimams buvo naudotos rinkoje parduodamos 8 mm skersmens medžio granulės (UAB „Biofuelz“ produkcija), 8 mm skersmens šiaudų granulės (IĮ „Rimanto Vaidoto įmonė“ produkcija). Siekiant palyginti granuliuotos biomasės terminių deformacijų rezultatus ir įvertinti struktūros įtaką terminėms deformacijoms, papildomai tyrimams buvo pasirinktos 8 mm skersmens cilindro formos vientiso medžio dalelės (UAB „Kameni“ produkcija), pagamintos iš spygliuočių medienos, kaip ir medžio granulės. Bandiniai parodyti 2.1 paveiksle. Prieš atliekant eksperimentinius tyrimus buvo nustatytos bandinių charakteristikos.



2.1 pav. Biomasės bandiniai

2.1.1. Bandinių komponentinė ir elementinė sudėtis

Biomasės bandinių sudėtis nustatyta pagal Lietuvoje priimtus Europos standartus: drėgmės matavimas LST EN 14774-1, peleningumo matavimas LST EN 14775, šilumingumo matavimas LST EN 14918. Matavimams naudoti prietaisai: elektroninės svarstyklės ABT 220-5DM, džiovinimo krosnelė 2V-151, aukštatemperatūre krosnelė SNOL 1,6,2,5.1/9IZ, kalorimetras IKA C5000. Elementinė sudėtis (anglies, vandenilio, azoto, sieros elementų kiekiai) nustatyta pagal LST EN 15104 standartą, naudojant Thermo Scientific Flash 2000 CHNS/O analizatorių: 2–3 mg susmulkinto bandinio sudeginama 1800 °C temperatūroje per kelias sekundes. Išsiskyrusios dujos helio srautu nunešamos į chromatografinę kolonėlę, kurioje komponentai išskirstomi ir elementai nustatomi šiluminio laidumo detektoriumi. Nustatytos bandinių charakteristikos pateiktos 2.1 lentelėje.

2.1.2. Bandinių biocheminė sudėtis

Biomasės bandinių ląstelių sienelių sudėtis nustatyta naudojant NDF (neutralaus detergento tirpale netirpios ląstelienos), ADF (rūgštaus detergento tirpale netirpios ląstelienos) ir ADL (rūgštaus detergento tirpale netirpaus lignino) analizę pagal Vogel et al. (1999) metodiką. Išdžiovinta ir susmulkinta biomasė įdedama į specialius filtravimo maišelius (25 µm filtravimas), kurie užlydomi ir pasveriami. Tušti maišeliai irgi pasveriami. Paruošti maišeliai su bandiniais patalpunami į Ankom 200/220 ląstelienos analizatorių. Netirpiai ląstelienai neutraliame tirpale nustatyti naudojamas distiliuoto vandens, natrio laurilsulfato ir natrio tetraborato dekahidrato tirpalas, kurio

dėka ištirpinamas biomasės ląstelių turinys (baltymai, riebalai, tirpūs karbohidratai ir pelenai), paliekant biomasės ląstelių sienelės sudarančias medžiagas (celiuliozė, hemiceliuliozė, ligninas ir netirpūs pelenai). Netirpiems pelenams pašalinti maišeliai su bandiniais patalpinami į 525 °C temperatūros mufelinę krosnelę. Išdeginti bandiniai atvėsunami ir pasveriami. Celiuliozės ir lignino kiekis procentais apskaičiuojamas pagal (1) formulę:

$$w_{NDF} = (m_{IŠ1} - (m_0 - m_A)) \cdot 100/m_{M1}; \quad (1)$$

čia w_{NDF} – neutralaus detergento tirpale netirpios ląstelienos kiekis %; $m_{IŠ1}$ – masės pokytis sudeginus ląstelienos likutį ir maišelį po NDF analizės g; m_0 – tuščio maišelio masė g; m_A – pelenų masė sudeginus maišelį g; m_{M1} – maišelio su bandiniu masė po NDF analizės g.

Netirpios biomasės ląstelienos dalis rūgštaus detergento tirpale nustatoma, paruoštus biomasės bandinių maišelius sudedant į Ankom 200/220 ląstelienos analizatorių ir tirpinant sieros rūgšties ir heksadeciltrimetilamonio bromido tirpale. ADF metodu nustatomas celiuliozės, lignino ir netirpių pelenų kiekis biomasėje. Pelenai pašalinami identiškai, kaip ir taikant NDF metodą. Netirpios biomasės ląstelienos dalis rūgštaus detergento tirpale apskaičiuojama procentais pagal (2) formulę:

$$w_{ADF} = (m_S - m_T) \cdot 100/m_M; \quad (2)$$

čia w_{ADF} – rūgštaus detergento tirpale netirpios biomasės ląstelienos kiekis %; m_S – išdžiovinto maišelio su ADF likučiu masė g; m_T – tuščio maišelio, analizuoto ADF metodu, masė g; m_M – maišelio su bandiniu masė g.

Lignino kiekis biomasėje nustatytas ADL metodu. Atlikus ADF analizę, filtravimo maišeliai su bandiniais papildomai patalpinami į 72 % sieros rūgšties tirpalą ir po 3 val. maišeliai skalaujami vandeniu, kol pH tampa neutralus. Išdžiovinti maišeliai pasveriami ir patalpinami į 525 °C temperatūros mufelinę krosnelę išpeleninti. Pašalinus pelenus, maišeliai su bandiniais pasveriami ir pagal (3) formulę apskaičiuojamas lignino kiekis biomasėje:

$$w_{ADL} = (m_{IŠ2} - (m_0 - m_A)) \cdot 100/m_{M2}; \quad (3)$$

čia w_{ADL} – rūgštaus detergento tirpale netirpaus lignino kiekis %; $m_{IŠ2}$ – masės pokytis sudeginus ląstelienos likutį ir maišelį po ADL analizės g; m_0 – tuščio maišelio masė g; m_A – pelenų masė sudeginus maišelį g; m_{M2} – maišelio su bandiniu masė po ADL analizės g.

Nustačius netirpios biomasės ląstelienos dalis NDF, ADF ir ADL metodais, hemiceliuliozės (w_H) ir celiuliozės (w_C) kiekiai procentais apskaičiuoti pagal (4), (5) formules (Sarath et al., 2007):

$$w_H = w_{NDF} - w_{ADF}; \quad (4)$$

$$w_C = w_{ADF} - w_{ADL}. \quad (5)$$

Nustatyta biomasės bandinių biocheminė sudėtis pateikta 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Biomasės bandinių charakteristikos

Parametras	8 mm medžio granulės	8 mm šiaudų granulės	8 mm medžio dalelės
<i>Komponentinė sudėtis</i>			
Drėgmė %	6,70	8,28	5,80
Šilumingumas (aukštutinis) kJ/kg	18765	16565	17496
Šilumingumas (žemutinis) kJ/kg	17470	15331	16253
Peleningumas %	0,7	4,9	0,2
<i>Elementinė sudėtis (masės %, sausos)</i>			
Anglis	51,22	45,84	49,59
Vandenilis	5,56	5,16	5,36
Deguonis	43,20	47,67	45,05
Azotas	0,01	1,12	0,01
Siera	0,01	0,21	0,01
<i>Biocheminė sudėtis (masės %)</i>			
Hemiceliuliozė	15,5	31,9	19,6
Celiuliozė	51,7	44,5	60,3
Ligninas	25,4	10,42	14,1

2.1.3. Bandinių terminių savybių tyrimas

Eksperimentiniams tyrimams naudoti biomasės bandiniai taip pat buvo ištirti termogravimetrijos (TG) ir diferencinės skenuojančios kalorimetrijos (DSC) metodais. Terminė bandinių analizė atlikta termogravimetre NETZSCH STA 449 F3 Jupiter kaitinant bandinius inertinėje aplinkoje (azotas) iki 900 °C temperatūros. Analizės metu taikytas 10 °C/min temperatūros kėlimo greitis. Termogramų rezultatai pateikiami grafiniu pavidalu, išanalizavus gautus duomenis prietaiso gamintojo programine įranga, 3.1. skyriuje.

2.2. Tyrimų standai

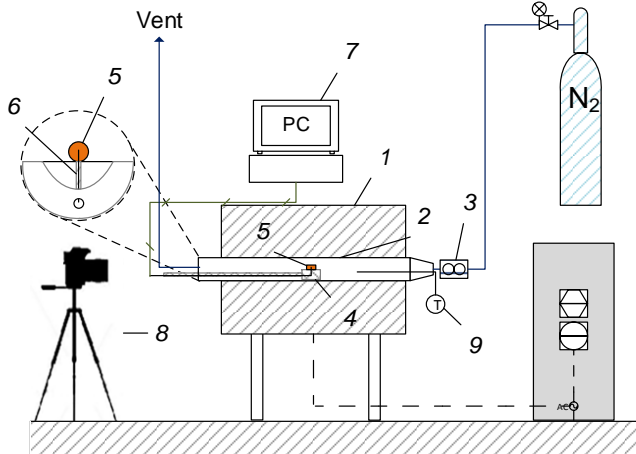
2.2.1. Biomasės terminių deformacijų tyrimo standas

Biomasės bandinių terminėms deformacijoms nustatyti pirolizės metu buvo sudarytas eksperimentinis standas, kuriame filmuojamas dalelės skersmens pokytis bei matuojama dalelės centro temperatūra, esant skirtingai pirolizės temperatūrai.

Prieš pradėdant eksperimentinius tyrimus, medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės buvo atrinktos pagal ilgį (20±1 mm). Bandinių centro temperatūros matavimams bandinių centruose buvo išgręžtos 1 mm skersmens skylės 4 mm gylyje K-tipo termopora įstatyti.

Eksperimentiniam standui naudota vertikaliai sumontuota Nabertherm RS80/550/13 elektrinė vamzdinė krosnelė 1, kurios didžiausia kaitinimo temperatūra siekia 1300 °C (žr. 2.2 pav.). Prie krosnelės pajungtas valdymo blokas, kurio dėka

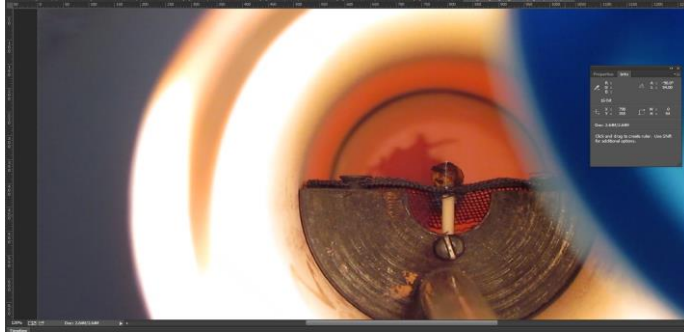
nustatoma kaitinimo temperatūra, temperatūros palaikymo laikas ir temperatūros kitimo greitis. Krosnelės viduje įstatytas 80 mm skersmens, 850 mm ilgio silamantino vamzdis 2, kuris kaitinamas iš abiejų pusių, krosnelės viduje sumontuotą 500 mm ilgio kaitinimo elementą. Prie vieno silamantino vamzdžio galo pajungiamas sandarus 1 cm skersmens antgalis azotui tiekti bei įstatoma K-tipo termopora 9 azoto srauto temperatūrai matuoti.



2.2 pav. Biomosės terminių deformacijų tyrimo stendo schema: 1 – elektrinė krosnelė Nabertherm RS 80/500/13; 2 – silamantino vamzdis, į kurį įstatomas padėklas su bandiniu; 3 – rotametas; 4 – bandinio padėklas su įmontuota termopora; 5 – biomasės bandinys; 6 – K-tipo termopora centro temperatūrai matuoti; 7 – kompiuteris duomenims saugoti; 8 – fotokamera Fuji HS25 EXR; 9 – K-tipo termopora

Kitas krosnelės vamzdžio galas paliekamas atviras padėklui su bandiniu įstatyti bei bandinio dydžio pokyčiams pirolizės metu filmuoti. Bandiniui į krosnelės vidų įstatyti naudojamas specialus puseilinio formos (80 x 80 mm) padėklas 4 su tuščiaaviduriu plieniniu strypu. Ant padėklo paviršiaus pritvirtintas plieninės vielos tinklelis, kurio centre išvestas keraminis vamzdelis su sumontuota K-tipo termopora 6 bandinio centro temperatūrai matuoti. Termoporos jungtis, išeinančios iš padėklo strypo, pajungtos prie termoporų duomenų surinkimo įrangos PICO TC-08, kuri išmatuotas temperatūros vertes perduoda į kompiuterį 7. Prieš pradėdant tyrimą, slankmačiu 0,05 mm tikslumu išmatuojamas pradinis bandinio skersmuo, užrašomi duomenys ir bandinys įtvirtinamas ant padėklo centre esančios termoporos bei pasukamas išilgai padėklo bandinio skersmens pokyčiams filmuoti. Krosnei pasiekus nustatytą pastovią kaitinimo temperatūrą, pvz., 300 °C, pradėdama tiekti 8 l/min azoto srautas, kuris valdomas rotametu 3, inertinei aplinkai sukurti. Nusistovėjęs kaitinimo temperatūrai pagal krosnelės viduje sumontuotą termoporą 9, specialus padėklas 4 su biomasės bandiniu 5 įstatomas per atvirą vamzdžio galą į krosnelės vidurį ir pradėdama tyrimas. Bandinys pro atvirą krosnelės vamzdžio galą filmuojamas 700 mm atstumu ant stovo sumontuota fotokamera Fuji HS25 EXR 8 (taškų skaičius 1920 x 1080) viso tyrimo metu, kol bandinys nustoja trauktis. Fotokameroje integruotas plataus kampo (24–840 mm) objektyvas, leidžiantis aiškiai sufokusuoti filmuojamo bandinio vaizdą 700 mm atstumu. Pasibaigus pirolizės

procesui, t. y. daugiau nebevykstant bandinio dydžio pokyčiams dėl gaunamo šilumos kiekio, filmavimas sustabdomas ir padėklas su biomasės bandiniu ištraukiamas. Atvėsus padėklui iki aplinkos temperatūros (20 °C), įstatomas naujas paruoštas bandinys ir pradedamas kitas tyrimas. Eksperimentiniai tyrimai atliekami 300–900 °C temperatūrų ruože žingsniu kas 50 °C. Iš viso atlikti 65 matavimai. Gauta vaizdinė medžiaga apdorojama nemokama vaizdų koregavimo programa GIMP (žr. 2.3 pav.).



2.3 pav. Bandinių skersmens matavimas vaizdų koregavimo programa GIMP

Vaizdų koregavimo programa GIMP atliekamas aukštos temperatūros sukeltų bandinio dydžio pokyčių įvertinimas, konvertuojant kiekvieną 145-ą filmuotos medžiagos kadrą į nuotrauką ir išmatuojant skaitmenine liniuote bandinio skersmenį taškais 1 taško tikslumu. Pradiniu laiko momentu 8 mm biomasės bandinio skersmuo atitinka 220±1 taškų. Išmatuotas bandinio skersmuo taškais išreiškiamas santykinio dydžiu pagal (6) formulę:

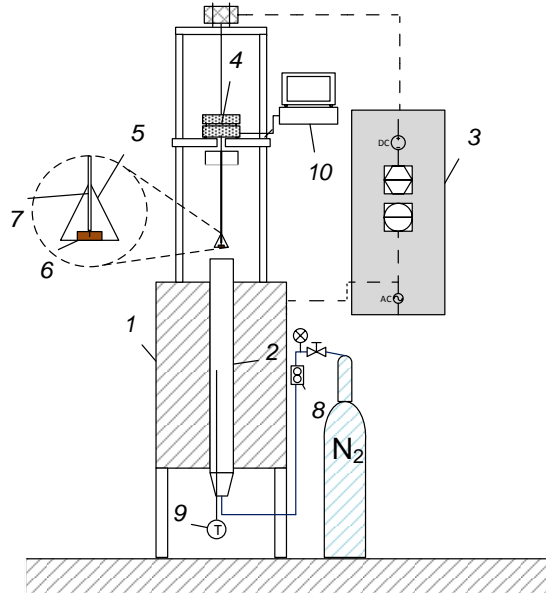
$$D_{SV} = D_t/D_0; \quad (6)$$

čia D_{SV} – apskaičiuotas bandinio skersmuo santykiniais vienetais; D_t – išmatuotas bandinio skersmuo taškais laiko momentu t , D_0 – biomasės bandinio skersmuo taškais pradiniu laiko momentu.

2.2.2. Biomasės masės pokyčio pirolizės metu tyrimo stendas

Siekiant įvertinti lakiųjų medžiagų išsiskyrimą vykstant biomasės terminei deformacijai, suprojektuotas ir sudarytas biomasės bandinių masės pokyčių tyrimo stendas (žr. 2.4 pav.). Eksperimentiniam tyrimui naudota elektrinė krosnelė 1, aprašyta 2.2.1 skyriuje, sumontuota vertikaliai ant specialaus stovo. Ant krosnelės paviršiaus pritvirtinamas specialus rėmas su judančiu padėklu, ant kurio sumontuojamos elektrinės svarstyklės Kern EW 420-3NM 4, matavimo tikslumas ± 0,003 g. Siekiant sumažinti atsitiktinių paklaidų atsiradimą, svarstyklės sucentruojamos ant padėklo. Naudojant svarstyklių programinę įrangą Kern BC2006, svarstyklės pajungiamos prie kompiuterio 10 duomenims surinkti. Svarstyklių apačioje prie gamykliškai įmontuoto svėrimo taško pakabinamas tuščiaviduris strypas su plieninės vielos krepšeliu 5. Krepšelyje sumontuojama K-tipo termopora 7 bandinio centro temperatūrai matuoti, o termoporos jungtys išvedamos per tuščiavidurio strypo viduje esantį izoliacinį keraminį vamzdelį. Termoporos jungtys

jungiamos prie duomenų surinkimo įrangos PICO TC-08. Pasitelkus elektros variklį ir plieninį trosą sumontuota sistema (padėklas, svarstyklės, strypas su laikikliu)



2.4 pav. Biomasės masės pokyčio pirolizės metu tyrimo stendo schema: 1 – elektrinė krosnelė Nabertherm RS 80/500/13; 2 – silamantino vamzdis; 3 – valdymo blokas; 4 – elektrinės svarstyklės Kern EW 420-3NM; 5 – bandinio krepšelis su įmontuota termopora; 6 – biomasės bandinys; 7 – bandinio krepšelio laikiklis; 8 – rotametas azoto srautui nustatyti; 9 – termopora azoto srauto temperatūrai matuoti; 10 – kompiuteris duomenims surinkti ir saugoti

pritaikoma bandiniui įleisti į krosnelę ir iškelti iš jos vidaus. Pasiekus krosnei numatytą temperatūrą, pradedamas tiekti 8 l/min azoto srautas per apatiniam krosnelės vamzdžio gale sumontuotą 1 cm skersmens antgalį bei pradedamas bandinių paruošimas. Azoto srauto temperatūrai, kuri matuojama kaitinamo vamzdžio viduje įstatyta K-tipo termopora, nusistovėjus, pradedamas duomenų (svarstyklių rodmenys, temperatūrų rodmenys) įrašymas vienu metu ir bandinys įstatomas į laikiklį. Bandinys, per centre išgręžtą skylę, užmaunamas ant termoporos. Nusistovėjus bandinio masės rodmenims, laikiklis su bandiniu įleidžiamas į krosnelės vidų per atvirą viršutinį vamzdžio galą. Pasibaigus pirolizės procesui, t. y. nebemažėjant bandinio masei bei centro temperatūrai nusistovėjus, bandinys su laikikliu ištraukiamas ir paliekamas atvėsti. Atvėsus laikikliui iki aplinkos temperatūros, įstatomas kitas paruoštas bandinys ir atliekamas kitas eksperimentas. Kiekvienoje tyrimo temperatūroje nuo 300 iki 1000 °C, žingsniu kas 50 °C, atliekami 5 bandymai. Surinkti masės duomenys apdorojami, išreiškiant bandinio masę santykiniais dydžiu laiko momentu pagal (7) formulę:

$$m_{BSV} = m_{Bt} / m_{B0}; \quad (7)$$

čia m_{BSV} – apskaičiuota bandinio masė santykiniais vienetais; m_{Bt} – išmatuota bandinio masė laiko momentu t (g); m_{B0} – bandinio masė pradinio laiko momentu t_0 (g).

2.3. Eksperimentinių bandymų rezultatų apdorojimas

Atliekant eksperimentinius bandymus matuojami tam tikri fizikiniai dydžiai, kurie nusako objektų ar reiškinių esmines savybes. Tačiau išmatuoti dydžiai skiriasi nuo tikrųjų matuojamų dydžių verčių. Šių verčių skirtumas vadinamas matavimo paklaida. Matavimo paklaidos skirstomos į sistemingasias ir atsitiktines. Siekiant nustatyti matavimų patikimumą, reikia nustatyti matavimo rezultatų netikslumo įvertį – matavimo neapibrėžtį. Matavimo neapibrėžtis apibūdina sklaidą verčių, kurios priskiriamos matuojamam dydžiui.

Biomasės bandinių terminių deformacijų rezultatai apdoroti Microsoft Excel (LEI licencija) programine įranga, pasinaudojant įdiegtomis neapibrėžčių įvertinimo funkcijomis.

Eksperimentiniuose tyrimuose matuojant dydį X , gaunamos vertės x_1, x_2, \dots, x_n . Gautų dydžio verčių aritmetinis vidurkis apskaičiuojamas taip:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i; \quad (8)$$

čia n – matavimų skaičius; x_i – i -ojo matavimo metu gauta matuojamojo dydžio vertė.

Apskaičiuojama išmatuoto rezultato vidutinė kvadratinė paklaida:

$$s(\bar{x}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (9)$$

Eksperimentiškai išmatuoto dydžio X matavimo standartinė neapibrėžtis $u(\bar{x})$:

$$u(\bar{x}) = \frac{s(\bar{x})}{\sqrt{n}}. \quad (10)$$

Eksperimentiniams rezultatams įvertinti pateikiamas matuojamo dydžio X įvertis \bar{x} ir matavimo neapibrėžtis $u(\bar{x})$, esant tikimybei $P = 95\%$:

$$X = \bar{x} \pm u(\bar{x}). \quad (11)$$

Matuojamo dydžio X santykinė neapibrėžtis $\delta(X)$ išreiškiama:

$$\delta(X) = \frac{u(\bar{x})}{\bar{x}} \cdot 100\%. \quad (12)$$

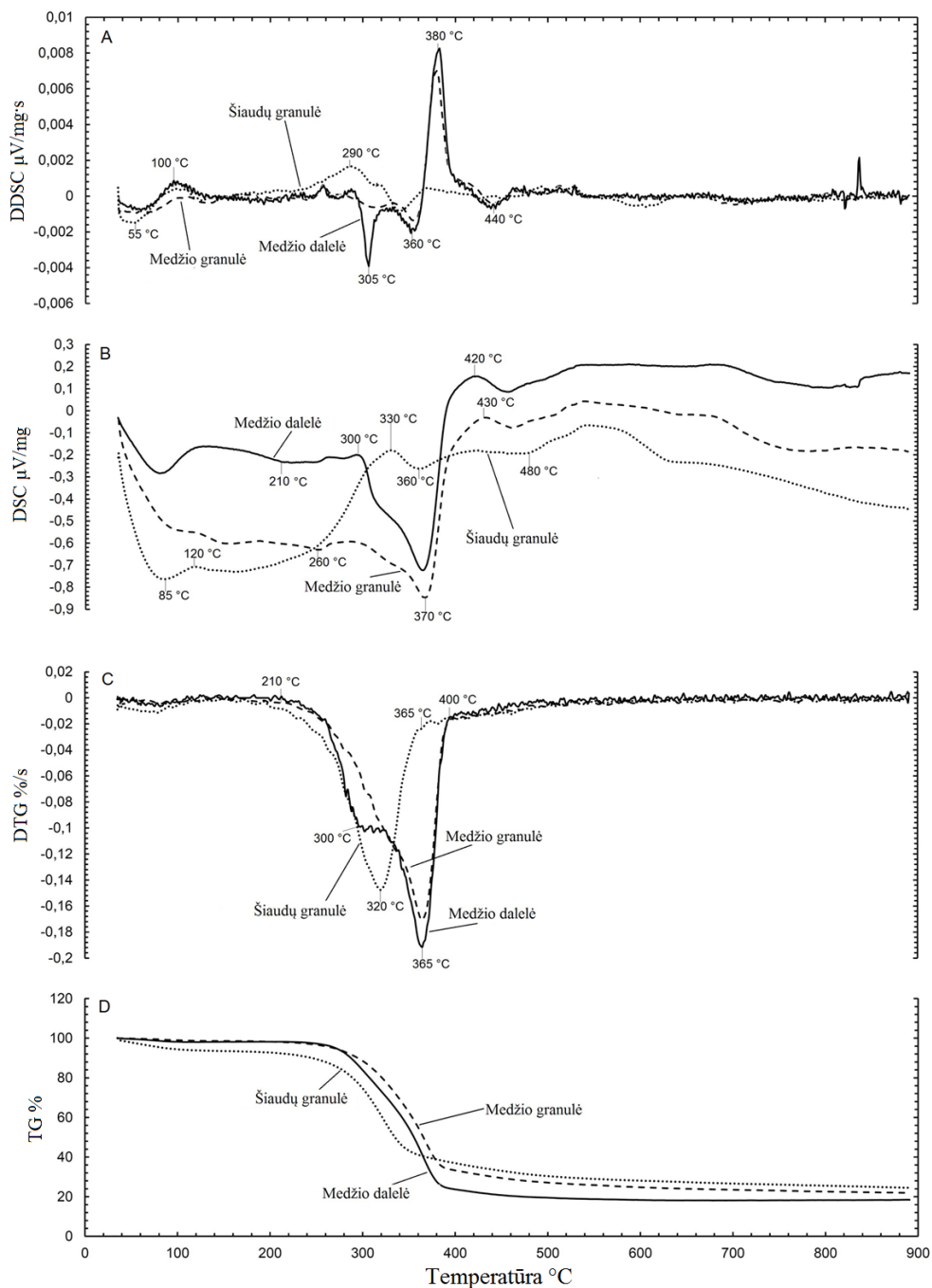
Atliekant eksperimentinius bandymus, kiekvienas dydis matuotas ne mažiau kaip tris kartus. Pagal matavimo rezultatų neapibrėžties analizę nustatyti matuotų dydžių rezultatai pateikti 1 priede.

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Bandinių terminė analizė

Siekiant nustatyti vykstančius termocheminius procesus naudotuose biomasės bandiniuose, atlikta biomasės bandinių terminė analizė. Gautos terminės gravimetrijos (TG), diferencinės termogravimetrijos (DTG), diferencinės skenuojančios kalorimetrijos (DSC) ir diferencijuotos diferencinės kalorimetrijos (DDSC) kreivės pateiktos grafiškai 3.1 pav. Pasirėmus apžvelgta literatūra biomasės terminio skilimo srityje (Reveendran et al., 1996; Yang et al., 2006; Yang et al., 2007; Wang et al., 2008; Stefanidis et al., 2014), vykstančius termocheminius procesus biomasės bandiniuose galima suskirstyti į kelis etapus pagal biomasę sudarančių komponentų nustatytas skilimo temperatūras (hemiceliuliozės – 150–300 °C, celiuliozės – 200–400 °C ir lignino – 150–600 °C) bei pagal diferencinės skenuojančios kalorimetrijos metodu gautas šilumos išsiskyrimo kreives (3.1 pav.):

- ✓ Pirmas etapas – vandens išgarinimas iš bandinių, dėl kurio atsiranda nežymus masės praradimas. Nustatyta, kad susiformavusi endoterminė smailė ties 85 °C temperatūra identifikuoja dehidratacijos procesą, kurio metu sugerama šiluma vandens konversijai į garus (žr. 3.1 pav. B). Iš diferencinės termogravimetrinės kreivės (žr. 3.1 pav. C) nustatyta, kad vandens pašalinimas bandiniuose baigiasi viršijus 120 °C temperatūrą.
- ✓ Antram etapui galima priskirti hemiceliuliozės ir celiuliozės terminį skilimą. Iš bandinių diferencinės termogramos (žr. 3.1 pav. C) nustatyta, kad medžio granulėje ir dalelėje hemiceliuliozės skilimas prasideda nuo 210 °C temperatūros. Išanalizavus DSC kreives (žr. 3.1 pav. B), egzoterminė smailė medžio dalelės ir granulės bandiniuose 290 °C temperatūroje identifikuoja intensyviausią hemiceliuliozės skilimo momentą. Didėjant temperatūrai vyksta likutinės hemiceliuliozės skilimas, kuris tęsiasi iki 300 ir 320 °C temperatūros, atitinkamai medžio dalelės ir medžio granulės bandiniuose. Iš DTG kreivės (žr. 3.1 pav. C) nustatyta, kad medžio dalelės bandinio masės praradimo greitis 295–325 °C temperatūroje artimas 0 %/s. Šis efektas identifikuoja celiuliozės kaitinimą. Medžio granulės bandinyje šis efektas nėra ryškus, tačiau pagal DSC kreives (žr. 3.1 pav. B) galima teigti, kad celiuliozė kaitinama tik nuo 315 iki 330 °C temperatūros. Kylant temperatūrai, celiuliozė pradeda skilti ir absorbuojama šiluma (vyksta endoterminis procesas). Celiuliozės skilimo pabaigą identifikuoja medienos bandinių masės praradimo greičio kreivėje susiformavusios smailės esant 365 °C temperatūrai. Be to, iš terminės analizės kreivių nustatyta, kad šilumos absorbcija medžio dalelėje yra intensyvesnė nei medžio granulėje (3.1 pav.). Atsižvelgiant į bandinių masės pokytį celiuliozės skilimo metu (3.1 pav. A) ir biocheminę sudėtį (2.1 lent.), intensyviau šiluma sugerama medžio dalelėje dėl didesnio celiuliozės kiekio. Mokslinėje literatūroje (Beall ir Eickner, 1970) nurodoma, kad celiuliozės terminiam skilimui reikia daugiau šilumos ryšiams nutraukti ir lakiosioms medžiagoms išlaisvinti nei hemiceliuliozei.



3.1 pav. Medžio dalelės, medienos granulės ir šiaudų granulės terminės analizės kreivės

Šiaudų granulės bandinio terminis skilimas skiriasi nuo medienos bandinių. Nustatyta, kad šiaudų granulėje hemiceliuliozės skilimas prasideda nuo 180 °C temperatūros. Artimas šiaudų hemiceliuliozės skilimo pradžios

temperatūros taip pat nustatė Peng ir Wu (2010). Hemiceliuliozės skilimas, kurio metu išsiskiria šiluma, tęsiasi iki 320 °C temperatūros ir šilumos sugėrimas neužfiksuojamas dėl celiuliozės skilimo (žr. 3.1 pav.), kai medienos bandiniuose nuo 300 °C prasideda intensyvus endoterminis procesas dėl lakiųjų medžiagų išsiskyrimo iš celiuliozės (žr. 3.1 pav.). Be to, didžiausias lakiųjų medžiagų išsiskyrimas iš šiaudų granulės bandinio nustatytas 320 °C temperatūroje. Atsižvelgiant į šiaudų granulės biocheminę sudėtį (žr. 2.1 lent.), šiaudų granulėse hemiceliuliozės kiekis didžiausias iš visų bandinių, o celiuliozės ir lignino kiekiai mažiausi. Daroma prielaida, kad hemiceliuliozei skylant, išsiskyrusios energijos kiekis yra didesnis nei reikalingas celiuliozės terminiam skaidymui, todėl celiuliozės skilimo metu nevyksta ryškus endoterminis procesas, kurį užfiksuotų diferencinė skenuojančios kalorimetrijos analizė.

- ✓ Trečias etapas priskiriamas likutinio lignino terminiam skaidymui. Nors ligninas skyla plačiose temperatūros ribose (nuo 150 iki 600 °C) (Orfão, Antunes ir Figueiredo, 1999; Stefanidis et al., 2014; Collard ir Blin, 2014), tačiau, dėl kompleksinės struktūros, lignino terminis skilimas yra lėtesnis ir sudėtingesnis. Be to, Burhenne et al. (2013) nustatė, kad hemiceliuliozės ir celiuliozės skilimo pradžios temperatūra ir skilimo trukmė priklauso nuo lignino kiekio biomasėje, nes žemoje temperatūroje (iki 200 °C) iš lignino išsiskyrusios medžiagos padengia celiuliozę ir hemiceliuliozę, apsunkindamos lakiųjų medžiagų išsiskyrimą. Išanalizavus gautas termogravimetrijos kreives (žr. 3.1 pav.) nustatyta, kad lignino skilimas šiaudų granulės bandinyje intensyviausias nuo 340 iki 380 °C, medienos bandiniuose nuo 370 iki 400 °C temperatūros. Šiose temperatūrose skylant ligninui susiformuoja egzoterminė smailė (žr. 3.1 pav. B) dėl lakiųjų medžiagų išsiskyrimo (Beall ir Eickner, 1970; Brebu ir Vasile, 2010). Pasibaigus lignino skilimui, prasideda anglies formavimasis, kurio metu fiksuojamas tik nedidelis masės pokytis, o DSC kreivėje susiformuoja endoterminė smailė visuose bandiniuose.

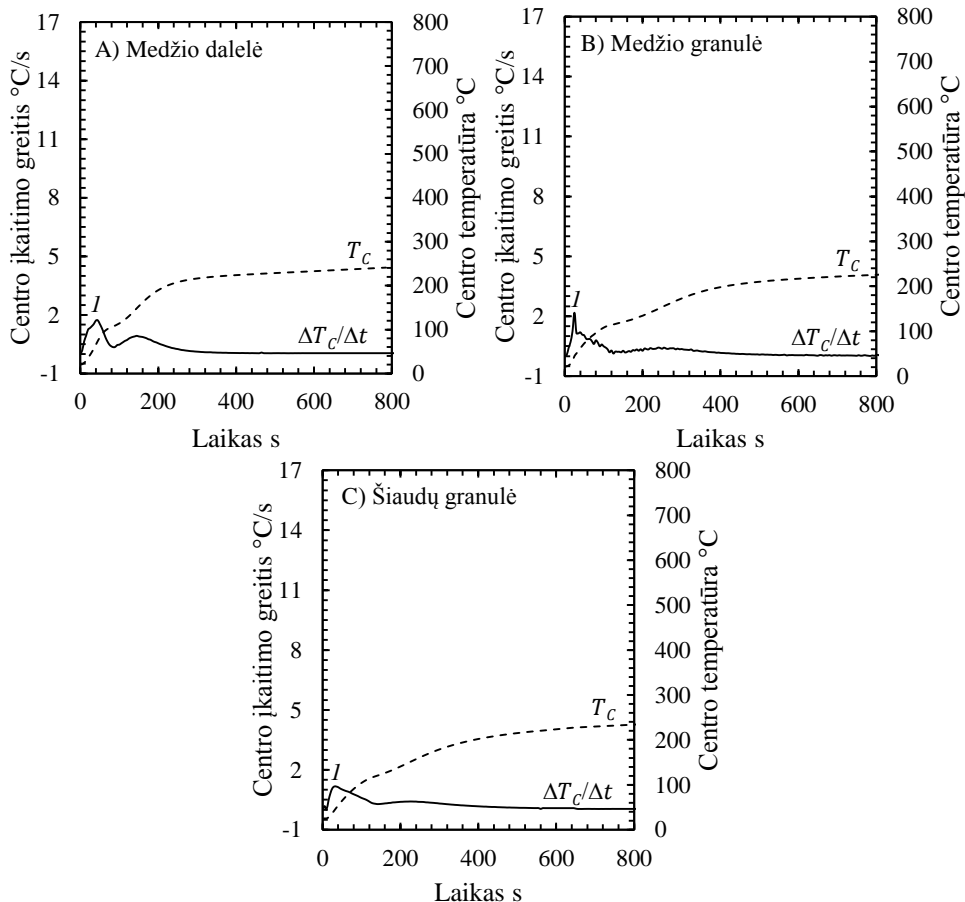
3.2. Biomasės bandinių terminė deformacija

3.2.1. Bandinių centro temperatūros kitimas pirolizės metu

Biomasės terminių deformacijų tyrimo metu matuotas bandinių centro temperatūros kitimas 300–900 °C temperatūroje. Gauti matavimo rezultatai pateikti 2–4 prieduose. Pagal atliktą terminę bandinių analizę (žr. 3.1. skyrių), galima teigti, kad biomasės bandinių centro temperatūrų kitimo pobūdį lemia dalelės viduje vykstantys termocheminiai procesai. Siekiant išsamiau įvertinti šių procesų dėsningumą, iš išmatuotų bandinių centro temperatūrų apskaičiuojamas bandinių centro įkaitimo greitis pagal pirmos eilės išvestinę, taikant (13) formulę, ir pavaizduojamas grafiškai 300 °C, 400 °C, 550 °C, 650 °C ir 900 °C kaitinimo temperatūroje:

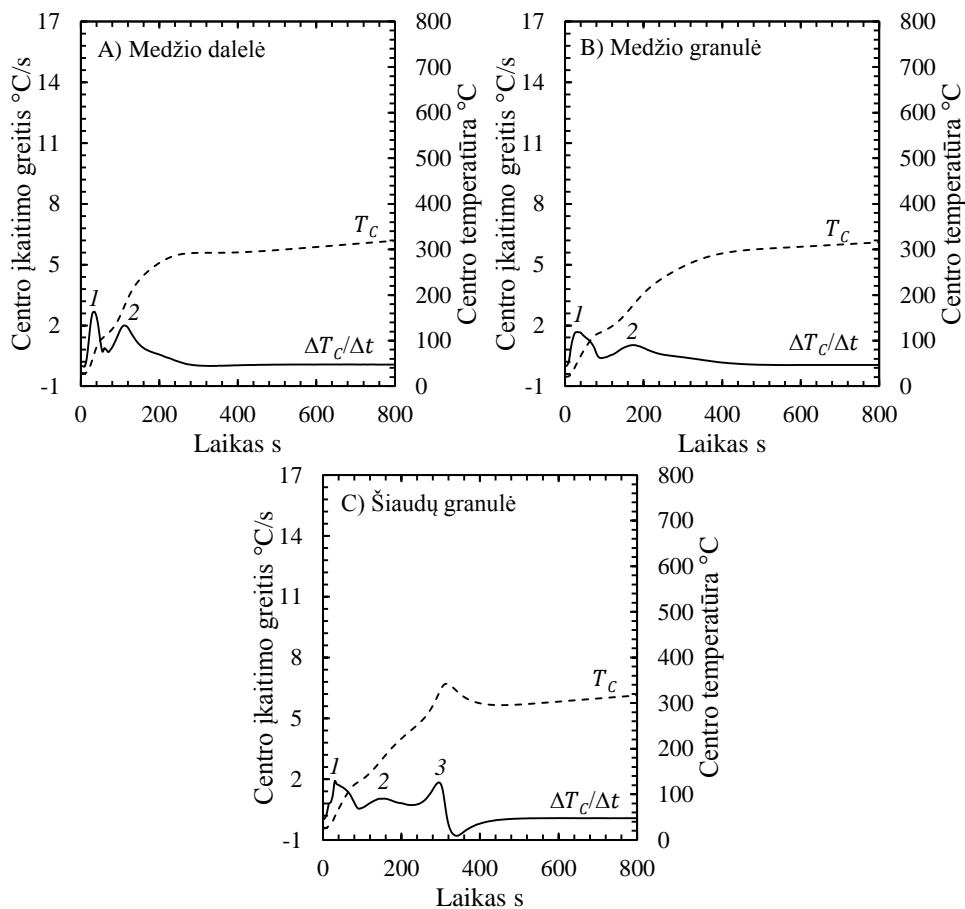
$$v_{\Delta t} = \frac{\Delta T_c}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{f_T(t_0 + \Delta t) - f_T(t_0)}{\Delta t}; \quad (13)$$

čia $v_{\Delta t}$ – bandinio centro įkaitimo greitis $^{\circ}\text{C}/\text{s}$; $f_T(t_0)$ – bandinio centro temperatūros vertė pradinio laiko momentu $^{\circ}\text{C}$; $f_T(t_0 + \Delta t)$ – bandinio centro temperatūros vertė laiko momentu Δt $^{\circ}\text{C}$; Δt – 5 sekundės.



3.2 pav. Bandinių centro temperatūros kreivės $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ kaitinimo temperatūroje

Atlikti tyrimai $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ pirolizės temperatūroje rodo, kad bandiniuose daugiausiai vyrauja vandens pašalinimo procesas ir nedidelis biomasę sudarančių komponentų terminis skilimas. Dehidratacijos procesas bandiniuose prasideda po 20 s nuo eksperimento pradžios. Atsižvelgiant į bandinių centro įkaitimo greičio kreivę 3.2 paveiksle, dehidratacijos proceso intensyvumą identifikuoja 40 sekundę susiformavusi bandinių centro įkaitimo greičio smailė *I*. Vandens pašalinimo etapas baigiasi bandinių centrams įkaitus daugiau kaip $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bandinių centro įkaitimo greičio kitimas susijęs su dehidratacijos procesu, kadangi vandens savitoji šiluma ($c_p = 420\text{ kJ/kg}$) yra mažesnė už vandens savitąją garavimo šilumą ($c_p = 2250\text{ kJ/kg}$), todėl vandeniui išgarinti reikia daugiau šilumos nei temperatūrai pakelti iki $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, nes sumažėja bandinių centro įkaitimo greitis. Didėjant bandinių centro temperatūrai, nedidelis centro temperatūros įkaitimo greičio kitimas nustatytas tik medžio dalelėje (žr. 3.2 pav. A), kuris susiformuoja galimai dėl prasidėjusio hemiceliuliozės skilimo.



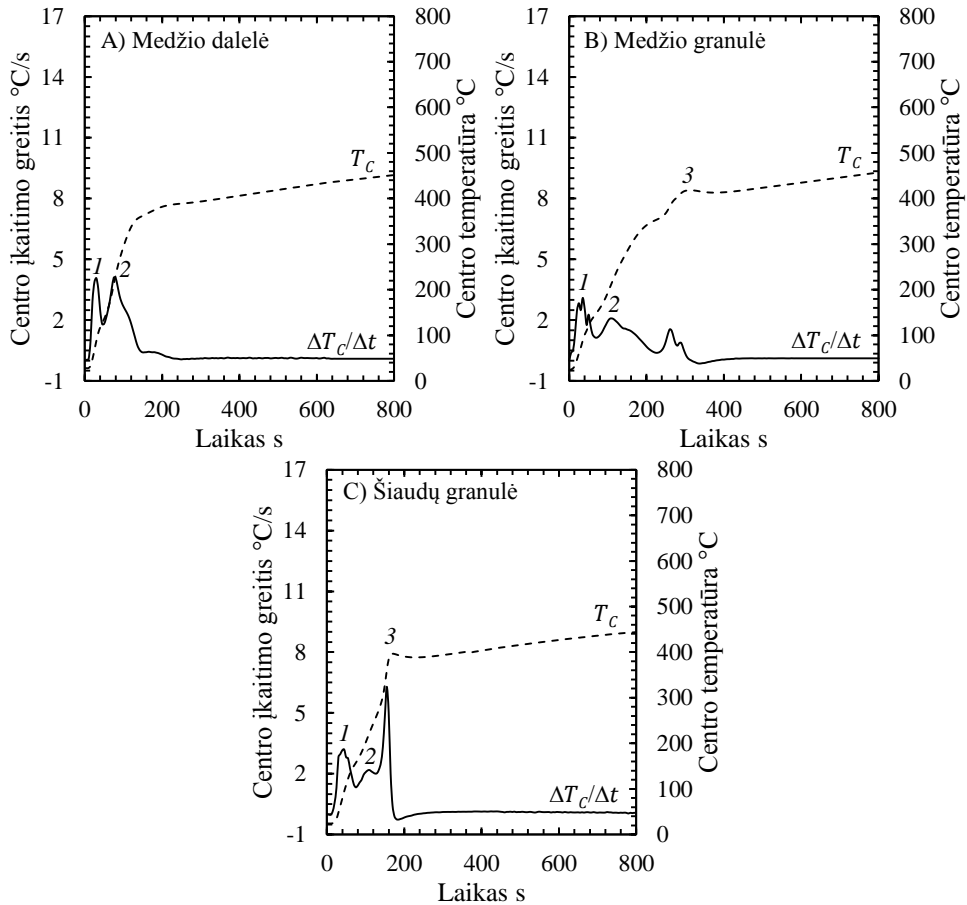
3.3 pav. Bandinių centro temperatūros profiliai 400 °C kaitinimo temperatūroje

Nustatyta, kad 400 °C pirolizės temperatūroje (žr. 3.3 pav.) bandiniuose pasibaigus vandens išgarinimo procesui (bandinių centrams įkaitus per 150 °C) vyksta dalinis hemiceliuliozės, lignino ir celiuliozės skilimas. Bandinių centro įkaitimo greičio grafike (žr. 3.3 pav.) matyti, kad pasibaigus vandens išgarinimui medžio dalelė perkaista greičiausiai (2 smailė, žr. 3.3 pav. A). Kitas termocheminių procesų etapas medžio dalelėje prasideda bandinio centrui įkaitus per 170 °C, o medžio granulėje – per 190 °C. Pagal bandinių centro įkaitimo greičio smailių plotį (žr. 3.3 pav. A, B) galima spręsti, kad medžio granulėje vyksta lėtesni termocheminiai procesai nei medžio dalelėje. Be to, medžio granulė pasižymi didesniu kiekiu lignino, kurio terminis skaidymas yra sudėtingesnis nei celiuliozės ar hemiceliuliozės (Beall ir Eickner, 1970).

Šiaudų granulės perkaitimas 400 °C temperatūroje lėtesnis nei medienos bandinių. Šiaudų granulės centro įkaitimo greičio grafike (3.3 pav. C) matyti, kad nustatytos smailės (1, 2) plačios ir identifikuoja lėtesnį bandinio perkaitimą. Tačiau šiaudų granulėje nuo 240 s centro temperatūra intensyviai kyla iki 315 °C, susiformuoja centro įkaitimo greičio smailė 3. Atsižvelgiant į šiaudų granulės biocheminę sudėtį (žr. 2.1 lent.) ir terminės analizės duomenis (3.1 pav.), šis efektas

atsiranda dėl didesnio hemiceliuliozės kiekio šiaudų granulėje ir terminio skilimo pobūdžio, kurio metu išsiskyrusios šilumos pakanka įkaitinti bandinį. Be to, iš termogravimetrijos kreivių (žr. 3.1 pav. C, D) ir išmatuotos centro temperatūros verčių (žr. 3.3 pav. C) nustatyta, kad intensyvus šiaudų granulės masės praradimas dėl lakiųjų medžiagų išsiskyrimo sutampa su šiaudų granulės centro temperatūros smaile 3 (žr. 3.3 pav. C) ir identifikuoja hemiceliuliozės ir celiuliozės skilimą.

Atlikti tyrimai 550 °C kaitinimo temperatūroje (žr. 3.4 pav.) rodo, kad bandinių centro įkaitimo greitis padidėja ir galutinis dehidracijos procesas pasislenka aukštesnių temperatūrų pusėn iki 160 °C centro temperatūros.



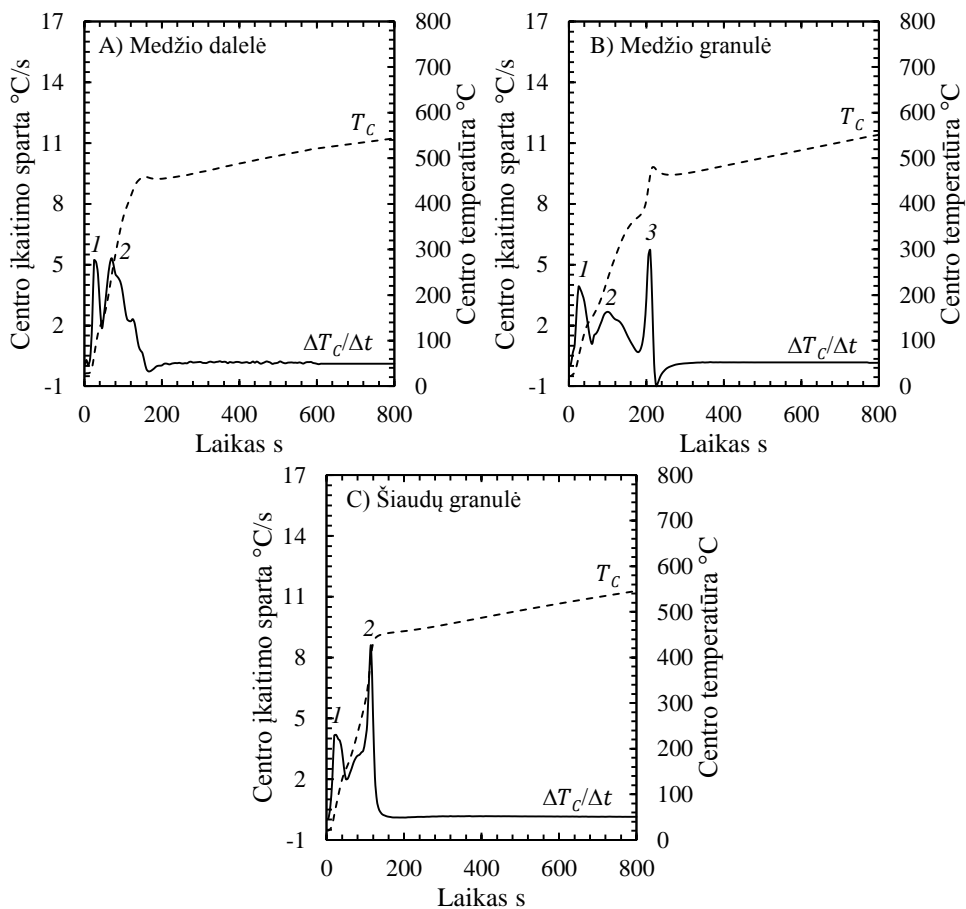
3.4 pav. Bandinių centro temperatūros profiliai 550 °C kaitinimo temperatūroje

Išanalizavus bandinių centro temperatūros pokyčius (žr. 3.4 pav.) matyti, kad šiaudų granulės centro perkaitimo tendencija artima ištirtajai 400 °C temperatūroje. Tačiau dėl aukštesnės kaitinimo temperatūros šiaudų granulės centro įkaitimo greitis padidėja iki 3,5 karto ir termocheminių procesų trukmė sutrumpėja 170 s. Medienos bandiniuose pasibaigus dehidracijos procesui (1 smailė, 3.4 pav.) prasideda hemiceliuliozės skilimas. Kadangi terminis hemiceliuliozės skilimas yra egzoterminis procesas, bandinių centro įkaitimo greičių kreivėse pažymėtas 2 smailes galima

priskirti hemiceliuliozės terminio skilimo momentui (žr. 3.4 pav. A, B). Iš terminės bandinių analizės (žr. 3.1 skyrių) žinoma, kad kito termocheminio proceso metu šiluma sunaudojama celiuliozei įkaitinti ir lakiosioms medžiagoms išsiskirti (Yang et al., 2007). Medžio granulėje centro temperatūros pokytis, kurio metu sumažėja centro įkaitimo greitis tarp 2 ir 3 smailės (žr. 3.4 pav. B), galimai vyksta dėl lakiųjų medžiagų išsiskyrimo iš celiuliozės. Zhou et al. (2013) irgi nustatė, kad skylant celiuliozei kinta bandinių centro temperatūra. Tačiau medžio dalelėje centro temperatūros pokyčių nenustatyta. Manoma, kad dėl linijinės struktūros termocheminių procesų eiga intensyvesnė nei granuluotos biomasės, todėl 2 smailė identifikuoja hemiceliuliozės, celiuliozės ir lignino skilimą (žr. 3.4 pav. A).

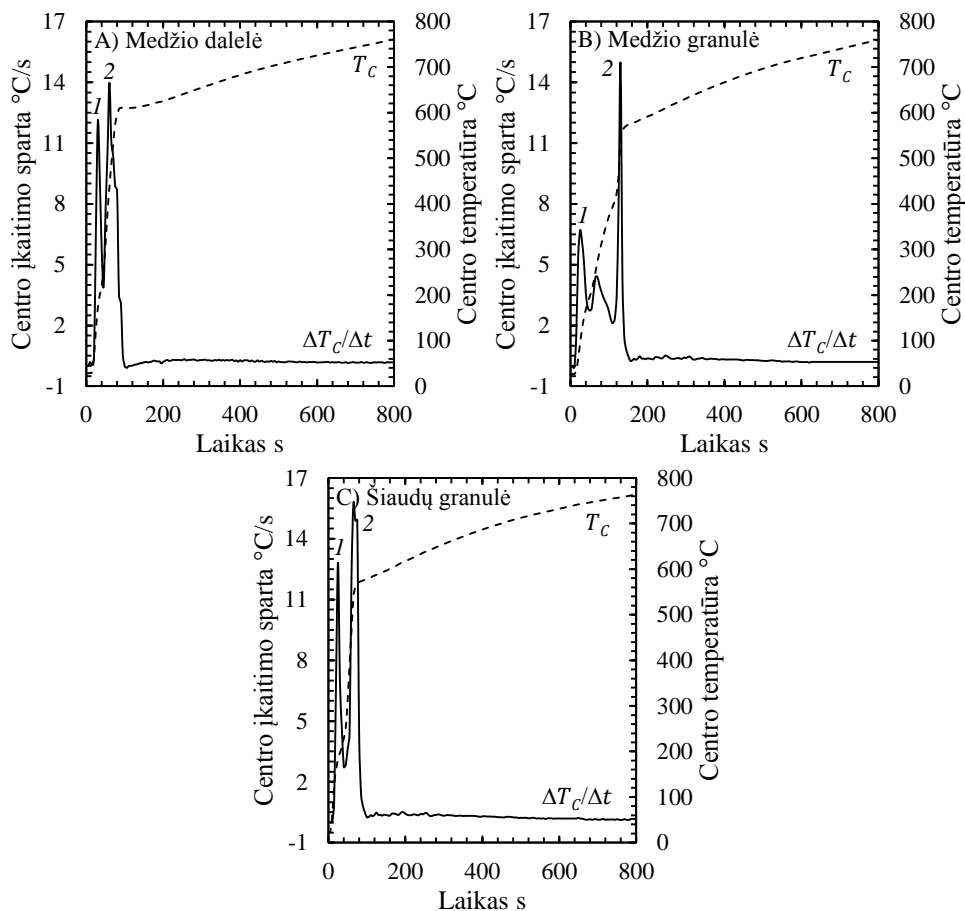
Pasibaigus hemiceliuliozės ir celiuliozės skilimui, biomasės bandiniuose vyksta likutinio lignino skilimas ir anglies formavimasis, kurio metu susiformuoja bandinių centro temperatūros smailė 3 (3.4 pav. B, C) granuluotos biomasės bandinių centrums įkaitus per 400 °C. Šis efektas galimai susidaro dėl šilumos išsiskyrimo lignino skilimo metu. Perk et al. (2010) savo darbe irgi teigė, kad šis efektas susidaro dėl vykstančių endoterminių (lakiųjų medžiagų išsiskyrimo) ir egzoterminių (lignino skilimo) reakcijų, sekančių viena po kitos. Haseli et al. (2011) šį teiginį patvirtino atlikęs skaitinį biomasės pirolizės modeliavimą.

Iš atliktų tyrimų 650 °C kaitinimo temperatūroje (žr. 3.5 pav.) nustatyta, kad termocheminių procesų tendencija artima išmatuotai 550 °C temperatūroje, tačiau dėl aukštesnės pirolizės temperatūros padidėja bandinių centro įkaitimo greitis bei paspartėja vykstančių termocheminių procesų eiga. Lyginant bandinių centrų perkaitimą 550 ir 650 °C kaitinimo temperatūroje (žr. 3.4 ir 3.5 pav.) matyti, kad aukštesnėje temperatūroje biomasės bandiniuose suintensyvėja centro įkaitimo greičio fliuktuacija dėl intensyvaus lakiųjų medžiagų išsiskyrimo ir išryškėja centro temperatūros kitimas visuose biomasės bandiniuose skylant ligninui. Be to, išanalizavus granuluotos biomasės centro temperatūros pokyčius 550 ir 650 °C temperatūroje nustatyta, kad šiaudų granulės centro temperatūros kitimas žemesnėje (550 °C) temperatūroje (žr. 3.4 pav. C) artimas medžio granulės centro temperatūros kitimui 650 °C temperatūroje (žr. 3.5 pav. B). Kadangi bandinio centro temperatūros kitimui įtakos turi vykstantys termocheminiai procesai, nustatytas efektas galimai susijęs su šiaudų granulės biochemine sudėtimi, kuri pasižymi didesniu hemiceliuliozės kiekiu ir mažesniu lignino ir celiuliozės kiekiu nei medžio granulė (žr. 2.1 lentelė). Be to, moksliniuose darbuose (Ramiah ir Goring, 1967) nurodoma, kad hemiceliuliozė yra termiškai silpniausias junginys biomasėje, o nuo lignino kiekio priklauso termocheminių procesų pradžia.



3.5 pav. Bandinių centro temperatūros profiliai 650 °C kaitinimo temperatūroje

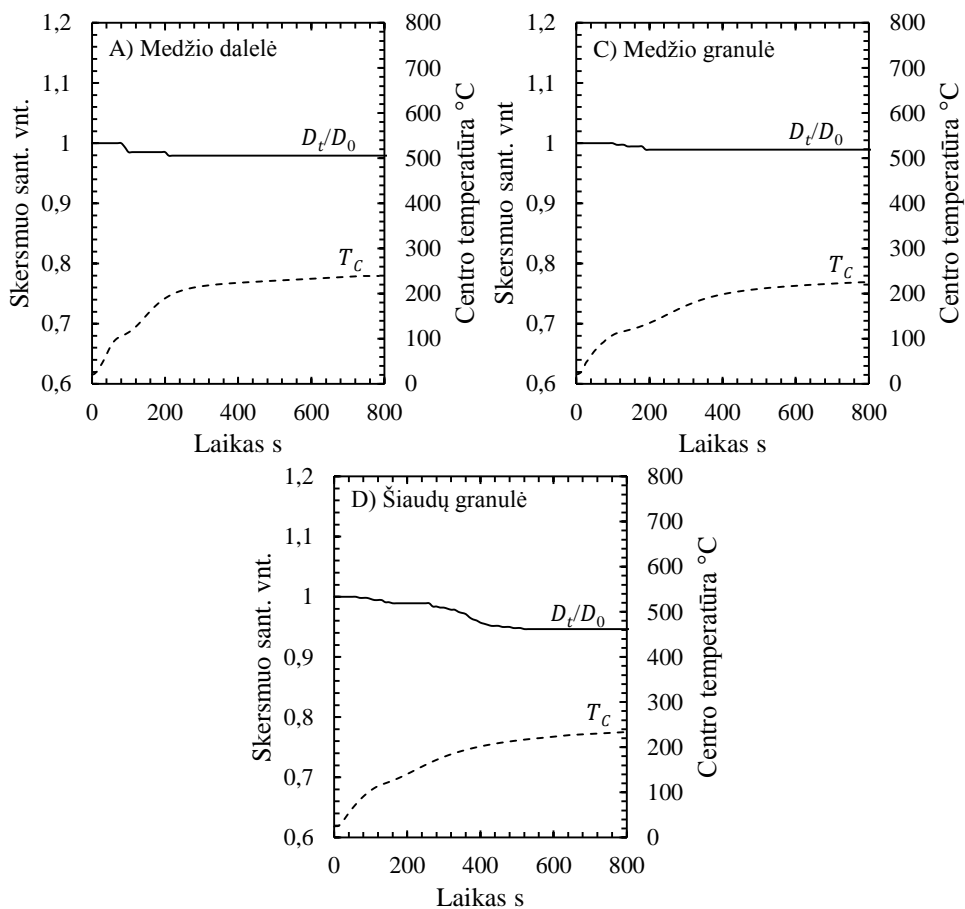
Nustatyta, kad biomasės bandinių perkaitimo laikas 900 °C kaitinimo temperatūroje sutrumpėja vidutiniškai 60 s. Iš bandinių centro temperatūros kreivių galima spręsti, kad medžio dalelėje ir šiaudų granulėje lakiųjų medžiagų išsiskyrimo trukmė siekia apie 105 s, medžio granulėje – apie 170 s (žr. 3.6 pav.). Dėl aukštos kaitinimo temperatūros vandens išgarinimo iš bandinių procesas tęsiasi, kol bandinių centrai įkaista iki 200 °C temperatūros. Dehidratacijos procesą identifikuoja bandinių centro įkaitimo greičio kreivėje susiformavusi smailė 1 (3.6 pav.). Medžio dalelės ir šiaudų granulės centro įkaitimo greičio kreivėje pažymėtos smailės numeriu 2 identifikuoja hemiceliuliozės, celiuliozės ir lignino skilimą (žr. 3.6 pav. A, C), tačiau medžio granulės centro įkaitimo greičio kreivėje galima išskirti hemiceliuliozės, celiuliozės ir lignino skilimą (2 ir 3 smailės, 3.6 pav. B). Kaip minėta, šių bandinių centro įkaitimo greičių kitimų specifiką galima susieti su bandinių biochemine sudėtimi.



3.6 pav. Bandinių centro temperatūros profiliai 900 °C kaitinimo temperatūroje

3.2.2. Bandinių skersmens pokyčiai pirolizės metu

Biomasės terminio skaidymo metu tirta medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės terminė deformacija 300–900 °C temperatūroje išanalizuota ir pateikta grafiškai pavaizduojant biomasės bandinio skersmens ir centro temperatūros kitimą laike 300 °C, 400 °C, 550 °C, 650 °C ir 900 °C pirolizės temperatūroje.



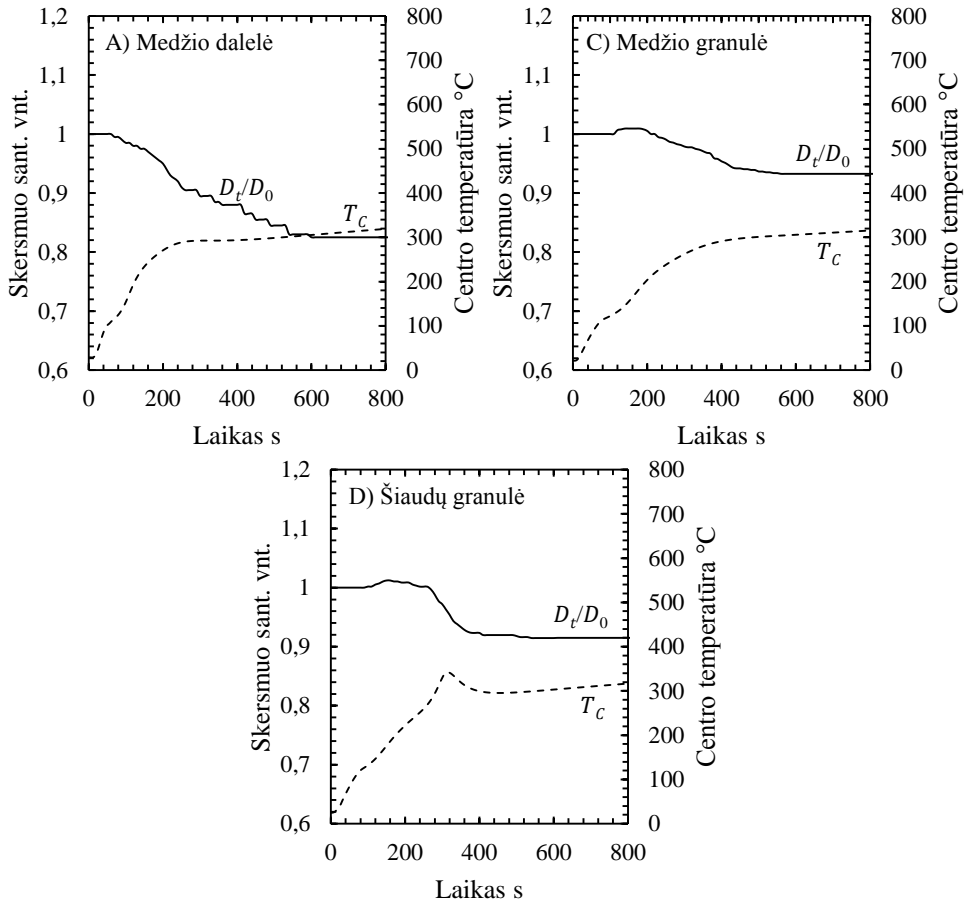
3.7 pav. Bandinių skersmens pokyčiai 300 °C kaitinimo temperatūroje

Nustatyta, kad 300 °C pirolizės temperatūroje biomasės terminė deformacija prasideda bandinių centro temperatūrai viršijus 100 °C ribą. Iširta, kad dehidracijos metu medžio dalelės skersmens deformacija intensyviausia. Praėjus 100 s nuo eksperimento pradžios, medžio dalelės skersmuo sumažėja 1,5 % pradinio skersmens (3.7 pav. A), kai medžio granulės ir šiaudų granulės skersmuo sumažėja tik 0,6 % pradinio skersmens. Sreekanth et al. (2008) nustatė, kad medžio dalelė susitraukia 5 % pradinio skersmens baigiantis dehidracijos procesui, tačiau Hagge ir Bryden (2002) nurodo, kad biomasės susitraukimas priklauso nuo biomasėje esančios drėgmės kiekio ir gali siekti iki 8,5 % pradinio skersmens dehidracijos metu.

Medienos bandinių centras įkaitus per 200 °C, terminė deformacija nebevyksta. Medžio dalelė susitraukia 2,1 % pradinio skersmens po 230 s nuo eksperimento pradžios, medžio granulė – 1,1 % pradinio skersmens po 200 s (žr. 3.7 pav. A, B).

Tačiau pasibaigus vandens išgarinimo procesui, šiaudų granulė traukiasi, kol granulės centras įkaista iki 220 °C temperatūros ir susitraukia 5,4 % pradinio skersmens (žr. 3.7 pav. C). Iš terminės analizės duomenų (žr. 3.1 skyrių) ir bandinių centro temperatūros kreivių (žr. 3.2.1 skyrių) nustatyta, kad šiaudų granulėje

termocheminiai procesai prasideda žemesnėje temperatūroje nei medienos bandiniuose dėl didesnio hemiceliuliozės kiekio (žr. 2.1 lent.).

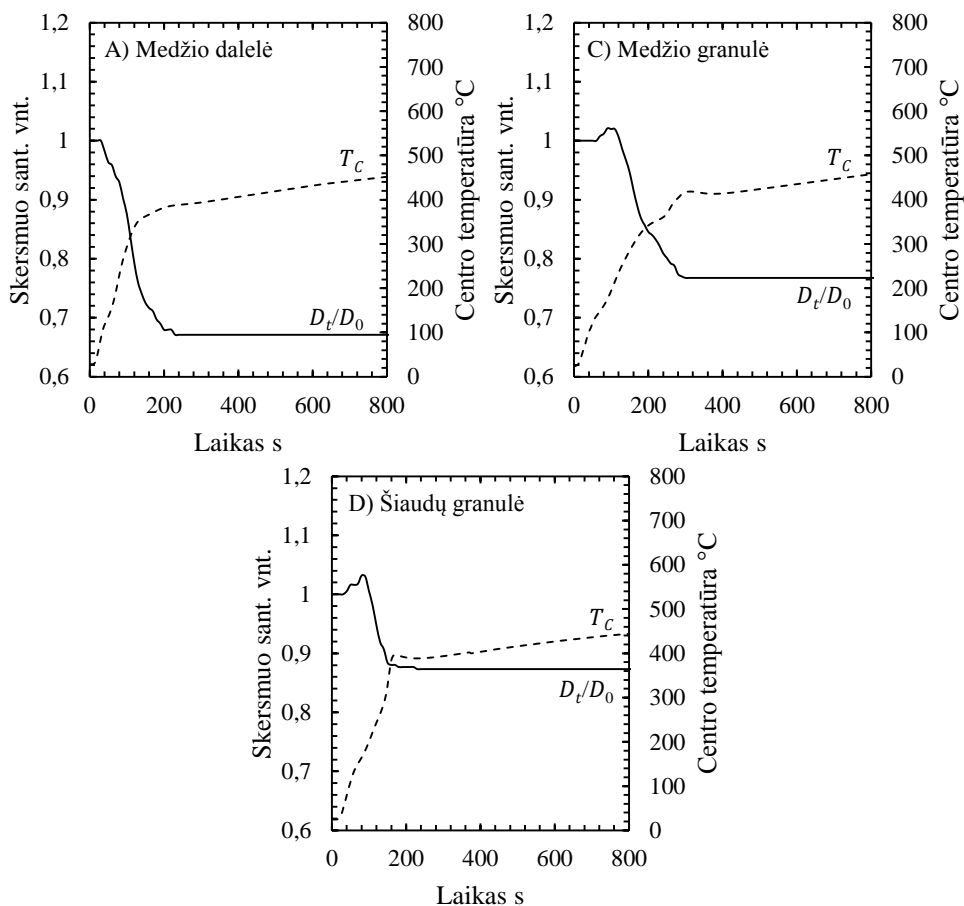


3.8 pav. Bandinių skersmens pokyčiai 400 °C kaitinimo temperatūroje

Biomosės terminių deformacijų tyrimai, atlikti 400 °C kaitinimo temperatūroje, rodo, kad bandinių skersmens pokyčiai intensyveja dėl aukštesnės kaitinimo temperatūros. Medžio dalelė pradeda trauktis po 60 s nuo eksperimento pradžios, dalelės centrui pasiekus aukštesnę nei 110 °C temperatūrą (įpusėjant vandens išgarinimo procesui) (3.8 pav. A). Medžio dalelės susitraukimas tęsiasi 540 s ir dalelės skersmuo sumažėja iki 82,5 % pradinio skersmens. Iš atliktų granuliuotos biomasės tyrimų nustatyta, kad dehidratacijos metu (po 120 s nuo eksperimento pradžios) medžio granulė ir šiaudų granulė pradeda plėstis centrams įkaitus per 130 °C, o tai galimai rodo sudėtingesnę vandens pašalinimą. Nustatyta, kad 400 °C kaitinimo temperatūroje granuliuotos biomasės bandinių skersmuo išsiplėčia iki 1 % pradinio skersmens (3.8 pav. B, C) medžio granulės ir šiaudų granulės centrams įkaitus atitinkamai iki 180 ir 200 °C temperatūros. Kylant biomasės granulių centrų temperatūrai išsiplėtusios granulės pradeda trauktis po 10 s. Išsiplėtusi medžio granulė tiesiškai traukiasi veikiamą aukštos temperatūros ir pasibaigus lakiųjų medžiagų

išsiskyrimui po 570 s susitraukia 6,8 % pradinio skersmens. Kadangi šiaudų granulėje hemiceliuliozės ir celiuliozės terminis skilimas vyksta žemesnėje temperatūroje nei medžio granulėje (žr. 3.2.1 skyrių), šiaudų granulės skersmens susitraukimas intensyvesnis dėl lakiųjų medžiagų išsiskyrimo. Šiaudų granulės terminė deformacija nevyksta po 380 s nuo eksperimento pradžios ir granulės skersmuo susitraukia 8,6 % pradinio skersmens (3.8 pav. C).

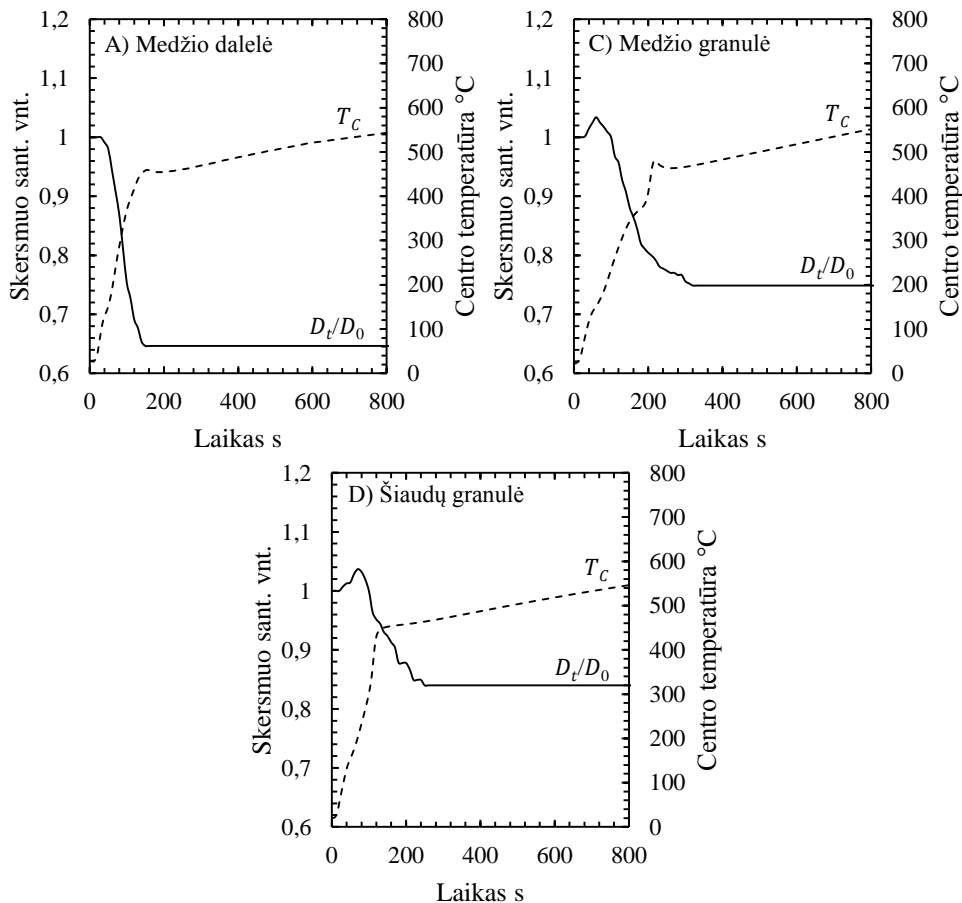
Iš atliktų biomasės terminių deformacijų tyrimų 550 °C kaitinimo temperatūroje nustatyta, kad medžio dalelė po 40 s nuo eksperimento pradžios, įpusėjęs dehidracijos procesui, pradeda trauktis. Augant centro temperatūrai iki 390 °C, dalelė susitraukia 33 % pradinio skersmens. Medžio dalelės terminė deformacija nevyksta dalelės centrui įkaitus per 390 °C (žr. 3.9 pav. A).



3.9 pav. Bandinių skersmens pokyčiai 550 °C kaitinimo temperatūroje

Išanalizavus granuliuotos biomasės skersmens pokyčius 550 °C kaitinimo temperatūroje nustatyta, kad granuliuotos biomasės išsiplėtimas intensyvėja didėjant kaitinimo temperatūrai (žr. 3.8 ir 3.9 pav.). Įkaitus medžio ir šiaudų granulių centrams atitinkamai iki 130 ir 80 °C temperatūros (žr. 3.9 pav. C, D), biomasės granulės pradeda plėstis. Didžiausias medžio granulės ir šiaudų granulės išsiplėtimas nustatytas

granulių centrams įkaitus atitinkamai iki 190 ir 180 °C temperatūros. Medžio granulė išsiplečia 1,9 % pradinio skersmens, šiaudų granulė – 3 % pradinio skersmens. Bandinių centrams įkaitus per 200 °C, biomasės granulės pradeda trauktis. Piroлизės metu medžio granulės skersmuo sumažėja 24 % pradinio skersmens, šiaudų granulės skersmuo – 13 % pradinio skersmens (3.9 pav. B, C).



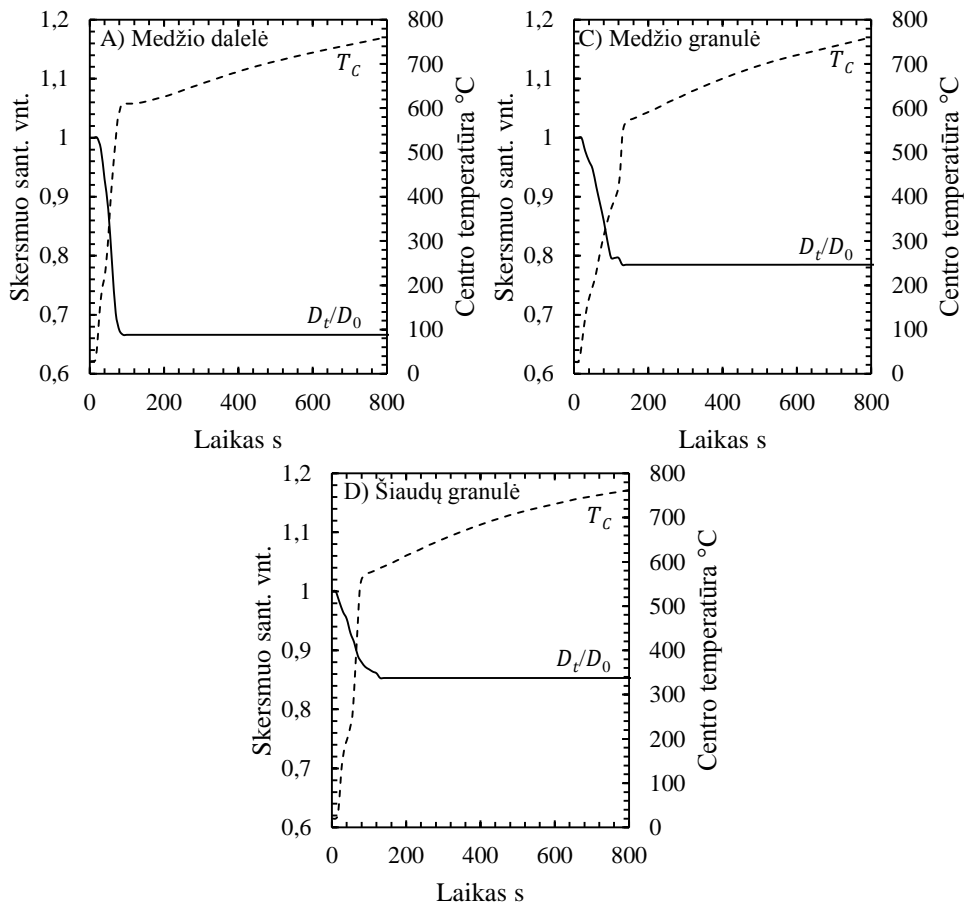
3.10 pav. Bandinių skersmens pokyčiai 650 °C kaitinimo temperatūroje

Didėjant kaitinimo temperatūrai iki 650 °C, biomasės bandinių skersmens pokyčiai intensyvėja. Kaip ir žemesnėse temperatūrose, medžio dalelės išsiplėtimas nenustatytas. Medžio dalelės centrui įkaitus per 70 °C prasideda dalelės terminė deformacija. Bandinio skersmuo sumažėja iki 64,6 % pradinio skersmens per 120 s centrui įkaitus iki 458 °C (žr. 3.10 pav. A). Tolesni skersmens pokyčiai nenustatyti didėjant centro temperatūrai.

Tyrimais su granuliuota biomase nustatyta, kad 650 °C temperatūroje medžio granulė ir šiaudų granulė pradeda plėstis centrams įkaitus per 80 °C. Medžio granulė išsiplečia 3,4 % pradinio skersmens, esant 150 °C centro temperatūrai, šiaudų granulė – 3,7 % pradinio skersmens, esant 200 °C centro temperatūrai. Išsiplėtusios granulės, veikiamos aukštos temperatūros, po 10 s pradeda trauktis. Bandinių centrams įkaitus

per 460 °C, medžio granulės ir šiaudų granulės terminės deformacijos nebevysta. Medžio granulės skersmuo sumažėja 25,2 % pradinio skersmens, šiaudų granulės skersmuo – 16,1 % pradinio skersmens (3.10 pav. B, C).

Atlikus biomasės terminės deformacijos tyrimus 900 °C temperatūroje nustatyta, kad granuliuotos biomasės bandinių išsiplėtimas pirolizės proceso pradžioje nebevysta. Patalpinti biomasės bandiniai į pirolizės reaktorių po 20 s pradeda trauktis (3.11 pav.).



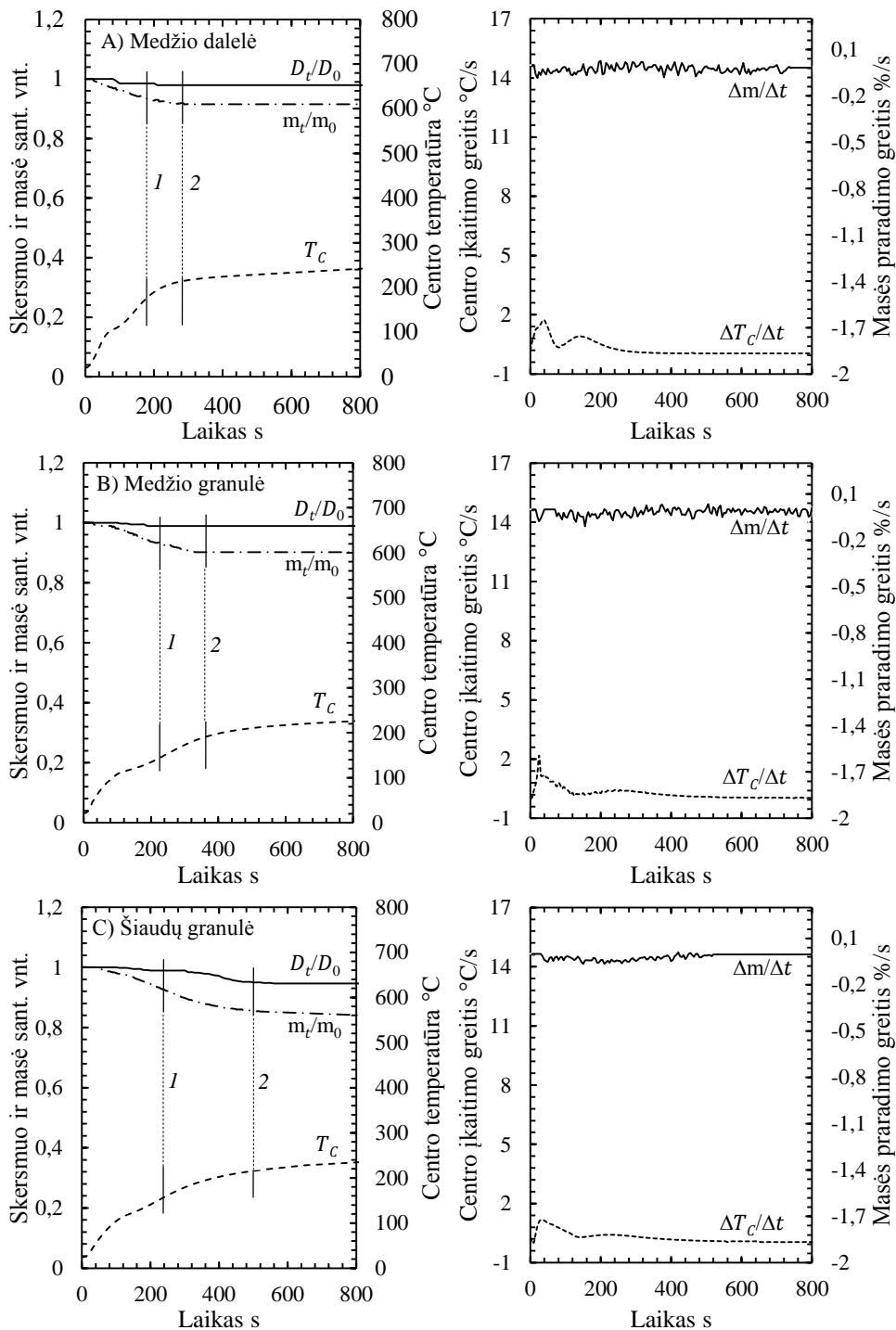
3.11 pav. Bandinių skersmens pokyčiai 900 °C kaitinimo temperatūroje

Nustatyta, kad medžio dalelė pradeda trauktis centrui įkaitus daugiau kaip 60 °C ir dalelės susitraukimas intensyviausias iš visų bandinių (žr. 3.11 pav.). Medžio dalelės skersmuo sumažėja 34 % pradinio skersmens centrui įkaitus per 530 °C (žr. 3.11 pav. A). Granuliuotos biomasės bandinių terminė deformacija vyksta 60 sekundžių lėčiau nei medžio dalelės. Medžio granulė susitraukia iki 78 % pradinio skersmens, šiaudų granulės skersmuo sumažėja iki 85 % pradinio skersmens (žr. 3.11 pav. B, C). Granuliuotos biomasės terminė deformacija nenustatyta didėjant bandinių centro temperatūrai per 560 °C.

3.2.3. *Biomasės bandinių masės pokyčiai pirolizės metu*

Iš atliktų biomasės bandinių terminės deformacijos tyrimų nustatyta, kad didėjant kaitinimo temperatūrai, medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės skersmens pokyčiai intensyvėja bei vyksta granuliuotos biomasės išsiplėtimo reiškinyje pirolizės proceso pradžioje 400–900 °C kaitinimo temperatūroje. Siekiant nustatyti bandinių skersmens pokyčių ir vykstančių termocheminių procesų ryšį, papildomai buvo atlikti medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės masės praradimo eksperimentiniai tyrimai pirolizės metu 300–900 °C temperatūroje (žr. 2.2.2 skyrių). Gautos bandinių masės kitimo kreivės palygintos su bandinių skersmens pokyčiais pagal centro temperatūros kitimą ir pavaizduotos grafiškai, kartu pateikiant biomasės bandinių centro įkaitimo greičio ir masės praradimo greičio kitimą laike 300 °C, 400 °C, 550 °C, 650 °C ir 900 °C pirolizės temperatūroje.

Išanalizavus medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės masės pokyčius žemoje pirolizės temperatūroje (300 °C) nustatyta, kad vyrauja dehidracijos procesas ir nedidelis lakiųjų medžiagų išsiskyrimas (3.12 pav.). Visuose biomasės bandiniuose masės pokytis dėl vandens pašalinimo fiksuojamas po 20 s nuo eksperimento pradžios. Atsižvelgiant į nustatytą bandinių drėgmės kiekį (žr. 2.1 lentelę), medžio dalelėje dehidracijos procesas pasibaigia po 170 s, centrui įkaitus iki 170 °C temperatūros (žr. 1 liniją 3.12 pav. A). Dehidracijos proceso metu medžio dalelė susitraukia iki 98,5 % pradinio skersmens (žr. 1 liniją 3.12 pav. A). Granuliuotoje biomasėje vandens pašalinimo procesas vyksta lėčiau. Iš granuliuotų bandinių masės pokyčio nustatyta (žr. 3.12 pav.), kad medžio granulėje vandens pašalinimas tęsiasi 210 s, šiaudų granulėje – 230 s ir pagal nustatytą drėgmės kiekį (žr. 2.1 lentelę) medžio granulėje vanduo pašalinamas centrui įkaitus daugiau kaip 145 °C (žr. 1 liniją 3.12 pav. B), šiaudų granulėje – daugiau kaip 150 °C (žr. 1 liniją 3.12 pav. C). Iš masės praradimo kreivės (žr. 3.12 pav.) nustatyta, kad biomasės bandiniuose prasideda nedidelis lakiųjų medžiagų išsiskyrimas pasibaigus vandens išgarinimo procesui. Medžio dalelės skersmuo sumažėja iki 97,9 % pradinio skersmens vykstant lakiųjų medžiagų išsiskyrimui (netenka 8,9 % pradinės masės) ir tolesnė terminė deformacija nevyksta (žr. 2 liniją 3.12 pav. A). Nustatytos medžio granulės susitraukimo vertės dehidracijos metu išlieka nepakitusios intensyvėjant lakiųjų medžiagų išsiskyrimui. Iš medžio granulės masės pokyčių (žr. 3.12 pav. B) nustatyta, kad lakiųjų medžiagų išsiskyrimas nevyksta arba išlieka nykstamai mažas, granulės centrui įkaitus per 220 °C temperatūros. Pirolizės proceso metu medžio granulė praranda 10 % pradinės masės (žr. 2 liniją 3.12 pav. B). Šiaudų granulės masės mažėjimas išnyksta pasiekus 85 % pradinės masės, centrui įkaitus daugiau kaip 215 °C temperatūros ir granulė susitraukia iki 94,6 % pradinio skersmens (žr. 2 liniją 3.12 pav. C).

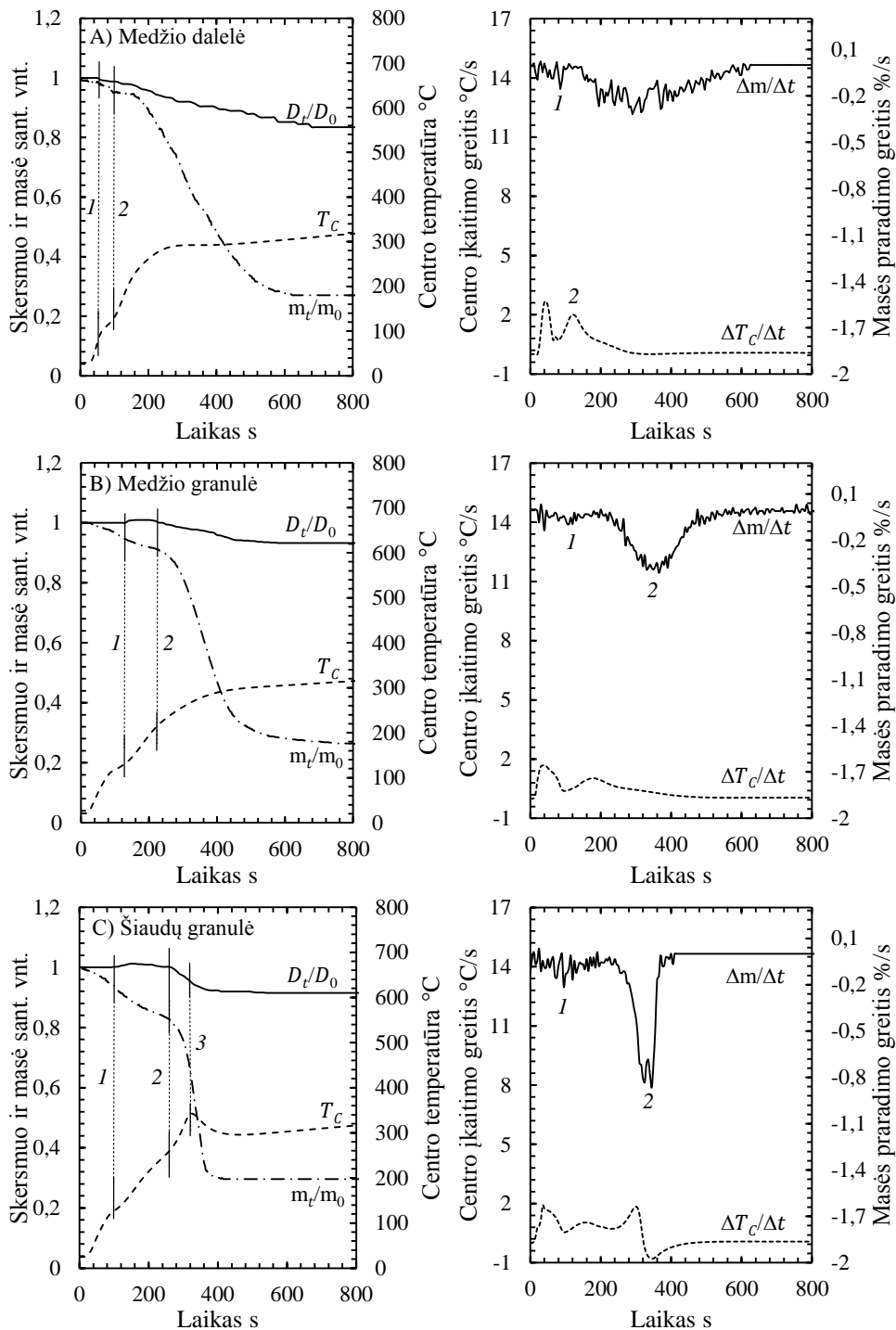


3.12 pav. Medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės masės ir skersmens pokyčiai 300 °C kaitinimo temperatūroje

Iš atliktų biomasės pirolizės tyrimų 400 °C kaitinimo temperatūroje (žr. 3.2. skyrių) žinoma, kad medžio dalelės susitraukimas prasideda po 60 s nuo eksperimento pradžios. Ištyrus medžio dalelės masės pradžią nustatyta, kad įpusėjus vandens išgarinimo procesui, kurio metu medžio dalelė netenka 2,3 % pradinės masės, dalelė pradeda deformuotis (žr. 1 liniją 3.13 pav. A). Medžio dalelės centro įkaitimo greičio 2 smailė sutampa su bandinio masės pradžios greičio didėjimo pradžia, o tai identifikuoja prasidėjusių lakiųjų medžiagų išsiskyrimą dėl terminio hemiceliuliozės skaidymo (žr. 2 liniją 3.13 pav. A). Lakiųjų medžiagų išsiskyrimas tęsiasi 540 s. Medžio dalelės skersmuo sumažėja 17,5 % pradinio skersmens pasibaigus lakiųjų medžiagų išsiskyrimui, dalelės likutinė masė siekia 27 % pradinės masės.

Medžio ir šiaudų granuliuojamųjų terminės deformacijos prasideda po 20 s nuo bandinių patalpavimo į pirolizės reaktorių. Nustatyta, kad pirolizės metu medžio ir šiaudų granulės pradeda plėstis, ir išsiplėtusių granuliuojamųjų išbuvimo laikas siekia apie 5 s. Biomasės granulės netenka apie 5,6 % pradinės masės dehidratacijos proceso metu (žr. 3.13 pav. B, C). Atsižvelgiant į masės pradžios greičio smailę 1 (žr. 3.13 pav. B, C), iškeliama prielaida, kad granulės išsiplėčia vandens pašalinimo metu (žr. 1 liniją 3.13 pav. B, C). Didėjant granuliuojamųjų centro temperatūrai (medžio granulės centro temperatūrai per 220 °C, šiaudų granulės per 260 °C), išsiplėtę bandiniai pradeda trauktis. Išsiplėtusių granuliuojamųjų susitraukimo pradžia (žr. 2 liniją 3.13 pav. B, C) sutampa su granuliuojamųjų masės pradžios greičio 2 smailės formavimosi pradžia (žr. 3.13 pav. B, C). Galima teigti, kad išsiplėtusios granulės pradeda trauktis intensyvėjant hemiceliuliozės terminiam skilimui. Be to, 3.13 paveiksle matyti, kad biomasės granuliuojamųjų susitraukimas intensyvėja didėjant granuliuojamųjų masės pradžios greičiui, kuris didėja dėl lakiųjų medžiagų išsiskyrimo, termiškai skylant hemiceliuliozei ir celiuliozei. Be to, atsižvelgiant į šiaudų granulės terminio skilimo eigą, masės pradžios greičio smailę 2 sutampa su centro įkaitimo greičio smaile 305 sekundę, kurios metu išauga centro temperatūra iki 340 °C (žr. 3 liniją 3.13 pav. C) dėl terminio lignino skilimo ir anglies formavimosi. Granuliuojamos biomasės bandiniai nustoja trauktis pasibaigus lakiųjų medžiagų išsiskyrimui, ir šiaudų granulės likutinė masė siekia 29,5 % pradinės masės, medžio granulės – 27 % pradinės masės (žr. 3.14 pav. B, C).

Didėjant kaitinimo temperatūrai, medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės lakiųjų medžiagų išsiskyrimas intensyvėja. Atlikti tyrimai 550 °C pirolizės temperatūroje rodo, kad medžio dalelėje dehidratacijos procesas prasideda 10 s anksčiau nei dalelės terminė deformacija (žr. 3.14 pav. A). Vandens išgarinimo proceso metu cilindro formos medžio dalelė susitraukia 3,7 % pradinio skersmens, prarasdama 6 % pradinės masės. Didėjant dalelės centro temperatūrai prasideda lakiųjų medžiagų išsiskyrimas, skylant hemiceliuliozei ir celiuliozei (žr. 1 liniją 3.14 pav. A). Celiuliozės terminio skilimo pabaigą identifikuoja susiformavusi masės pradžios greičio smailę 1 160-ą sekundę (žr. 2 liniją 3.14 pav. A). Pasibaigus celiuliozės skilimui, medžio dalelė netenka 46 % pradinės masės ir deformuojasi susitraukdama iki 71,6 % pradinio skersmens. Kitame etape vyksta likutinio lignino skilimas bei anglies formavimasis, kurio metu mažėja medžio dalelės masės pradi-



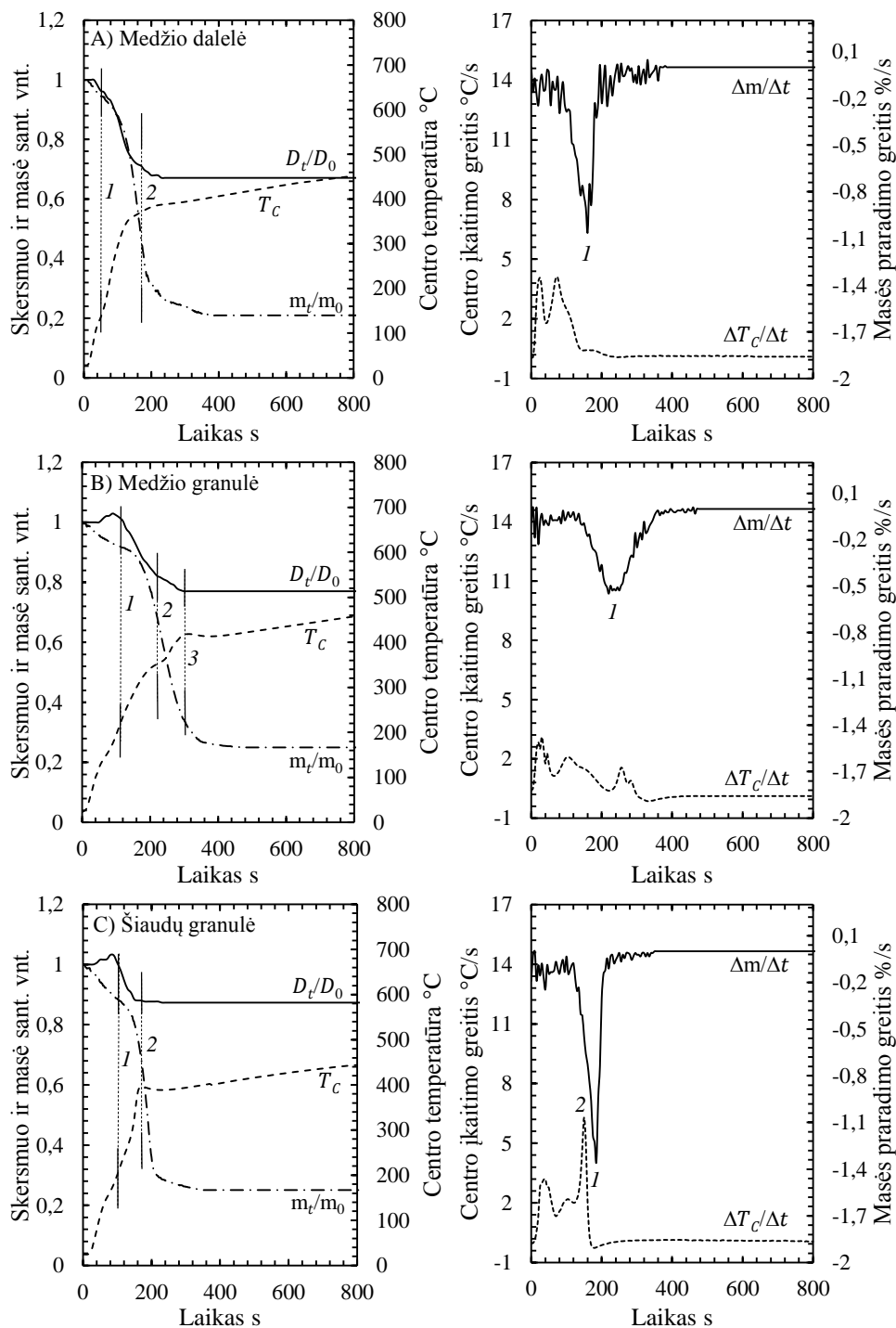
3.13 pav. Medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės masės ir skersmens pokyčiai 400 °C kaitinimo temperatūroje

mo greitis (žr. 3.14 pav. A). Likutinio lignino skilimo metu medžio dalelės terminė deformacija nedidelė. Medžio dalelė susitraukia nuo 71,6 iki 67,1 % pradinio skersmens, didėjant centro temperatūrai nuo 360 iki 390 °C. Medžio dalelės masės praradimo greičiui pasiekus 0 %/s, tolesnė terminė deformacija nebevyksta (žr. 3.14 pav. A).

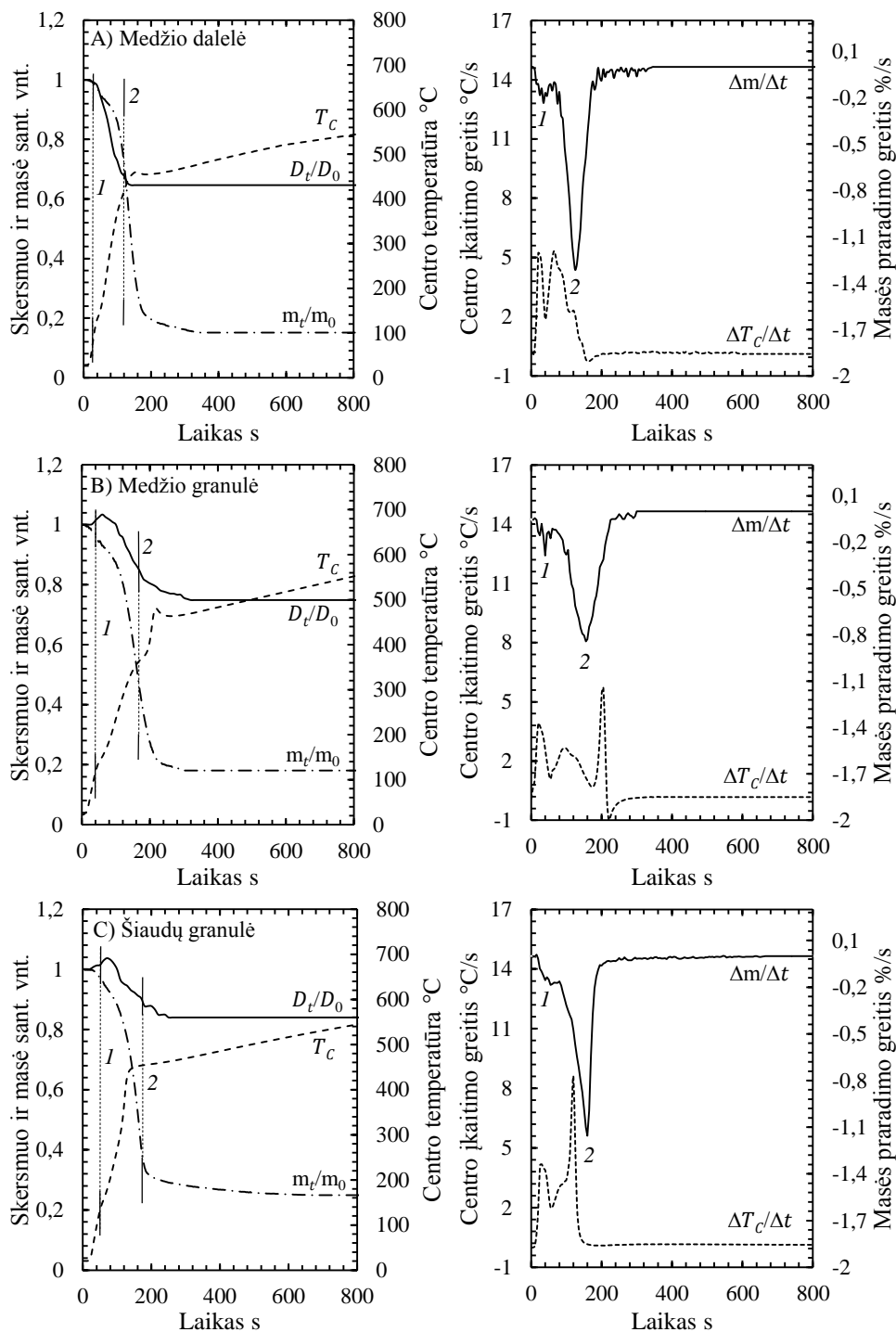
Iš atliktų granuliuotos biomasės terminės deformacijos tyrimų 550 °C temperatūroje nustatyta, kad didėjant kaitinimo temperatūrai granuliuotų išsiplėtimas intensyvėja. Lyginant medžio granulės ir medžio dalelės masės mažėjimo eigą (žr. 3.14 pav.), medžio granulės masės praradimo greičio didėjimas fiksuojamas 40 s vėliau nei medžio dalelės, o tai galimai rodo sudėtingesnę vandens išgarinimą iš medžio granulės. Vandens pašalinimo metu medžio granulė išsiplėčia iki 2 % pradinio skersmens ir netenka iki 4 % pradinės masės (žr. 3.14 pav. B). Pasibaigus dehidratacijos procesui (praradimas 7 % pradinės masės), išsiplėtusi granulė pradeda trauktis (žr. 1 liniją 3.14 pav. B). Atsižvelgiant į granulės masės praradimo greičio augimą nuo 160 iki 220 s (žr. 3.14 pav. B), medžio granulės susitraukimas vyksta dėl hemiceliuliozės ir celiuliozės terminio skilimo, kaip ir žemesnėje (400 °C) pirolizės temperatūroje (žr. 3.13 pav. B). Šių termocheminių procesų metu išsiskyrusios lakiosios medžiagos (bendras masės praradimas 65 %) deformuoja medžio granulę – skersmuo sumažėja iki 82,5 % pradinio skersmens (žr. 2 liniją 3.14 pav. B). Likutinio lignino skilimo bei anglies formavimosi etapas medžio granulėje nėra toks intensyvus kaip medžio dalelėje, tačiau šį procesą galima įvertinti atsižvelgiant į masės praradimo greičio mažėjimą 260-ą sekundę (žr. 3.14 pav. B). Medžio granulės centrui pasiekus aukštesnę nei 420 °C temperatūrą, tolesnė granulės terminė deformacija nebevyksta (žr. 3 liniją 3.14 pav. B). Medžio granulė susitraukia 23,3 % pradinio skersmens, praradusi 75 % pradinės masės.

Išanalizavus bandinių masės praradimo greičio kitimą 550 °C pirolizės temperatūroje nustatyta, kad šiaudų granulės terminis skilimas intensyvesnis nei medžio granulės (žr. 3.14 pav. C). Dehidratacijos proceso metu šiaudų granulė išsiplėčia iki 3,2 % pradinio skersmens. Išsiplėtusios šiaudų granulės susitraukimo pradžia sutampa su masės praradimo greičio smailės 1 formavimosi pradžia nuo 120 sekundės, o tai rodo intensyvejantį lakiųjų medžiagų išsiskyrimą dėl hemiceliuliozės, celiuliozės ir lignino terminio skilimo (žr. 1 liniją 3.14 pav. C). Ištyrus šiaudų granulės masės kitimą pirolizės metu nustatyta, kad likutinio lignino skilimas ir anglies formavimasis vyksta mažėjant centro temperatūrai nuo 394 iki 389 °C (žr. 2 liniją 3.14 pav. C), nes termocheminių procesų metu šiaudų granulės centro įkaitimo greičio smailė 2 artima masės praradimo greičio smailei 1 laiko atžvilgiu (žr. 3.14 pav. C). Šiaudų granulė susitraukia iki 87,6 % pradinio skersmens išsiskyrus lakiosioms medžiagoms (likutinė masė 25 %). Iš bandinių masės praradimo greičio kreivių nustatyta, kad 550 °C pirolizės temperatūroje šiaudų granulės terminis skilimas intensyviausias.

Aukštesnėje kaitinimo temperatūroje (650 °C) biomasės bandinių terminės konversijos tendencija išlieka artima nustatytai 550 °C kaitinimo temperatūroje. Tačiau dėl aukštesnės kaitinimo temperatūros bandinių masės praradimo greičio grafike išryškėja smailė 1, ir tai identifikuoja dehidratacijos procesą (žr. 1 liniją 3.15 pav.).



3.14 pav. Medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės masės ir skersmens pokyčiai 550 °C kaitinimo temperatūroje

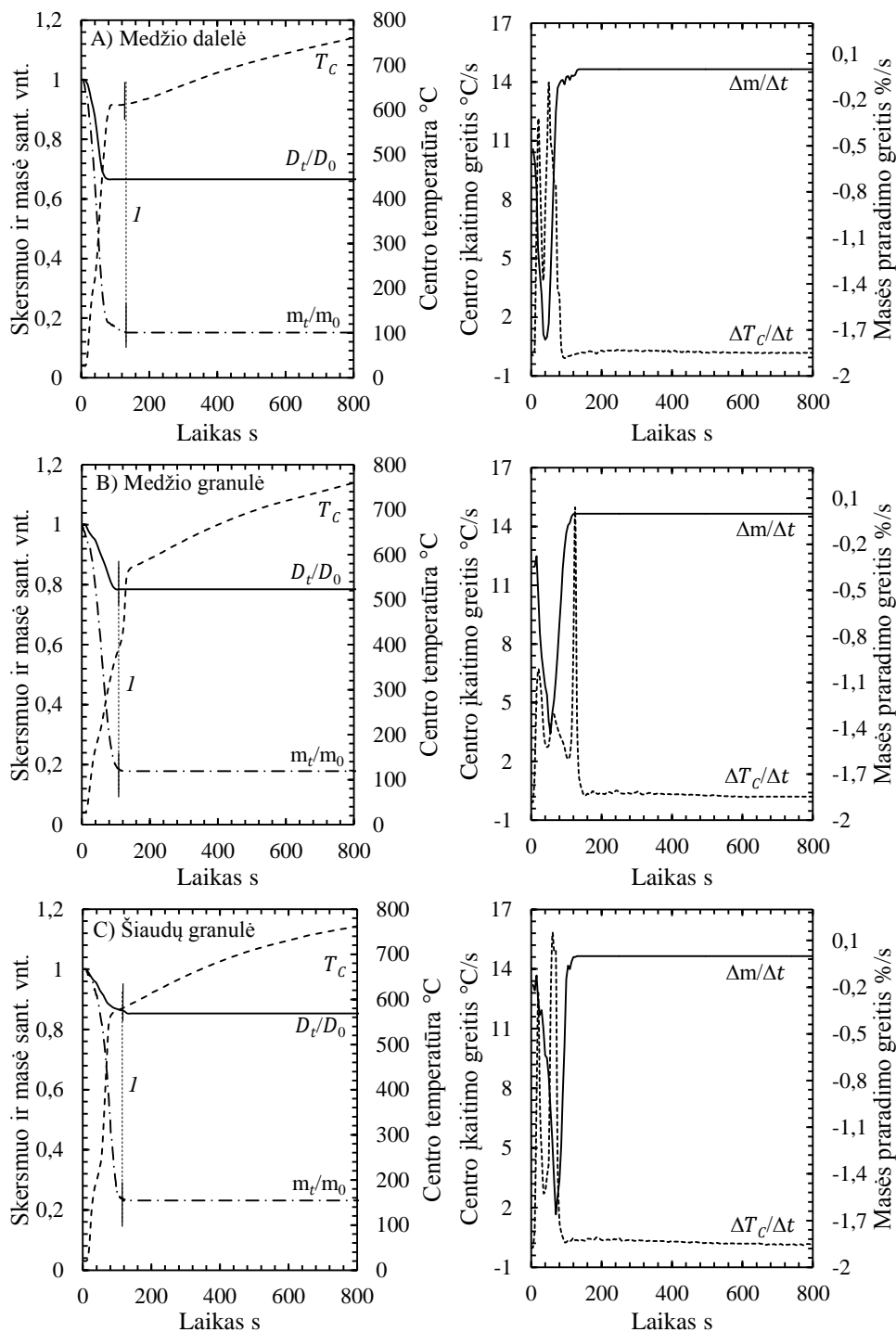


3.15 pav. Medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės masės ir skersmens pokyčiai 650 °C kaitinimo temperatūroje

Išanalizavus medžio dalelės masės pokytį 650 °C temperatūroje nustatyta, kad pasibaigus vandens pašalinimo procesui prasideda intensyvus lakiųjų medžiagų išsiskyrimas. Esant didžiausiam dalelės masės praradimo greičiui (smailė 2), išsiskyrusios lakiosios medžiagos (34 % pradinės medžio dalelės masės) deformuoja medžio dalelę; skersmuo sumažėja iki 67 % pradinio skersmens, centrai įkaitus iki 428 °C temperatūros (žr. 2 liniją 3.15 pav. A). Didėjant centro temperatūrai, medžio dalelės masės praradimo greitis mažėja. Atsižvelgiant į centro temperatūros smailę (459–454 °C) ir masės praradimo kreivę (3.15 pav. A), masės praradimo greitis mažėja dėl likutinio lignino skilimo. Pasibaigus terminiam medžio dalelės skaidymui, likutinė dalelės masė siekia 15 % pradinės masės, sumažėjus skersmeniui iki 64 % pradinio skersmens.

Išanalizavus granuliuotos biomasės masės pokyčius 650 °C kaitinimo temperatūroje nustatyta, kad granuliuotoje biomasėje dehidratacijos procesas prasideda 5-omis sekundėmis anksčiau nei medžio dalelėje, tačiau dehidratacijos proceso eiga laiko atžvilgiu 20 s lėtesnė. Atsižvelgiant į masės praradimo greitį, iškeliami prielaida, kad šiaudų granulėje vyksta sudėtingesnis vandens pašalinimo etapas, kuris sukelia intensyvesnį granulės išsiplėtimą – šiaudų granulė išsiplėčia iki 3,7 % pradinio skersmens, kai medžio granulė iki 3,4 % pradinio skersmens. Didėjant bandinių centro temperatūrai, medžio ir šiaudų granulėse prasideda celiuliozės, hemiceliuliozės ir lignino terminis skilimas (kurį identifikuoja masės praradimo 2 smailė (žr. 3.15 pav. B, C)), sukeliantis granulių susitraukimą. Medžio ir šiaudų granulės masės praradimo greičio smailės 2 nurodo intensyviausią lakiųjų medžiagų išsiskyrimą, kurio metu granulės netenka iki 50 % pradinės masės (žr. 2 liniją 3.15 pav. B, C). Pasibaigus hemiceliuliozės ir celiuliozės skilimui, granulių masės praradimo greitis mažėja iki nulinės ribos (žr. 3.15 pav. B, C), o tai identifikuoja tik likutinio lignino skilimą. Išsiskyrus lakiosioms medžiagoms terminė bandinių deformacija nebevyksta. Medžio granulė susitraukia iki 74,8 % pradinio skersmens prarasdama 82 % pradinės masės, šiaudų granulė iki 83,9 % pradinio skersmens prarasdama 75 % pradinės masės (žr. 3.15 pav. B, C).

Biomasės bandinių masės kitimo rezultatai 900 °C kaitinimo temperatūroje pateikti 3.16 paveiksle. Lyginant masės pokyčių tendenciją su gautomis žemesnėse temperatūrose (3.13, 3.14, 3.15 pav.), 900 °C kaitinimo temperatūroje dėl aukšto įkaitimo greičio hemiceliuliozės, celiuliozės ir lignino terminis skilimas prasideda vandens pašalinimo metu, todėl bandinių masės praradimo greičio kreivėje nebeužfiksuojama smailė, identifikuojanti dehidratacijos procesą (3.16 pav.). Daroma prielaida, kad aukštoje temperatūroje biomasės bandiniuose esanti drėgmė pašalinama ir neturi įtakos terminių procesų eigai, todėl nebevyksta granuliuotos biomasės išsiplėtimas. Terminio skaidymo metu medžio dalelė susitraukia iki 66 % pradinio skersmens, medžio granulė iki 78 % pradinio skersmens ir šiaudų granulė iki 85 % pradinio skersmens. Nustatytos bandinių likutinės masės vertės yra identiškos nustatytoms 650 °C kaitinimo temperatūroje (žr. 1 liniją 3.16 pav.). Tačiau ištirta, kad aukštesnėje temperatūroje biomasės bandiniai susitraukia mažiau: medžio dalelė iki 2 % pradinio skersmens, medžio granulė iki 3,2 % pradinio skersmens ir šiaudų granulė iki 1,1 % pradinio skersmens. Apžvelgtoje literatūroje (Byrne ir Nagle, 1997b; Davidsson ir Pettersson, 2002) nurodoma, kad biomasė susitraukia mažiau dėl susifor-



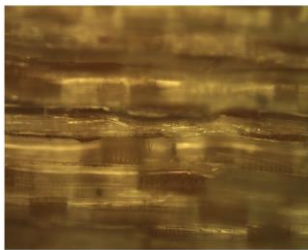
3.16 pav. Medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės masės ir skersmens pokyčiai 900 °C kaitinimo temperatūroje

mavusios anglies išsiplėtimo, kurį sukelia išsiskyrusios lakiosios medžiagos. Aukštoje temperatūroje dėl didesnio kaitinimo greičio intensyviau išsiskirdamos lakiosios medžiagos pažeidžia struktūrą, taip išplėsdamos dalelę.

3.3. Pirolizuotų biomasės bandinių paviršiaus analizė ir granuliuotų išsiplėtimo priežastys pirolizės metu

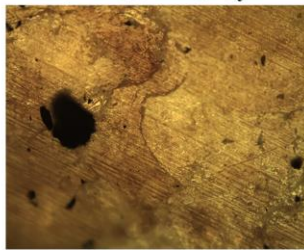
Atlikus biomasės terminių deformacijų eksperimentinius tyrimus nustatyta, kad biomasės bandinių skersmens pokyčiai priklauso nuo pirolizės temperatūros. Didėjant kaitinimo temperatūrai, didėja gaunamos šilumos kiekis, intensyvėja lakiųjų medžiagų išsiskyrimas, sumažindamas biomasės terminio skaidymo trukmę. Siekiant išsamiau įvertinti medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės skersmens pokyčių priežastis, bandiniai buvo pirolizuoti skirtingose temperatūrose: 300 °C – kai granuliuota biomasė nesiplečia, 400 °C – kai granuliuota biomasė pradeda plėstis, 900 °C – kai išnyksta granuliuotų išsiplėtimas ir visi bandiniai tik traukiasi. Nekaitintų ir pirolizuotų bandinių paviršius ištirtas optiniu mikroskopu Olympus BX51 su pajungta aukštos raiškos skaitmenine vaizdo kamera Go-21. Gautos optiškai padidintos nekaitintų bandinių paviršiaus nuotraukos pateiktos 3.17 paveiksle.

A) Nekaitinta medžio dalelė

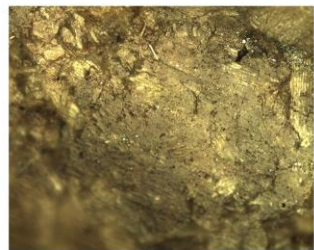


B) Nekaitinta medžio granulė

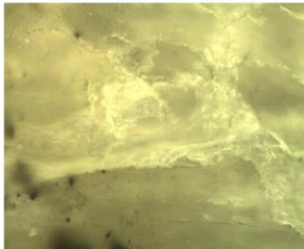
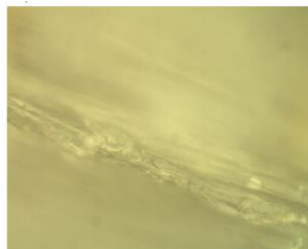
Didinimas 10 kartų



C) Nekaitinta šiaudų granulė



Didinimas 100 kartų



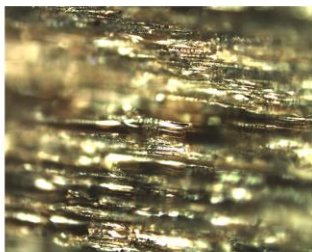
3.17 pav. Optiškai 10 ir 100 kartų padidintos nekaitintų medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės paviršiaus nuotraukos

Atlikus paviršiaus analizę nustatyta, kad nekaitintos medžio dalelės paviršiaus struktūra linijinė, skaidulos išsidėsčiusios lygiagrečiai viena kitos (žr. 3.17 pav. A). Medžio ir šiaudų granuliuotų struktūra chaotiška, supresuotos medienos ir šiaudų dalelės išsidėsčiusios netvarkingai (3.17 pav. B, C). Išsamesnė paviršiaus analizė (didinimas 100 kartų) rodo, kad granuliuotoje biomasėje skaidulos pažeistos, sutrūkusios, persidengia viena su kita bei išsidėsčiusios chaotiškai (žr. 3.17 pav. B, C). Šis skaidulų išsidėstymas gali būti susiformavęs granuliuotų gamybos metu. Gaminant granuliuotą

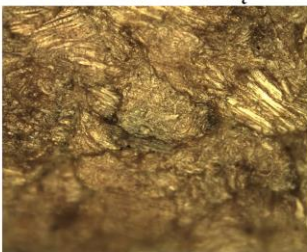
biomasę, medžio pjuvenos ar smulkinti šiaudai presuojami, jų porėta struktūra dėl aukšto slėgio (200 MPa) pažeidžiama ir padidėja tankis iki 1000–1400 kg/m³ (Sokhansanj et al., 2004; Stelte et al., 2011).

Išanalizavus 300 °C temperatūros pirolizės reaktoriuje kaitintų biomasės bandinių paviršius nustatyta, kad medžio dalelės paviršius apanglėjęs, susiformavę įtrūkimai bei suplonėjusios skaidulos dėl prasidėjusio terminio skilimo (žr. 3.18 pav. A). Medžio ir šiaudų granuliu paviršiaus mikroskopija atskleidė, kad granuliu paviršius patamsėjęs dėl ekstraktų išsiskyrimo (Poletto et al., 2011) bei išryškėjusi struktūra (žr. 3.18 pav. B, C). Be to, granuliu paviršiuje vietomis susiformavę mikroįtrūkimai (žr. 3.18 pav. C). Išanalizavus 100 kartų optiškai padidinto granuliu paviršiaus vaizdą (žr. 3.18 pav.), nustatytas lakiųjų medžiagų išsiskyrimas iš granuliuotą biomasę sudarančių skaidulų, dėl kurio susiformuoja skaidulų įtrūkimai bei poros (Maryandyshev et al., 2015). Iš atliktų biomasės bandinių masės pokyčio tyrimų žinoma, kad 300 °C temperatūroje išsiskiria tik nedaug lakiųjų medžiagų visuose bandiniuose bei vykstantys termocheminiai procesai nesukelia intensyvių skersmens pokyčių (žr. 3.13 pav.), tačiau atsižvelgus į atliktą paviršiaus struktūros analizę, daroma prielaida, kad dėl skirtingos biocheminės sudėties ir tankio medžio dalelėje termocheminiai procesai intensyvesni nei granuliuotoje biomasėje.

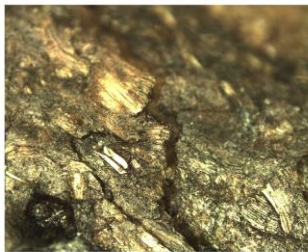
A) 300 °C medžio dalelė



B) 300 °C medžio granulė

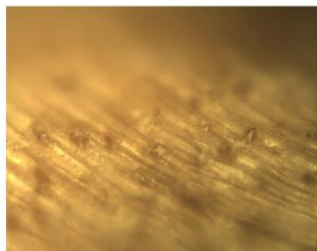
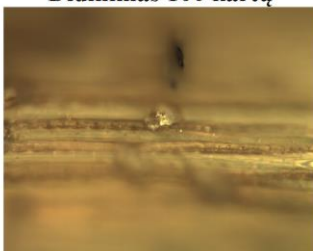
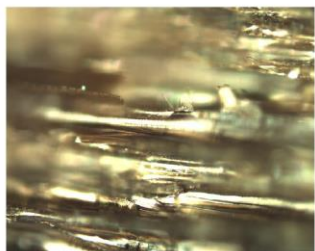


C) 300 °C šiaudų granulė



Didinimas 10 kartų

Didinimas 100 kartų

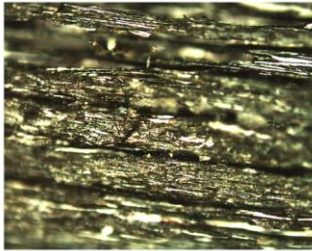


3.18 pav. Optiškai 10 ir 100 kartų padidinto pirolizuotų 300 °C temperatūroje medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės paviršiaus nuotraukos

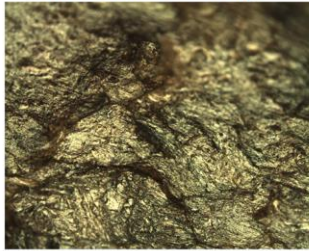
Ištirta, kad aukštesnėje temperatūroje (400 °C) medžio dalelės paviršiuje susiformuoja įtrūkimai dėl lakiųjų medžiagų išsiskyrimo (žr. 3.19 pav. A). 100 kartų padidinto paviršiaus vaizde (žr. 3.19 pav.) matyti, kad medžio dalelės skaidulos apanglėjusios, vietomis susiformavusios poros išsiskyrus lakiosioms medžiagoms. Šis apanglėjimas, tikėtina, susijęs su hemiceliuliozės skilimu, po kurio susiformavusi

anglis padengia celiuliozę, ir, išsiskiriant lakiosioms medžiagoms, iš celiuliozės formuojasi poros (Wang et al., 2011).

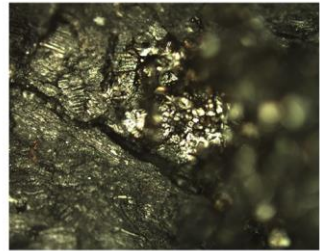
A) 400 °C medžio dalelė



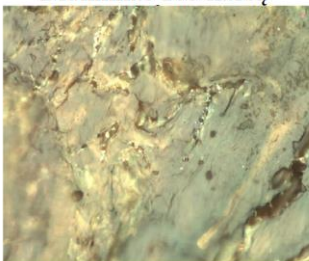
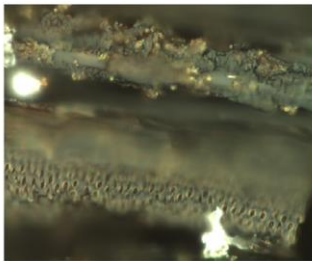
B) 400 °C medžio granulė
Didinimas 10 kartų



C) 400 °C šiaudų granulė



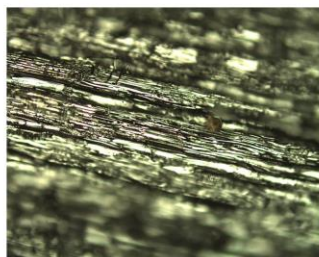
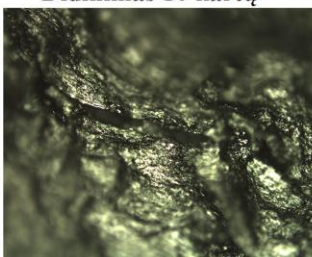
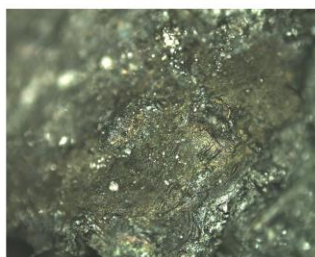
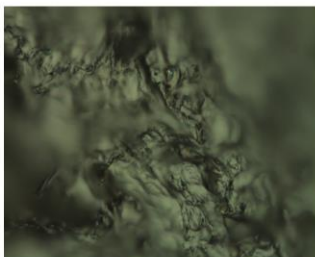
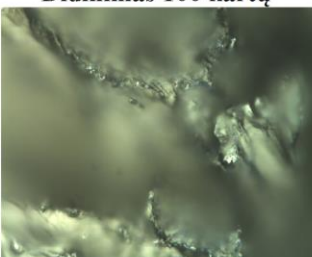
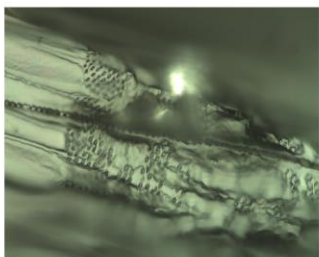
Didinimas 100 kartų



3.19 pav. Optiškai 10 ir 100 kartų padidinto pirolizuotų 400 °C temperatūroje medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės paviršiaus nuotraukos

Medžio ir šiaudų granulių paviršius 400 °C temperatūroje apanglėjęs, vietomis matyti paviršiaus apsilydymas ir mikroįtrūkimai (žr. 3.19 pav. B,C). Apsilydžiusiose vietose susiformavusios poros, kurios, tikėtina, atsiranda dėl lakiųjų medžiagų išsiskyrimo. Išsamesnė paviršiaus analizė atskleidžia, kad granuliuotą biomasę sudarančios skaidulos susilydžiusios (žr. 3.19 pav.). Šie paviršiaus pakitimai galimai atsiranda dėl išsiskyrusių dervų, kurios po to kondensuojasi ant paviršiaus, dėl žemos kaitinimo temperatūros (400 °C) užliedamos įtrūkimus (Vreugdenhil, Zwart ir Neeft, 2009). Dėl apsunkinto lakiųjų medžiagų išsiskyrimo apsilydžiusiose vietose susiformuoja įtrūkimai, poros (Byrne ir Nagle, 1997b).

Išanalizavus 900 °C temperatūroje kaitintų medžio dalelių, medžio ir šiaudų granulių paviršių nustatyta, kad aukštoje temperatūroje bandinių paviršius apanglėjęs, susiformavę gilūs įtrūkimai bei erdvės dėl lakiųjų medžiagų išsiskyrimo. Išsamesnė paviršiaus analizė atskleidžia, kad bandinių paviršių sudarančios skaidulos suplonėjusios, palyginus su nekaitintų bandinių skaidulomis (žr. 3.17, 3.20 pav.). Granuliuotos biomasės paviršiuje nebuvo nustatyta apsilydymo dėl dervų kondensavimosi, skaidulos sutrūkinėjusios bei susiformavusios erdvės tarp jų dėl vykusių termocheminių procesų (žr. 3.20 pav. B, C). Iš atliktų eksperimentinių tyrimų žinoma, kad 900 °C temperatūroje biomasės bandiniuose visiškai suskaidoma hemiceliuliozė, celiuliozė ir ligninas (žr. 3.2.3 skyrelį).

A) 900 °C medžio dalelė**B) 900 °C medžio granulė
Didinimas 10 kartų****C) 900 °C šiaudų granulė****Didinimas 100 kartų**

3.20 pav. Optiškai 10 ir 100 kartų padidinto pirolizuotų 900 °C temperatūroje medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės paviršiaus nuotraukos

Atsižvelgiant į gautus biomasės terminių deformacijų tyrimų ir paviršiaus analizės rezultatus, granuliuotos biomasės išsiplėtimas vyksta dėl mažo gaunamos šilumos kiekio, kurį lemia lėtas granulės perkaitimas, bei sukelia nevienodą lakiųjų medžiagų išsiskyrimą iš granulės, vykstant hemiceliuliozės, celiuliozės ar lignino skaidymui. Esant žemai kaitinimo temperatūrai (iki 400 °C), granulei tolydžiai kaistant, jos centre vyksta tik drėgmės pašalinimas ir nedidelis hemiceliuliozės bei celiuliozės skaidymas. Šio proceso metu vandens garo ir lakiųjų medžiagų junginių dalinis slėgis dalelės viduje nėra didelis, todėl vandens garai ir lakiosios medžiagos spėja pasišalinti neardydamos paviršiaus. Esant aukštesnei (400 °C) kaitinimo temperatūrai, dėl didesnio gaunamos šilumos kiekio, granulės viduje intensyviau išsiskiria lakiosios medžiagos. Susiformavę vandens garai bei lakiosios medžiagos nespėja išgaruoti dėl paviršinės dervų kondensacijos, kurios metu mažėja granulės porėtumas, uždaromas „kelias“ lakiųjų medžiagų greitam išsiskyrimui (žr. 3.19 pav. B, C). Tokiu būdu vandens garai ir lakiosios medžiagos netoli paviršiaus sukelia vidinį slėgį, kuris ardo dalelės struktūrą, ją išplėsdamas apie 1 % pradinio skersmens ir atlaisvindamas „kelia“ dujoms pasišalinti. Susiformavus dujų išsiskyrimo „keliai“, granulės pradeda trauktis. Aukštesnėje nei 650 °C kaitinimo temperatūroje pastebimas granulės išsiplėtimo slopimas dėl greitesnio granuliuotų perkaitimo ir intensyvesnių termocheminių procesų. Išsiplėtimo reiškinys jau nebestebimas, kai kaitinimo temperatūra yra aukštesnė nei 850 °C. Dalelė greitai įkaista, paviršiuje išsiskyrusios medžiagos suskaidomos dėl aukštos temperatūros ir taip „atsiveria kelias“ tiesioginiam lakiųjų medžiagų išsiskyrimui (3.20 pav. B, C).

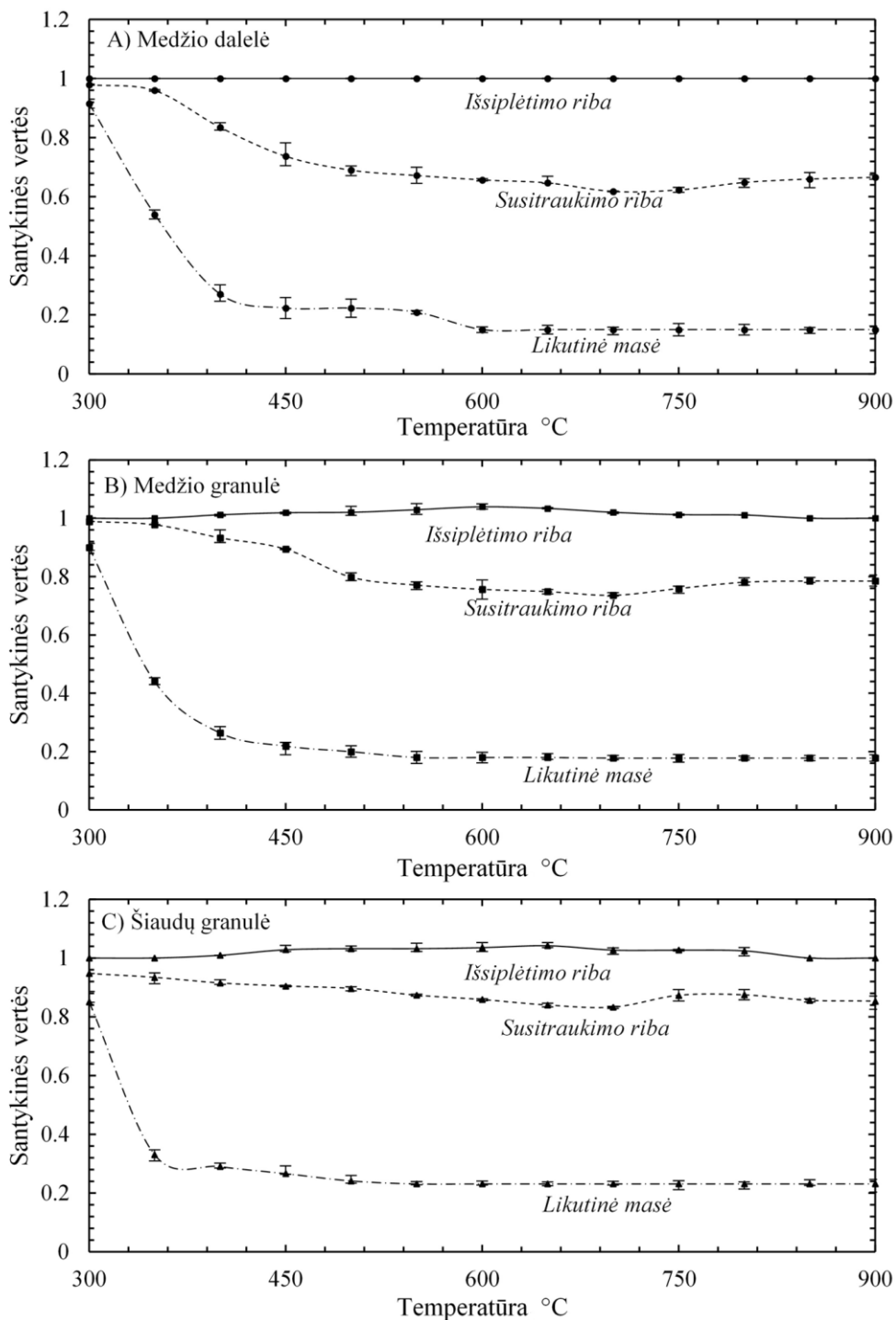
3.4. Biomasės terminių deformacijų dėsningumai

Medžio dalelės ir medžio bei šiaudų granuliuotų terminių deformacijų ir likutinės masės priklausomumai nuo pirolizės temperatūros pavaizduoti grafiškai 3.21 paveiksle (išmatuotos vertės pateiktos 5 priede).

Medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės skersmuo traukiasi išsiskiriant lakiosioms medžiagoms, didėjant pirolizės temperatūrai nuo 300 iki 900 °C. Tačiau nustatyta, kad pirolizės pradžioje medžio ir šiaudų granulės pradeda plėstis ir, tik stabilizavus išsiplėtimui, pradeda trauktis.

Pagal bandinių likutinės masės pokytį (žr. 3.21 pav.) matyti, kad medžio dalelės galutinis skersmuo tiesiškai priklauso nuo lakiųjų medžiagų išsiskyrimo, didėjant temperatūrai nuo 300 iki 700 °C. Tačiau šis priklausomumas neatsispindi granuliuotos biomasės skersmens ir masės pokyčių kreivėse (žr. 3.21 pav. B, C), tikėtina, dėl granuliuotų išsiplėtimo. Ištirta, kad granuliuota biomasė (medžio granulės, šiaudų granulės) pradeda plėstis pirolizės pradžioje 400 °C temperatūroje, vykstant bandinių dehidratacijos procesui. Žemoje temperatūroje (400 °C) granulės išsiplėčia iki 1 % pradinio skersmens ir intensyvěja didėjant pirolizės temperatūrai iki 600–650 °C (žr. 3.21 pav.). Didžiausia skersmens išsiplėtimo vertė priklauso nuo biomasės tipo. Iš atliktų tyrimų nustatyta, kad medžio granulės didžiausias išsiplėtimas siekia iki 3,9 % pradinio skersmens 600 °C pirolizės temperatūroje, o šiaudų granulės išsiplėtimas iki 4,2 % pradinio skersmens – 650 °C temperatūroje. Viršijus šias temperatūras, granuliuotos biomasės išsiplėtimas pradeda mažėti, ir nuo 850 °C temperatūros išsiplėtimo reiškinys išnyksta (žr. 3.21 pav.). Atlikus biomasės terminės deformacijos tyrimus, medžio dalelės išsiplėtimas nebuvo nustatytas (žr. 3.21 pav.).

Ištyrus bandinių terminių deformacijų duomenis nustatyta, kad didėjant pirolizės temperatūrai nuo 300 iki 700 °C išsiskiriant lakiosioms medžiagoms, biomasės bandinių skersmens pokytis tarp pradinio ir likutinio dydžio didėja, t. y. skersmuo mažėja. Medžio dalelės skersmuo sumažėja nuo 2 iki 38,2 % pradinio skersmens, netekus nuo 8,9 iki 85 % pradinės masės, medžio granulės skersmuo sumažėja nuo 1,1 iki 26,4 % pradinio skersmens, netekus nuo 10 iki 82,2 % pradinės masės, ir šiaudų granulės skersmuo sumažėja nuo 5,3 iki 16,7 % pradinio skersmens, netekus nuo 15 iki 67 % pradinės masės (žr. 3.21 pav.). Aukštesnėje nei 700 °C pirolizės temperatūroje biomasės bandinių skersmens pokytis pradeda mažėti didėjant temperatūrai, t. y. biomasės bandiniai susitraukia mažiau nei 700 °C temperatūroje, nors masės pokytis išlieka nepakitęs (žr. 3.21 pav.). Didėjant pirolizės temperatūrai nuo 700 iki 900 °C, medžio dalelės skersmens pokytis sumažėja nuo 38,2 iki 33,4 % pradinio skersmens, medžio granuliuotų skersmens pokytis sumažėja nuo 26,4 iki 21,5 % pradinio skersmens, šiaudų granulės skersmens pokytis sumažėja nuo 16,7 iki 14,7 % pradinio skersmens (žr. 3.21 pav.). Gautos medžio dalelės galutinės susitraukimo vertės artimos kitų autorių nustatytoms susitraukimo vertėms (Byrne ir Nagle, 1997b; Davidsson ir Pettersson, 2002; Huang et al., 2014). Autoriai (Byrne ir Nagle, 1997b; Davidsson ir Peterson, 2001) nustatė, kad medžio dalelės susitraukia mažiau aukštesnėje nei 600 °C temperatūroje, tačiau Byrne ir Nagle (1997b) šį efektą nustatė didėjant temperatūrai nuo 1500 iki 2500 °C karbonizacijos proceso metu. Davidsson



3.21 pav. Eksperimentiškai nustatyti medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės didžiausias išsiplėtimas, susitraukimas ir likutinė masė, didėjant pirolizės temperatūrai

ir Pettersson (2002) nustatė, kad viršijus 600 °C pirolizės temperatūrą, medžio dalelės skersmens pokytis sumažėja iki 5 %. Šį efektą sukelia aukšta temperatūra veikdama susiformavusios anglies staigų perkaitimą ir lakiųjų medžiagų išsiskyrimą. Išsiskirdamos lakiosios medžiagos pažeidžia susiformavusios anglies struktūrą ir išplečia bandinį (Cetin et al., 2004). Atsižvelgiant į biomasės bandinių likutinės masės kreivę (žr. 3.21 pav.) nustatyta, kad susiformavusiai angliai plečiantis biomasės bandinių skersmens pokytis mažėja, mažėja ir bandinių tankis, nes išsiskyrusių lakiųjų medžiagų kiekis nekinta, didėjant pirolizės temperatūrai nuo 700 iki 900 °C.

Naudojant išmatuotus biomasės terminių deformacijų duomenis sudarytos lygtys, nusakančios biomasės bandinių terminių deformacijų dėsningumus. Kadangi biomasės terminių deformacijų eiga priklauso nuo kaitinimo temperatūros ir gali būti suskirstyta į tris etapus (išsiplėtimas, susitraukimas ir likutinės anglies išsiplėtimas), tai vykstantys reiškiniai aprašyti trimis funkcinėmis priklausomybėmis.

Pirmoji funkcija įvertina granuliuotos biomasės išsiplėtimą, kylant temperatūrai. Formulei sudaryti iškeliama prielaida, kad granuliuotos biomasės išsiplėtimas priklauso nuo dviejų konkurencinių procesų:

1) Proceso, kurio metu granulės viduje lakiosios medžiagos išplečia granulės skersmenį dėl komplikuošto išsiskyrimo. Proceso intensyvumą galima pirmu priartėjimu aprašyti logistine funkcija:

$$f_{D1}(T_P) = D_0 - \frac{(D_{D1} - D_0)}{(1 + \exp(-c_{D1} \cdot (T_P - T_{D1})))}; \quad (14)$$

čia D_0 – pradinis biomasės dalelės dydis sant. vnt.; D_{D1} – teorinė biomasės dalelės didžiausio išsiplėtimo vertė sant. vnt.; C_{D1} – koeficientas, nusakantis išsiplėtimo intensyvumą, atsižvelgiant į biomasės rūšį; T_P – pirolizės temperatūra °C; T_{D1} – granulių išsiplėtimo įsotinimo temperatūra °C.

2) Proceso, kurio metu mažėja vidinis slėgis, išplečiantis granules, mažėja skersmens išsiplėtimas dėl susikondensavusių dervų skilimo ant granulių paviršiaus ir „atlaisvinto kelio“ lakiųjų medžiagų išsiskyrimui aukštoje temperatūroje. Šio proceso intensyvumas aprašomas atvirkštine funkcija:

$$f_{D2}(T_P) = D_0 - \frac{(D_0 - D_{D2})}{(1 + \exp(-c_{D2} \cdot (T_P - T_{D2})))}; \quad (15)$$

čia D_{D2} – teorinė biomasės dalelės didžiausio išsiplėtimo vertė veikiamą susitraukimo sant. vnt.; C_{D2} – koeficientas, nusakantis išsiplėtimo mažėjimo intensyvumą, atsižvelgiant į biomasės rūšį; T_{D2} – granulių išsiplėtimo slopimo pradžios temperatūra °C.

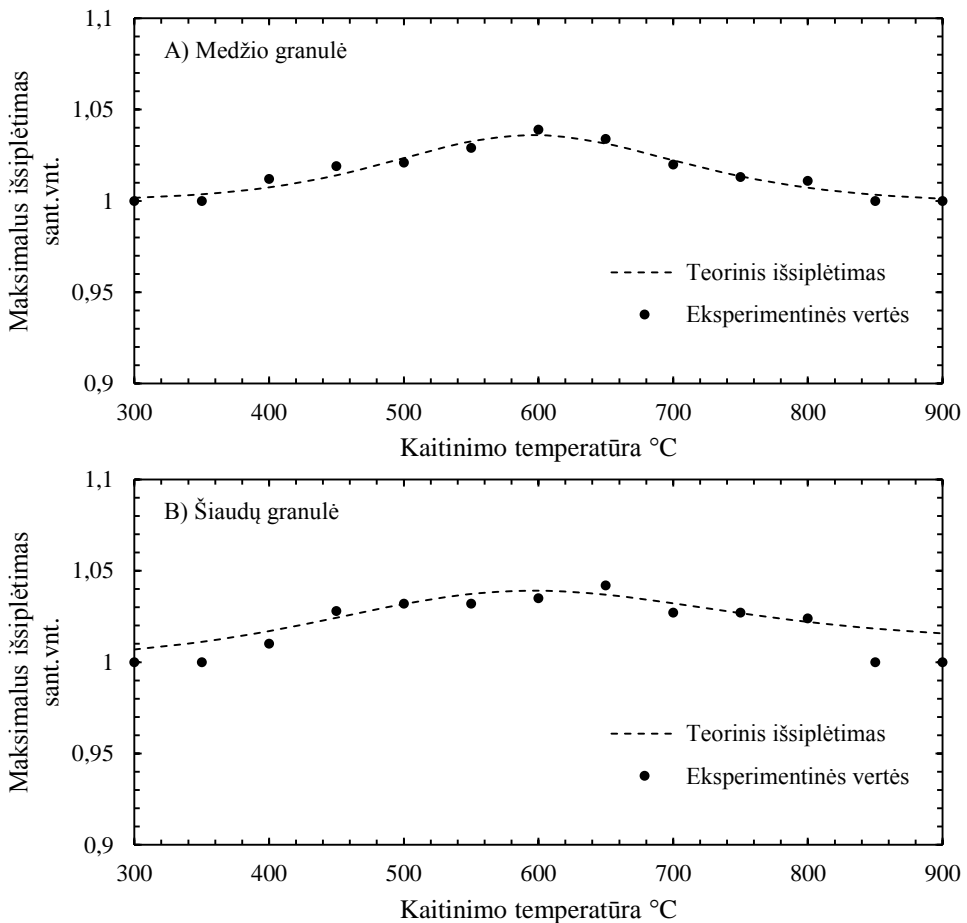
Kadangi šie du procesai tarpusavyje konkuruoja, biomasės granulių išsiplėtimo didžiausia riba, didėjant kaitinimo temperatūrai nuo 300 iki 900 °C, nusakoma (14) ir (15) funkcijų aritmetiniu vidurkiu:

$$f_D(T_P) = \frac{1}{2} \cdot (f_{D1}(T_P) + f_{D2}(T_P)). \quad (16)$$

3.1 lentelė. Granuliuotos biomasės išsiplėtimo įvertinimo parametrai

Parametras	Medžio granulė	Šiaudų granulė
D_0 sant. vnt.	1	1
D_{D1} sant. vnt.	1,651	1,797
C_{D1}	0,01357	0,01
T_{D1} °C	600	600
D_{D2} sant. vnt.	1,648	1,4014
C_{D2}	0,01417	0,01051
T_{D2} °C	567,502	533,501

Teorinės ir eksperimentinės medžio granulės ir šiaudų granulės išsiplėtimo vertės, didėjant pirolizės temperatūrai, pateiktos grafiškai (žr. 3.22 pav.).



3.22 pav. Eksperimentiškai nustatytos ir teoriškai apskaičiuotos medžio granulės ir šiaudų granulės išsiplėtimo vertės, didėjant pirolizės temperatūrai nuo 300 iki 900 °C

Padaryta prielaida, kad kiekvienu laiko momentu biomasės susitraukimo eiga priklauso nuo einamojo skersmens, kol pasiekia galutinį mažiausią galimą skersmenį. Todėl susitraukimo galutinis skersmuo gali būti aprašomas taip:

$$f_{M1}(T_P) = D_0 - (D_0 - D_{M1}) / \left(1 + \exp(-c_{M1} \cdot (T_P - T_{M1})) \right); \quad (17)$$

čia $f_{M1}(T_P)$ – funkcija, nusakanti biomasės galutinį susitraukimą 300–700 °C pirolizės temperatūroje sant. vnt.; D_{M1} – galutinis biomasės skersmuo, neįskaitant likutinės anglies išsiplėtimo, priklauso nuo biomasės rūšies sant. vnt.; C_{M1} – koeficientas, nusakantis susitraukimo intensyvumą, atsižvelgiant į biomasės rūšį; T_{M1} – pirolizės temperatūra, kuriai esant pasiekiamas mažiausias galimas skersmuo, °C.

Antroji prielaida: jei pirolizės temperatūra yra aukštesnė nei 700 °C, tai biomasės traukimosi pabaigoje likutinė anglis pradeda plėstis, o jos plėtimosi intensyvumas kiekvienu laiko momentu priklauso nuo likutinės anglies einamojo dydžio. Kuo aukštesnė temperatūra, tuo anglis labiau plečiasi, todėl galutinis dalelės skersmuo gaunasi didesnis. Galutinis dalelės skersmuo yra didesnis, esant aukštesnei pirolizės temperatūrai. Tokiu atveju biomasės galutinio skersmens priklausomumas nuo pirolizės temperatūros, aukštesnės nei 700 °C, įskaitant likutinės anglies įtaką, yra:

$$f_{M2}(T_P) = D_{M1} + (D_{M1} - D_{M2}) / (1 + \exp(-c_{M2} \cdot (T_P - T_{M2}))); \quad (18)$$

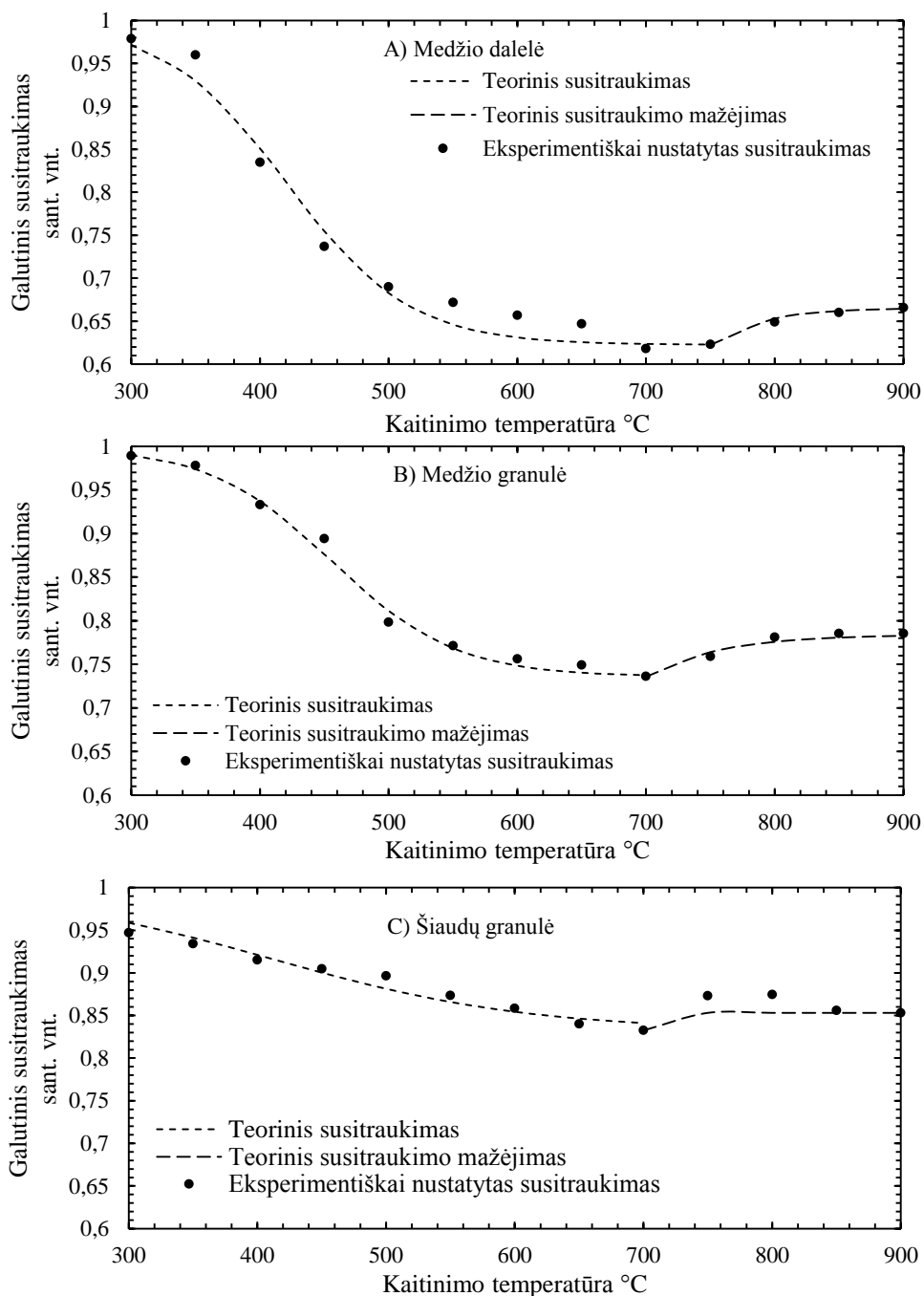
čia $f_{M2}(T_P)$ – funkcija, nusakanti biomasės galutinį susitraukimo skersmenį esant pirolizės temperatūrai aukštesnei nei 700 °C, sant. vnt.; D_{M2} – didžiausias galimas likutinės anglies išsiplėtimo skersmuo 900 °C temperatūroje sant. vnt.; C_{M2} – koeficientas, nusakantis susitraukimo mažėjimo intensyvumą, atsižvelgiant į biomasės rūšį; T_{M2} – temperatūra, kurioje prasideda anglies išsiplėtimas ir priklauso nuo biomasės rūšies, °C.

Parametrai, reikalingi įvertinti medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės terminių deformacijų dėsningumą pagal (17), (18) formules, pateikti 3.1 lentelėje.

3.2 lentelė. Biomasės bandinių terminių deformacijų įvertinimo parametrai

Parametras	Medžio dalelė	Medžio granulė	Šiaudų granulė
D_0 sant. vnt.	1	1	1
D_{M1} sant. vnt.	0,6225	0,73575	0,83233
C_{M1}	0,02087	0,02079	0,01
T_{M1} °C	420,452	456,024	411,669
D_{M2} sant. vnt.	0,66567	0,73575	0,853
C_{M2}	0,02443	0,0174	10,1406
T_{M2} °C	750	700	700

Medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės eksperimentiškai nustatytos ir teoriškai apskaičiuotos galutinės skersmens susitraukimo vertės, didėjant temperatūrai nuo 300 iki 900 °C, pateiktos grafiškai (3.23 pav.).



3.23 pav. Eksperimentiškai nustatytos ir teoriškai apskaičiuotos medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės susitraukimo vertės, didėjant pirolizės temperatūrai nuo 300 iki 900 °C

IŠVADOS

Atlikus biomasės bandinių (medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės) terminės deformacijos tyrimus pirolizės metu 300–900 °C temperatūroje, gautus pagrindinius rezultatus galima apibendrinti šiomis išvadomis:

1. Nustatyta, kad biomasės granulės, kitaip nei medžio dalelės, pirolizės pradžioje plečiasi. Granuliuota biomasė pradeda plėstis 400 °C kaitinimo temperatūroje vykstant dehidratacijos procesui ir skersmuo padidėja apie 1 % pradinio skersmens. Kylant temperatūrai, pirolizės pradžioje granulių išsiplėtimas intensyvėja ir didžiausias medžio granulės išsiplėtimas, siekiantis 3,9 % pradinio skersmens, nustatytas 600 °C temperatūroje, o didžiausias šiaudų granulės išsiplėtimas (4,2 % pradinio skersmens) – 650 °C temperatūroje. Esant aukštesnėms temperatūroms nei 650 °C granulių išsiplėtimas slopsta ir nuo 850 °C temperatūros išsiplėtimo reiškinys išnyksta.
2. Ištirta, kad pirolizės pradžioje granuliuota biomasė išsiplėčia dėl apsunkinto vandens garų ir lakiųjų medžiagų išsiskyrimo:
 - ✓ Žemoje temperatūroje (nuo 400 iki 600–650 °C) granulės paviršiuje kondensuojasi išsiskyrusios dervos, kurios apsunkina vandens garų ir lakiųjų medžiagų išsiskyrimą, dėl to lakiosios medžiagos sukelia vidinį slėgį, kuris išplečia granulę.
 - ✓ Kylant kaitinimo temperatūrai per 600 °C, dėl spartesnio išsiskyrusių ir susikondensavusių dervų skaidymo, vandens garai ir lakiosios medžiagos lengviau išsiskiria iš granuliotos biomasės, todėl lakiųjų medžiagų sukiamas slėgis granulės viduje mažėja ir išsiplėtimo reiškinys slopsta.
 - ✓ Aukštesnėje nei 850 °C temperatūroje granuliuota biomasė nebesiplečia dėl intensyvių termocheminių procesų, kurių metu vandens garai ir lakiosios medžiagos išsiskiria nesukeldamos vidinio slėgio granulių viduje.
3. Nustatyta, kad išsiplėtusios biomasės granulės traukiasi prasidėjus hemiceliuliozės skilimui, t. y. intensyvėjant lakiųjų medžiagų išsiskyrimui. Medžio dalelės susitraukimas, kitaip nei biomasės granulių, prasideda dehidratacijos proceso metu.
 - ✓ Kylant kaitinimo temperatūrai nuo 300 iki 700 °C, medžio dalelė susitraukia nuo 2,1 iki 38,2 % pradinio skersmens, medžio granulės ir šiaudų granulės susitraukia atitinkamai nuo 1,1 iki 26,4 % pradinio skersmens ir nuo 5,3 iki 16,7 % pradinio skersmens. Kylant kaitinimo temperatūrai nuo 700 iki 900 °C, biomasės bandiniai susitraukia mažiau nei 700 °C temperatūroje, t. y. skersmens pokytis tarp pradinio ir likutinio dydžio mažėja. Skersmens pokytis sumažėja: medžio dalelės – nuo 38,2 iki 34 % pradinio skersmens, medžio granulės – nuo 26,4 iki 21,5 % pradinio skersmens ir šiaudų granulės – nuo 16,7 iki 14,7 % pradinio skersmens.
 - ✓ Iškelta prielaida, kad biomasės bandiniai susitraukia mažiau, t. y. skersmens pokyčio mažėjimas, aukštoje temperatūroje dėl susiformavusios anglies

išsiplėtimo. Šį efektą sukelia aukšta temperatūra veikdama susiformavusios anglies staigų perkaitimą ir lakiųjų medžiagų išsiskyrimą. Išsiskirdamos lakiosios medžiagos pažeidžia susiformavusios anglies struktūrą ir išplečia bandinį. Be to, nustatyta, kad susiformavusiai angliai plečiantis mažėja ir bandinių tankis, nes išsiskyrusių lakiųjų medžiagų kiekis nekinta, didėjant pirolizės temperatūrai nuo 700 iki 900 °C.

LITERATŪRA

1. ANCA-COUCÉ, Andrés. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 53, 41–79.
2. BASU, Prabir. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*. Academic press, 2013.
3. BEALL, Francis C., et al. Thermal degradation of wood components: a review of the literature. *Research Papers. United States Forest Products Laboratory*, 1970, FPL 130.
4. BEHRENDT, Frank, et al. Direct liquefaction of biomass. *Chemical engineering & technology*, 2008, 31(5), 667–677.
5. BOERJAN, Wout; RALPH, John; BAUCHER, Marie. Lignin biosynthesis. *Annual review of plant biology*, 2003, 54(1), 519–546.
6. BRANCA, Carmen, et al. Products and kinetics of glucomannan pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(14), 5030–5039.
7. BREBU, Mihai; VASILE, Cornelia. Thermal degradation of lignin—a review. *Cellulose Chemistry & Technology*, 2010, 44(9), 353.
8. BULUSHEV, Dmitri A.; ROSS, Julian R. H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: a review. *Catalysis Today*, 2011, 171(1), 1–13.
9. BURHENNE, Luisa, et al. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 101, 177–184.
10. BYRNE, Christopher E.; NAGLE, Dennis C. Carbonization of wood for advanced materials applications. *Carbon*, 1997a, 35(2), 259–266.
11. BYRNE, Christopher E.; NAGLE, Dennis C. Carbonized wood monoliths—characterization. *Carbon*, 1997b, 35(2), 267–273.
12. CETIN, Emre, et al. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel*, 2004, 83(16), 2139–2150.
13. CHIRONE, Riccardo, et al. Fluidized bed combustion of pelletized biomass and waste-derived fuels. *Combustion and Flame*, 2008, 155(1), 21–36.
14. COLLARD, François-Xavier; BLIN, Joël. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 38, 594–608.
15. COUTO, Nuno, et al. Influence of the biomass gasification processes on the final composition of syngas. *Energy Procedia*, 2013, 36, 596–606.
16. DAVIDSSON, Kent O.; PETTERSSON, Jan B. C. Birch wood particle shrinkage during rapid pyrolysis. *Fuel*, 2002, 81(3), 263–270.
17. DEMIRBAS, Ayhan. Liquefaction of biomass using glycerol. *Energy Sources, Part A*, 2008, 30(12), 1120–1126.
18. DOMANSKÝ, Radislav; RENDOŠ, František. Zum Studium der Pyrolyse des Holzes und seiner Komponenten. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 1962, 20(12), 473–476.
19. DUTTA, Saikat, et al. Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2(10), 2025–2036.

-
20. FARAVELLI, Tiziano, et al. Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of lignins. *Biomass and Bioenergy*, 2010, 34(3), 290–301.
 21. GRØNLI, Morten Gunnar. *A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass*. Doctoral Thesis, 1996. Prieiga per internetą: https://brage.bibsys.no/xmlui/bitstream/handle/11250/228108/321540_FULLTEXT01.pdf?sequence=1&isAllowed=y
 22. GRØNLI, Morten G.; MELAAEN, Morten C. Mathematical model for wood pyrolysis comparison of experimental measurements with model predictions. *Energy & Fuels*, 2000, 14(4), 791–800.
 23. HAGGE, Mathew J.; BRYDEN, Kenneth M. Modeling the impact of shrinkage on the pyrolysis of dry biomass. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57(14), 2811–2823.
 24. HARRINGTON, Jonathan J. *Hierarchical modelling of softwood hygro-elastic properties*. Doctoral Thesis, 2002. Prieiga per internetą: http://ir.canterbury.ac.nz/bitstream/handle/10092/8061/harrington_thesis.pdf?sequence=1
 25. HASELI, Yousef; VAN OIJEN, Jaroen. A.; DE GOEY, Philip H. Modeling biomass particle pyrolysis with temperature-dependent heat of reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 90(2), 140–154.
 26. HASTAOGLU, Mehmet. A.; BERRUTI, Franco. A gas-solid reaction model for flash wood pyrolysis. *Fuel*, 1989, 68(11), 1408–1415.
 27. HIGMAN, Christopher; VAN DER BURGT, Maarten. *Gasification*. Gulf professional publishing, 2011.
 28. HOOGWIJK, Monique, et al. Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy. *Biomass and bioenergy*, 2003, 25(2), 119–133.
 29. HOSOYA, Takashi; KAWAMOTO, Haruo; SAKA, Shiro. Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2007, 80(1), 118–125.
 30. HUANG, Qun X., et al. Modeling and experimental studies of the effects of volume shrinkage on the pyrolysis of waste wood sphere. *Energy & Fuels*, 2014, 28(10), 6398–6406.
 31. JOHN, Maya Jacob; THOMAS, Sabu. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate polymers*, 2008, 71(3), 343–364.
 32. KADZIAUSKAS, Jurgis. *Biochemijos pagrindai*. Vilniaus universiteto leidykla, 2008.
 33. KAN, Tao; STREZOV, Vladimir; EVANS, Tim J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 57, 1126–1140.
 34. KHELFA, Anissa; BENSAKHRIA, Ammar; WEBER, Jean V. Investigations into the pyrolytic behaviour of birch wood and its main components: primary degradation mechanisms, additivity and metallic salt effects. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 101, 111–121.
 35. KOPPEJAN, Jaap; VAN LOO, Sjaak (ed.). *The handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. Routledge, 2012.
 36. KULASINSKI, Karol. *Physical and Mechanical Aspects of Moisture Adsorption in Wood Biopolymers Investigated with Atomistic Simulations*. Diss., Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich, Nr. 23046, 2015.

-
37. KUMAR, Renu R.; KOLAR, Ajit Kumar; LECKNER, Bo. Shrinkage characteristics of Casuarina wood during devolatilization in a fluidized bed combustor. *Biomass and Bioenergy*, 2006, 30(2), 153–165.
 38. LAINE, Christiane. *Structures of Hemicelluloses and Pectins in Wood and Pulp*. Helsinki University of Technology, 2005.
 39. LANGAN, Paul, et al. Common processes drive the thermochemical pretreatment of lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*, 2014, 16(1), 63–68.
 40. LAPIERRE, Catherine; POLLET, Brigitte; ROLANDO, Christian. New insights into the molecular architecture of hardwood lignins by chemical degradative methods. *Research on chemical intermediates*, 1995, 213(5), 397.
 41. LARFELDT, Jenny; LECKNER, Bo; MELAAEN, M. Chr. Modelling and measurements of the pyrolysis of large wood particles. *Fuel*, 2000, 79(13), 1637–1643.
 42. LIU, Qian, et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 82(1), 170–177.
 43. LU, Hong, et al. Comprehensive study of biomass particle combustion. *Energy & Fuels*, 2008, 22(4), 2826–2839.
 44. LYND, Lee R., et al. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. *Microbiology and molecular biology reviews*, 2002, 66(3), 506–577.
 45. MANN, David G. J., et al. Rapid assessment of lignin content and structure in switchgrass (*Panicum virgatum* L.) grown under different environmental conditions. *BioEnergy Research*, 2009, 2(4), 246–256.
 46. MARIANO, Marcos; EL KISSI, Nadia; DUFRESNE, Alain. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: review of some properties and challenges. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2014, 52(12), 791–806.
 47. MARYANDYSHEV, Pavel, et al. Investigation of thermal degradation of different wood-based biofuels of the northwest region of the Russian Federation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 122(2), 963–973.
 48. MCKENDRY, Peter. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource technology*, 2002a, 83(1), 37–46.
 49. MCKENDRY, Peter. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource technology*, 2002b, 83(1), 47–54.
 50. MCKENDRY, Peter. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. *Bioresource technology*, 2002c, 83(1), 55–63.
 51. MERMOUD, Floriane, et al. Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles. *Fuel*, 2006, 85(10), 1473–1482.
 52. MOHAN, Dinesh; PITTMAN, Charles U.; STEELE, Philip H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, 2006, 20(3), 848–889.
 53. NEUTELINGS, Godfrey. Lignin variability in plant cell walls: contribution of new models. *Plant Science*, 2011, 181(4), 379–386.
 54. OASMAA, Anja, et al. Fast pyrolysis of forestry residue. 1. Effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids. *Energy & Fuels*, 2003, 17(1), 1–12.
 55. OBST, John R. Guaiacyl and syringyl lignin composition in hardwood cell components. *Holzforchung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 1982, 36(3), 143–152.
-

-
56. ORFAO, José J. M.; ANTUNES, Filipa J. A.; FIGUEIREDO, José L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model. *Fuel*, 1999, 78(3), 349–358.
 57. PARK, Won Chan; ATREYA, Arvind; BAUM, Howard R. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis. *Combustion and Flame*, 2010, 157(3), 481–494.
 58. PATTANOTAI, Teeranai; WATANABE, Hirotatsu; OKAZAKI, Ken. Gasification characteristic of large wood chars with anisotropic structure. *Fuel*, 2014, 117(A), 331–339.
 59. PENG, Feng, et al. Separation and characterization of acetyl and non-acetyl hemicelluloses of *Arundo donax* by ammonium sulfate precipitation. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2012, 60(16), 4039–4047.
 60. PENG, Yunyun; WU, Shubin. The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010, 88(2), 134–139.
 61. PLOMION, Christophe; LEPROVOST, Grégoire; STOKES, Alexia. Wood formation in trees. *Plant physiology*, 2001, 127(4), 1513–1523.
 62. POLETTO, Matheus, et al. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. *Bioresource Technology*, 2012, 109, 148–153.
 63. RAMIAH, Mahesh V.; GORING, David A. I. Some dilatometric measurements of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose and lignin. *Cellulose Chemistry and Technology*, 1967, 1(3), 277–285.
 64. RAVEENDRAN, Karupiah; GANESH, Anuradda; KHILAR, Kartic C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, 1996, 75(8), 987–998.
 65. REEB, James Edmund, *Wood and Moisture Relationships*. Oregon State University Extension Service, 1995.
 66. ROWELL, Roger M. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. CRC press, 2012.
 67. RUIZ, Jesús A., et al. Biomass gasification for electricity generation: review of current technology barriers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 18, 174–183.
 68. RYU, Changkook, et al. Effect of fuel properties on biomass combustion: part I. Experiments—fuel type, equivalence ratio and particle size. *Fuel*, 2006, 85(7), 1039–1046.
 69. SARATH, Gautam, et al. Internode structure and cell wall composition in maturing tillers of switchgrass (*Panicum virgatum*. L). *Bioresource technology*, 2007, 98(16), 2985–2992.
 70. SCHROEDER, Herbert A. Shrinking and swelling differences between hardwoods and softwoods. *Wood and Fiber Science*, 2007, 4(1), 20–25.
 71. SERGEEVA, Varvara. N.; VAIVADS, Andris. Thermographic study of the pyrolysis of wood and its constituents. *Latvijas PSR Zinat, Akad. Vetis*, 1954, 86(9), 103–108.
 72. SHAFIZADEH, Fred. Introduction to pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1982, 3(4), 283–305.
 73. SHARMA, Rajeev Kamal, et al. Shrinkage Characteristics of Pine Leaves in Fluidized Bed Combustor. *Journal of Basic and Applied Engineering Research*, 2015, 2(16), 1326–1329.

-
74. SIMONEIT, Bernd R. T., et al. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(2), 173–182.
 75. SOKHANSANJ, Shahab, et al. Biomass densification-cubing operations and costs for corn stover. *Applied engineering in agriculture*, 2004, 20(4), 495–502.
 76. SREEKANTH, Manavalla, et al. Stresses in a cylindrical wood particle undergoing devolatilization in a hot bubbling fluidized bed. *Energy & Fuels*, 2008, 22(3), 1549–1559.
 77. STEFANIDIS, Stylianos D., et al. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 105, 143–150.
 78. STELTE, Wolfgang, et al. Fuel pellets from biomass: The importance of the pelletizing pressure and its dependency on the processing conditions. *Fuel*, 2011, 90(11), 3285–3290.
 79. STENIUS, Per. *Book 3: Forest Products Chemistry*. Papermaking Science and Technology, Book A, 2000.
 80. TOOR, Saqib Sohail; ROSENDAHL, Lasse; RUDOLF, Andreas. Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies. *Energy*, 2011, 36(5), 2328–2342.
 81. TUNC, M. Sefik; VAN HEININGEN, Adriaan RP. Hemicellulose extraction of mixed southern hardwood with water at 150 C: Effect of time. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(18), 7031–7037.
 82. VAN DER MEIJDEN, Christiaan M.; VERINGA, Hubert J.; RABOU, Luc PLM. The production of synthetic natural gas (SNG): A comparison of three wood gasification systems for energy balance and overall efficiency. *Biomass and bioenergy*, 2010, 34(3), 302–311.
 83. VOGEL, Kenneth P., et al. Evaluation of a filter bag system for NDF, ADF, and IVDMD forage analysis. *Crop Science*, 1999, 39(1), 276–279.
 84. VREUGDENHIL, Berend J.; ZWART, Robin; NEEFT, Johannes Petrus Adrianus. *Tar formation in pyrolysis and gasification*. 2009. Prieiga per internetą: <ftp://130.112.2.101/pub/www/library/report/2008/e08087.pdf>
 85. WANG, Gang, et al. TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas. *Fuel*, 2008, 87(4), 552–558.
 86. WANG, Shurong, et al. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 91(1), 183–18
 87. WILLFÖR, Stefan, et al. Lignans and lipophilic extractives in Norway spruce knots and stemwood. *Holzforschung*, 2003, 57(1), 27–36.
 88. WORASUWANNARAK, Nakorn; SONOBE, Taro; TANTHAPANICHAKOON, Wiwut. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 78(2), 265–271.
 89. YANG, Guangyu; JAAKKOLA, Pirjo. Wood chemistry and isolation of extractives from wood. *Literature study for BIOTULI project-Saimaa University of Applied Sciences*, 2011, 10–22.
 90. YANG, Haiping, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 2007, 86(12), 1781–1788.
-

-
91. YANG, Haiping, et al. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. *Energy & Fuels*, 2006, 20(1), 388–393.
 92. ZAKZESKI, Joseph, et al. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemical reviews*, 2010, 110(6), 3552–3599.
 93. ZELINKA, Samuel L., et al. Moisture storage and transport properties of preservative treated and untreated southern pine wood. *Wood Material Science & Engineering*, 2016, 11(4), 228–238.
 94. ZHOU, Chunguang, et al. A study of the pyrolysis behaviors of pelletized recovered municipal solid waste fuels. *Applied energy*, 2013, 107, 173–182.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Straipsniai „Thomson Reuters“ duomenų bazėje „Web of Science Core Collection“ referuojamuose žurnaluose

1. PAULAUSKAS R., DŽIUGYS A., STRIŪGAS N. Experimental investigation of wood pellet swelling and shrinking during pyrolysis. *Fuel*. ISSN 0016-2361. 2015. Vol. 142, p. 145–151.

Straipsniai mokslo leidiniuose, registruotuose tarptautinėse mokslinės informacijos duomenų bazėse

1. PAULAUSKAS R., DŽIUGYS A., STRIŪGAS N., GARŠVINSKAITĖ L., MISIULIS E. Experimental and theoretical investigation of wood pellet shrinkage during pyrolysis. *Energetika*. ISSN 0235-7208. 2014. T. 60, Nr. 1, p. 1–11.

Tarptautinių konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbti straipsniai

1. PAULAUSKAS R., DŽIUGYS A., STRIŪGAS N. Numerical models of wood pellet shrinking on pyrolysis. 10th annual international conference of young scientists on energy issues (10 CYSENI anniversary). Kaunas, Lithuania, May 29–31, 2013. Kaunas: LEI, 2013. ISSN 1822-7554, p. 543–547.
2. PAULAUSKAS R., DŽIUGYS A., STRIŪGAS N. Experimental investigation of wood pellet shrinking during pyrolysis. 11th international conference of young scientists on energy issues (CYSENI 2014), Kaunas, Lithuania, May 29–30, 2014. Kaunas: LEI, 2014. ISSN 1822-7554, p. 373–378.
3. PAULAUSKAS R., DŽIUGYS A., STRIŪGAS N. Experimental research on swelling and shrinking of wood and straw pellets during pyrolysis. 12th Annual international conference of young scientists on energy issues (CYSENI 2015), Kaunas, Lithuania, May 27–28, 2015. Kaunas: LEI, 2015. ISSN 1822-7554, p. 98–103.
4. PAULAUSKAS R., DŽIUGYS A., STRIŪGAS N. The cause and mechanism of pelletized biomass swelling upon pyrolysis. 13th Annual international conference of young scientists on energy issues (CYSENI 2016), Kaunas, Lithuania, May 26–27, 2016. Kaunas: LEI, 2016. ISSN 1822-7554, p. 260–265.

Lietuvos konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbti straipsniai

1. PAULAUSKAS R., DŽIUGYS A., STRIŪGAS N. Medžio granulės pokyčių tyrimas pirolizės metu. Šilumos energetika ir technologijos-2014: konferencijos pranešimų medžiaga, Kauno technologijos universitetas, 2014 m. sausio 31. Kaunas: Technologija, 2014. ISSN 2335-2485, p. 31–36.

Pranešimai tarptautinėse konferencijose

1. PAULAUSKAS R., DŽIUGYS A., STRIŪGAS N. Numerical models of wood pellet shrinking on pyrolysis. 10th annual international conference of young scientists on energy issues (10 CYSENI anniversary). Kaunas, Lithuania, May 29–31, 2013. Kaunas: LEI, 2013. ISSN 1822-7554, p. 543–547.
2. PAULAUSKAS R., DŽIUGYS A., STRIŪGAS N. Comparison of experimental measurements and numerical model for wood pellet shrinking during pyrolysis. International Bioenergy conference 2014, Manchester central convention Complex, Manchester, UK 11th–13th March, 2014.
3. PAULAUSKAS R., DŽIUGYS A., STRIŪGAS N. Experimental investigation of wood pellet shrinking during pyrolysis. 11th international conference of young scientists on energy issues (CYSENI 2014), Kaunas, Lithuania, May 29–30, 2014. Kaunas: LEI, 2014. ISSN 1822-7554, p. 373–378.
4. PAULAUSKAS R., DŽIUGYS A., STRIŪGAS N. Experimental research on swelling and shrinking of wood and straw pellets during pyrolysis. 12th Annual international conference of young scientists on energy issues (CYSENI 2015), Kaunas, Lithuania, May 27–28, 2015. Kaunas: LEI, 2015. ISSN 1822-7554, p. 98–103.
5. PAULAUSKAS R., DŽIUGYS A., STRIŪGAS N. The cause and mechanism of pelletized biomass swelling upon pyrolysis. 13th Annual international conference of young scientists on energy issues (CYSENI 2016), Kaunas, Lithuania, May 26–27, 2016. Kaunas: LEI, 2016. ISSN 1822-7554, p. 260–265.

Pranešimai Lietuvos konferencijose

1. PAULAUSKAS R., DŽIUGYS A., STRIŪGAS N. Medžio granulės pokyčių tyrimas pirolizės metu. Šilumos energetika ir technologijos-2014: konferencijos pranešimų medžiaga, Kauno technologijos universitetas, 2014 m. sausio 31. Kaunas: Technologija, 2014. ISSN 2335-2485, p. 31–36.

SL344. 2017-02-22, 10,75 leidyb. apsk. I. Tiražas 12 egz. Užsakymas *.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas

PRIEDAI

Matavimo dydžiai ir jų neapibrėžtys

Dydis <i>X</i> sant. vnt.	Matuojamo dydžio įvertis \bar{x}	Neapibrėžtis $u(\bar{x})$	Aprėpties daugiklis esant $P = 95\%$ tikimybei k	Dydžio santykinė neapibrėžtis $\delta(Y)\%$
Medžio dalelės galutinio susitraukimo vertė 300 °C	0,979	0,0014	12,76	0,15
Medžio dalelės galutinio susitraukimo vertė 400 °C	0,835	0,0079	4,3	0,95
Medžio dalelės galutinio susitraukimo vertė 550 °C	0,672	0,0155	4,3	2,31
Medžio dalelės galutinio susitraukimo vertė 650 °C	0,647	0,0127	4,3	1,96
Medžio dalelės galutinio susitraukimo vertė 900 °C	0,666	0,0043	4,3	0,65
Medžio granulės galutinio susitraukimo vertė 300 °C	0,989	0,00092	4,3	0,093
Medžio granulės galutinio susitraukimo vertė 400 °C	0,933	0,0095	3,18	1,02
Medžio granulės galutinio susitraukimo vertė 550 °C	0,771	0,005	4,3	0,69
Medžio granulės galutinio susitraukimo vertė 650 °C	0,749	0,0043	4,3	0,57
Medžio granulės galutinio susitraukimo vertė 900 °C	0,785	0,0079	3,18	1
Šiaudų granulės galutinio susitraukimo vertė 300 °C	0,947	0,011	4,3	1,16

1 PRIEDAS (tęsinys)

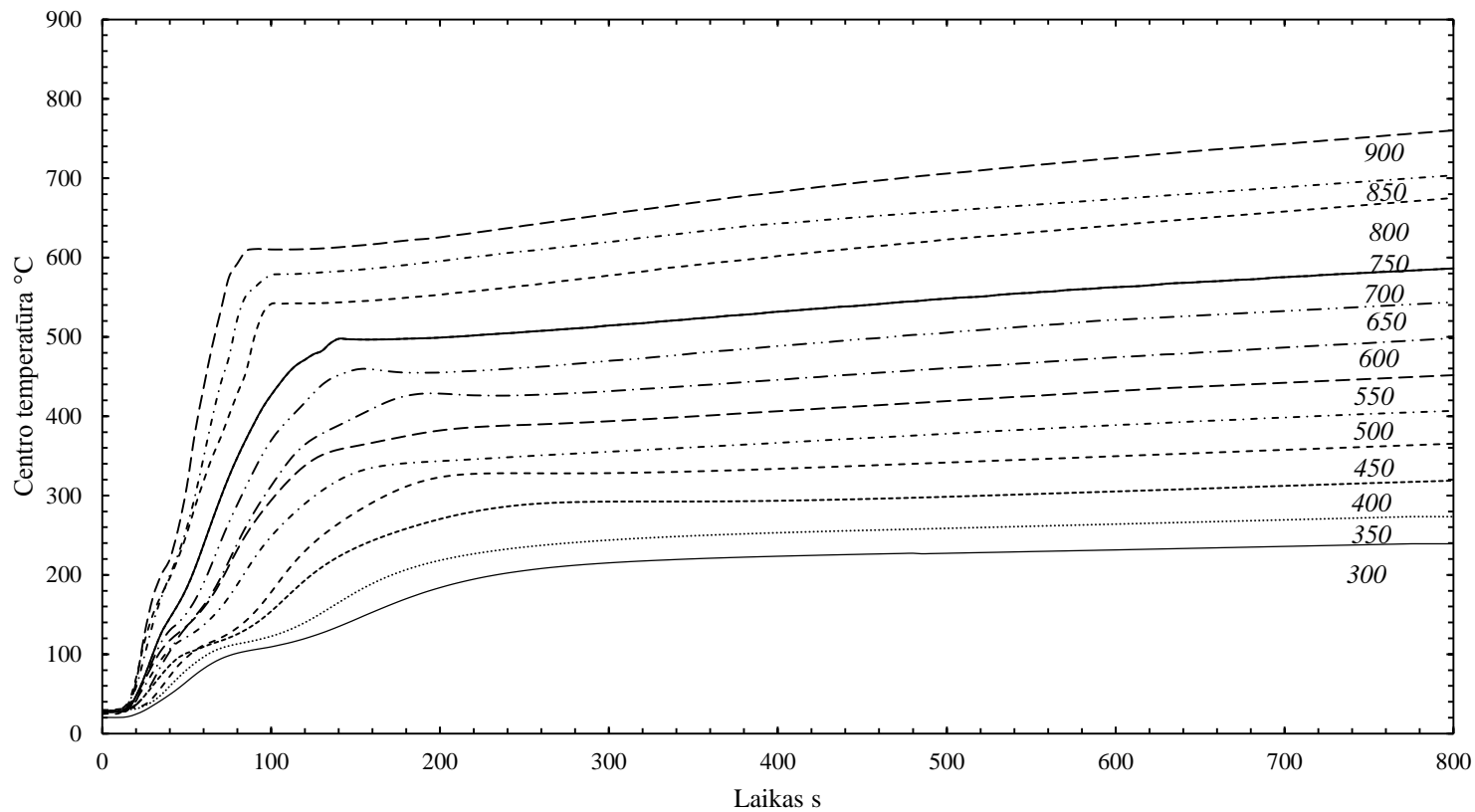
Dydis X sant. vnt.	Matuojamo dydžio įvertis \bar{x}	Neapibrėžtis $u(\bar{x})$	Aprėpties daugiklis esant $P = 95\%$ tikimybei k	Dydžio santykinė neapibrėžtis $\delta(Y)\%$
Šiaudų granulės galutinio susitraukimo vertė 400 °C	0,915	0,002	4,3	0,23
Šiaudų granulės galutinio susitraukimo vertė 550 °C	0,873	0,0017	4,3	0,19
Šiaudų granulės galutinio susitraukimo vertė 650 °C	0,839	0,0038	4,3	0,45
Šiaudų granulės galutinio susitraukimo vertė 900 °C	0,853	0,0056	4,3	0,69
Medžio granulės didžiausio išsiplėtimo vertė 400 °C	1,009	0,0014	3,18	0,13
Medžio granulės didžiausio išsiplėtimo vertė 550 °C	1,029	0,0073	4,3	0,71
Medžio granulės didžiausio išsiplėtimo vertė 650 °C	1,034	0,0016	4,3	0,16
Šiaudų granulės didžiausio išsiplėtimo vertė 400 °C	1,01	0,0027	4,3	0,26
Šiaudų granulės didžiausio išsiplėtimo vertė 550 °C	1,032	0,0084	4,3	0,82
Šiaudų granulės didžiausio išsiplėtimo vertė 650 °C	1,042	0,0052	4,3	0,49
Medžio dalelės likutinė masė 300 °C	0,8	0,0052	3,18	0,82
Medžio dalelės likutinė masė 400 °C	0,27	0,015	4,3	5,75

1 PRIEDAS (tęsinys)

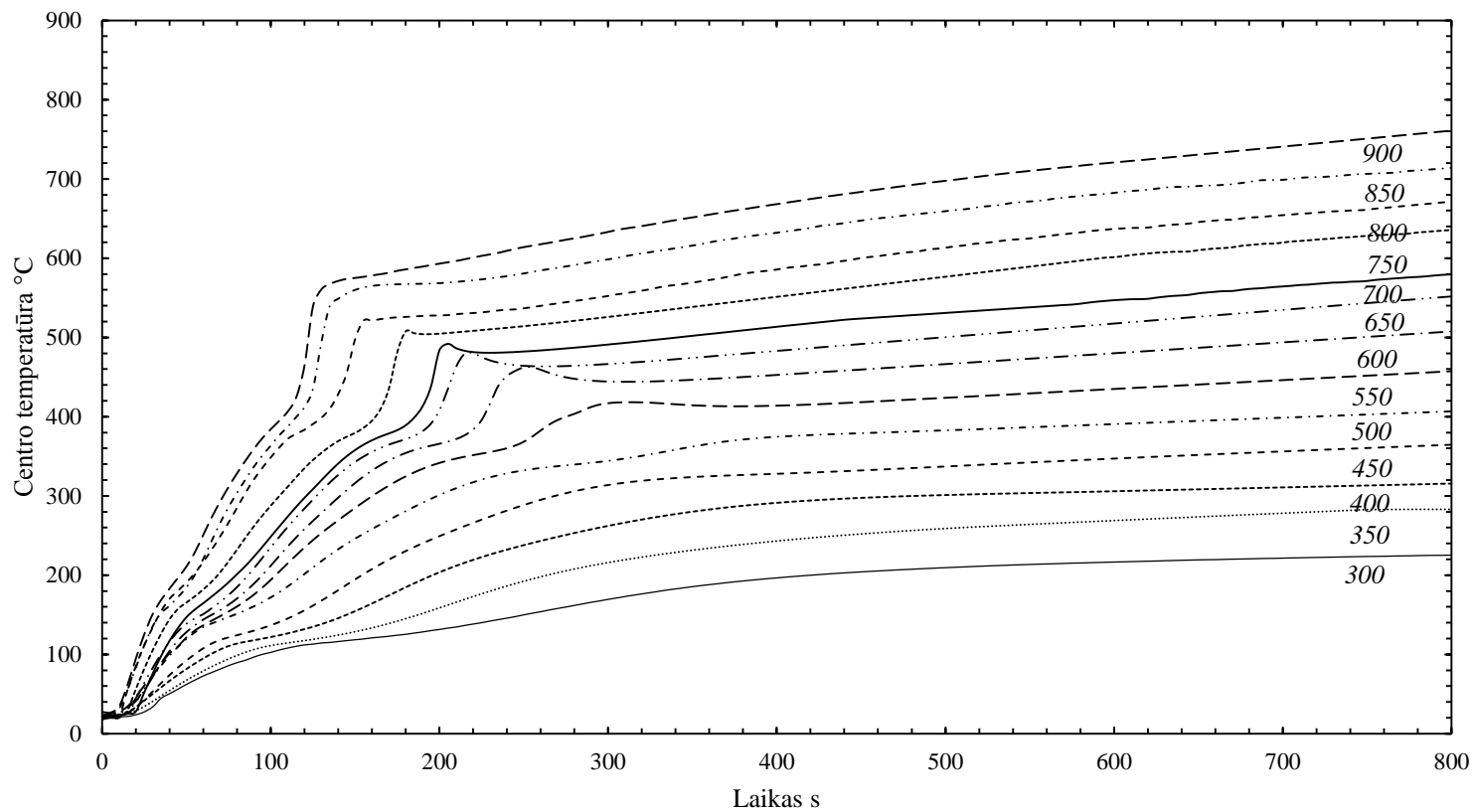
Dydis X sant. vnt.	Matuojamo dydžio įvertis \bar{x}	Neapibrėžtis $u(\bar{x})$	Aprėpties daugiklis esant $P = 95 \%$ tikimybei k	Dydžio santykinė neapibrėžtis $\delta(Y) \%$
Medžio dalelės likutinė masė 550 °C	0,21	0,0097	4,3	6,43
Medžio dalelės likutinė masė 650 °C	0,15	0,0045	4,3	2,84
Medžio dalelės likutinė masė 900 °C	0,15	0,0085	3,18	5,75
Medžio granulės likutinė masė 300 °C	0,84	0,003	4,3	0,35
Medžio granulės likutinė masė 400 °C	0,26	0,015	4,3	5,65
Medžio granulės likutinė masė 550 °C	0,18	0,012	4,3	6,75
Medžio granulės likutinė masė 650 °C	0,18	0,0071	4,3	3,95
Medžio granulės likutinė masė 900 °C	0,178	0,012	4,3	6,57
Šiaudų granulės likutinė masė 300 °C	0,75	0,0318	4,3	4,24
Šiaudų granulės likutinė masė 400 °C	0,29	0,0074	4,3	2,54
Šiaudų granulės likutinė masė 550 °C	0,231	0,01	4,3	4,34
Šiaudų granulės likutinė masė 650 °C	0,231	0,0045	4,3	1,67

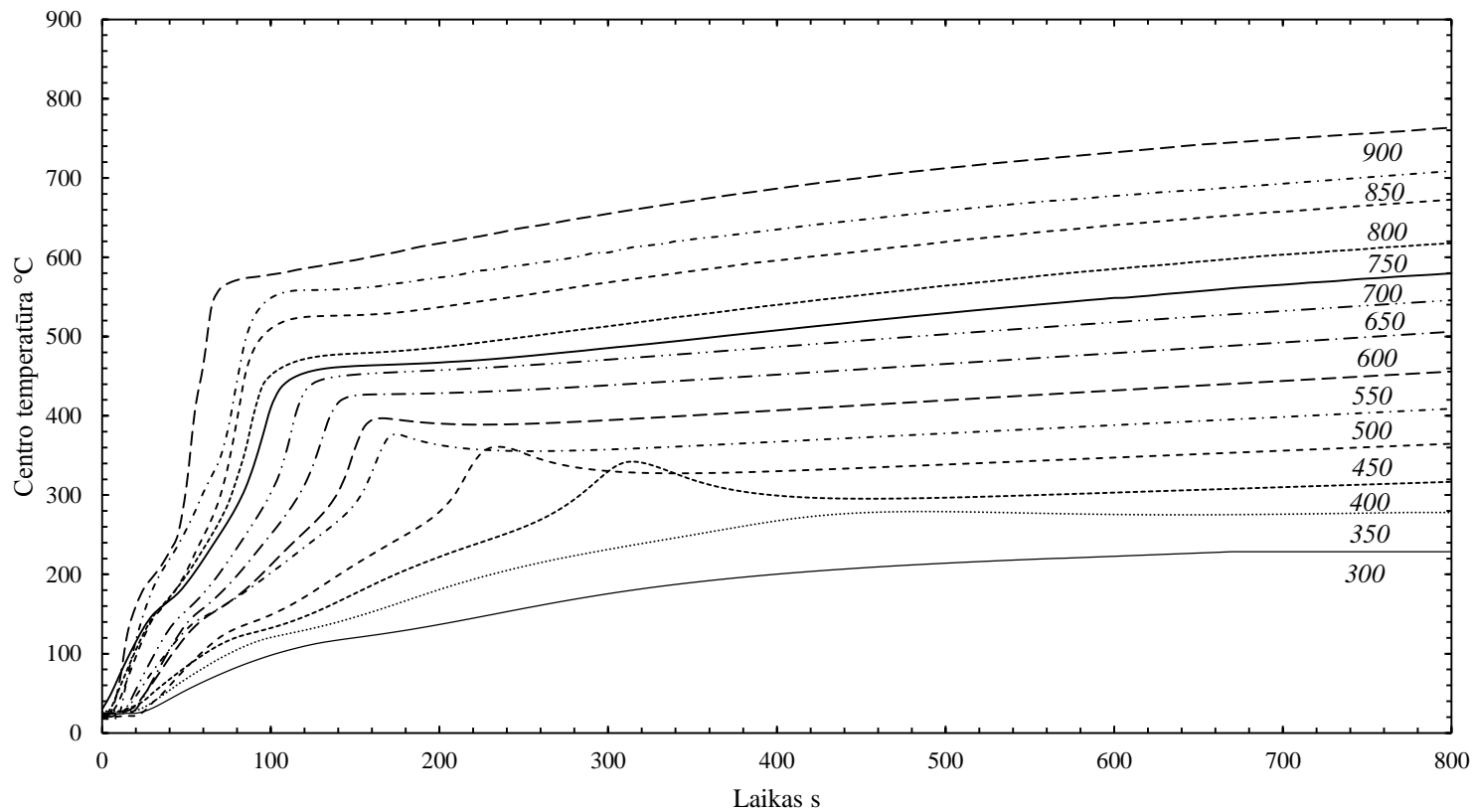
1 PRIEDAS (tęsinys)

Dydis X sant. vnt.	Matuojamo dydžio įvertis \bar{x}	Neapibrėžtis $u(\bar{x})$	Aprėpties daugiklis esant $P = 95\%$ tikimybei k	Dydžio santykinė neapibrėžtis $\delta(Y)\%$
Šiaudų granulės likutinė masė 900 °C	0,231	0,01	4,3	4,42

Medžio dalelės centro temperatūros kitimas, atsižvelgiant į kaitinimo temperatūrą

Medžio granulės centro temperatūros kitimas, atsižvelgiant į kaitinimo temperatūrą



Šiaudų granulės centro temperatūros kitimas, atsižvelgiant į kaitinimo temperatūrą

Medžio dalelės, medžio granulės ir šiaudų granulės didžiausio išsiplėtimo, galutinio skersmens susitraukimo ir likutinės masės vertės esant skirtingai kaitinimo temperatūrai

Temperatūra °C	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900
Parametras sant. vnt.	8 mm skersmens medžio dalelė												
Didžiausias išsiplėtimas	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Galutinis susitraukimas	0,979	0,959	0,835	0,737	0,69	0,672	0,657	0,647	0,618	0,623	0,648	0,66	0,666
Likutinė masė	0,91	0,54	0,27	0,22	0,22	0,21	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
	8 mm skersmens medžio granulė												
Didžiausias išsiplėtimas	1	1	1,009	1,019	1,021	1,029	1,039	1,034	1,02	1,013	1,011	1	1
Galutinis susitraukimas	0,989	0,978	0,933	0,894	0,798	0,771	0,756	0,749	0,736	0,759	0,781	0,785	0,785
Likutinė masė	0,9	0,44	0,26	0,219	0,2	0,18	0,18	0,18	0,178	0,178	0,178	0,178	0,178
	8 mm skersmens šiaudų granulė												
Didžiausias išsiplėtimas	1	1	1,01	1,028	1,032	1,032	1,035	1,042	1,027	1,027	1,024	1	1
Galutinis susitraukimas	0,947	0,934	0,915	0,905	0,896	0,873	0,858	0,839	0,833	0,873	0,875	0,856	0,853
Likutinė masė	0,85	0,33	0,29	0,266	0,241	0,231	0,231	0,231	0,231	0,231	0,231	0,231	0,231