

Л. С. ГАПОНИЧ, О. І. ТОПАЛ, І. Л. ГОЛЕНКО, С. Г. КОБЗАР, С. Г. ДУЛІЄНКО

ПЕРСПЕКТИВИ ЗАЛУЧЕННЯ ВІДХОДІВ ОЛІЙНОЕКСТРАКЦІЙНИХ ЗАВОДІВ УКРАЇНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ТЕПЛОВОЇ ТА ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

Паливні відходи олійноекстракційних заводів – лушпиння соняшника (ЛС) – доцільно використовувати для заміни вихопного палива в промислових та комунальних енергетичних котлах. Удосконалення існуючих та створення нових котельних апаратів для спалювання ЛС має ґрунтуватися на розумінні закономірностей термічної переробки такого палива. Мета цієї роботи – визначення структурних особливостей та закономірностей горіння ЛС в камерах згоряння котельних апаратів. У камерах згоряння нагрівання паливних частинок відбувається при швидкостях нагріву ~ 500 °C/с та температурах процесу до 900 °C. ЛС містить близько 30 % – 48 % целюлози, 34 % – 38 % геміцелюлози та 17 % – 26 % лігніну. Залежно від структури відрізняється і елементний склад палива, і кількісний та якісний склад летких, і, як наслідок, теплота згоряння. В різних зразках ЛС вміст вуглецю варіюється в діапазоні 40 % – 55 % на робочу масу, сірки – 0,05 % – 0,2 %, хлору – 0,05 % – 0,3 %, золи – 3 % – 9 % та вологи – 5 % – 10 %, теплота згоряння – 15–21 МДж/кг. При термічному розкладанні ЛС при швидкісному нагріві до температур 500 °C – 900 °C утворюються леткі та твердий коксозольний залишок (КЗ) (до 20 % – 30 % вихідної маси), який має низьку реакційну здатність і високу міцність. Динамічні криві виходу летких мають дві принципово різні ділянки. Перша з них відповідає виділенню і вигоранню летких, друга – вигоранню КЗ. Отримано емпіричні залежності тривалості стадії вигорання ЛС для температур 500 °C – 900 °C та 700 °C – 900 °C. Вигорання КЗ є домінуючим процесом термічного розкладання ЛС, який визначає повноту утилізації палива, конструктивні особливості камери згоряння, ефективність і режимні параметри технологічного процесу. Завищені значення втрат теплоти з механічним недопалом при горінні ЛС в котельних апаратах пов'язані з вигоранням низькорекційного КЗ. Цей етап рекомендується проводити при температурах 850 °C – 900 °C.

Ключові слова: камера згоряння, лушпиння соняшника, спалювання, піроліз, леткі.

L. HAPONYCH, O. TOPAL, I. HOLENKO, S. KOBZAR, S. DULIENKO

PROSPECTS OF USING WASTE FROM OIL EXTRACTION PLANTS IN UKRAINE FOR HEAT AND ELECTRICITY PRODUCTION

Sunflower husk (SH) is a fuel waste from oil extraction plants that can be used to replace fossil fuels in industrial and municipal power boilers. Improvement of existing and creation of new boilers for combustion of SH should be based on an understanding of the laws of thermal processing of such fuel. The purpose of this work is to determine the structural features and patterns of combustion of SH in the combustion chambers of boilers. In the combustion chambers, fuel particles are heated at rates of ~ 500 °C/s and up to temperatures of process 900 °C. Sunflower husk contains about 30–48 wt. % cellulose, 34–38 wt. % hemicellulose and 17–26 wt. % lignin. Depending on the structure, the elemental composition of the fuel, the quantitative and qualitative composition of volatiles, and, as a result, the heat of combustion differs. In different samples of SH, the carbon content varies in the range of 40–55 % by weight, sulfur – 0.05–0.2 %, chlorine – 0.05–0.3 %, ash – 3–9 % and moisture – 5–10 %, calorific value – 15–21 MJ/kg. Thermal decomposition of sunflower husk at high-speed heating to temperatures of 500–900 °C produces volatile and solid coke residue (up to 20–30 % of the initial mass), which has low reactivity and high strength. Dynamic yield curves of gaseous components of volatile have two fundamentally different sections. The first of them corresponds to the release and burnout of volatiles, and the second to the burnout of the coke residue. The empirical dependences of the duration of the volatile burnout stage for temperatures of 500–900 °C and 700–900 °C were obtained. The burning of coke ash residue is the dominant process of thermal decomposition of sunflower husk, which determines the completeness of fuel utilization, design features of the combustion chamber, efficiency and operating parameters of the technological process. Excessive values of heat losses with mechanical underburning during the combustion of SH in boilers are associated with the burning of low-reactive coke ash residue. This stage is recommended to be carried out at temperatures of 850–900 °C.

Key words: combustion chamber, sunflower husk, combustion, pyrolysis, volatile.

Вступ

В останні роки бурхливо розвиваються технології перетворення відходів різного походження на паливо, яке можна використовувати для вироблення теплової та електричної енергії (Відходи в енергію, *WtoE*). Значний потенціал відновлюваної енергії мають і відходи олійноекстракційних заводів (ОЕЗ) України – лушпиння соняшника (ЛС). Олійножировий комплекс України включає 32 великих ОЕЗ, які переробляють близько 70 % виробленого насіння соняшника [1]. При цьому утворюється 15 % – 25 % відходів – ЛС [2].

Вміст вуглецю в різних зразках ЛС варіюється в діапазоні 40 % – 55 % на робочу масу, теплота згоряння – 15–21 МДж/кг. Високий вихід летких (70 % – 76 %), низький вміст сірки (0,05 % – 0,2 %),

хлору (0,05 % – 0,3 %), золи (3 % – 9 %) та вологи (5 % – 10 %) лушпиння соняшника обумовлюють його використання для заміни вихопного палива в енергетичних котлах. До того ж, лушпиння – CO₂ нейтральне паливо [3]. ЛС можна спалювати в неущільненому вигляді або ущільнювати для виготовлення біопалива покращеної якості – пелет або брикетів [4].

Енергетичний потенціал ЛС в Україні становить 2,0–2,9 млн т, з них в останні довоєнні роки близько 1,89 млн т ЛС (~ 65 % річного об'єму) утилізувалося в енергетичних котлах, а 0,21 млн т (~ 8 %) експортувалося. Значна кількість ЛС потрапляє на сміттєзвалища (~ 27 %), що призводить до втрат енергоресурсів.

Треба зазначити, що заміна вихопного палива альтернативними, у тому числі паливом з біомаси,

є одним з ключових елементів багатьох національних стратегій декарбонізації [3]. У проєкті Національного плану дій щодо розвитку відновлюваної енергетики на період до 2030 р. визначено мету збільшення частки енергії з біомаси та інших відновлювальних джерел у сфері електроенергетики до 25 %. Крім того, заміщення на виробництвах дефіцитних під час військового стану викопних палив відновлюваними надзвичайно актуально.

При конструюванні камер згоряння котельних апаратів значна увага приділяється процесу вигорання частинок вихідного палива. Горіння частинок твердого органічного палива можна умовно розділити на дві послідовно-паралельні стадії: перша – піроліз палива; друга – горіння летких та коксового залишку (КЗ). Зазначені стадії мають різну швидкість, тривалість та ступінь впливу на вигорання залежно від технологічних умов процесу, виду та структури палива. У камерах згоряння нагрівання паливних частинок відбувається при високих швидкостях нагріву (~ 500 °C/c) та температурах процесу до 900 °C.

Мета роботи

Удосконалення існуючих та створення нових апаратів *WtoE* для спалювання ЛС має ґрунтуватися на розумінні структурних особливостей та закономірностей термічної переробки такого палива. Мета цієї роботи – визначення структурних особливостей та закономірностей горіння ЛС в камерах згоряння котельних апаратів.

Аналіз літературних джерелі

Біомаса – це композиційна речовина, що складається в основному з трьох лігноцелюлозних складових: целюлози, геміцелюлози та лігніну [5], [6]. На частку целюлози за масою припадає 35 % – 55 % від всієї біомаси, геміцелюлози 20 % – 40 %, лігніну 10 % – 30 % [7], [8].

Целюлоза є основним структурним компонентом більшої частини наземної біомаси [7]. Целюлоза – це вуглеводний полімер глюкози, полісахарид, мономолекула якого має хімічну формулу $C_6H_{10}O_5$ і являє собою кільцеву структуру, п'ять кутів якої зайняті вуглецем з приєднаними групами Н і ОН, а шостий – з гетероатомом кисню [9]. Целюлоза стійка до хімічного впливу через високий рівень водневих зв'язків. Усередині лігноцелюлозного комплексу целюлоза зберігає кристалічну волокнисту структуру і, мабуть, є ядром комплексу. Багато властивостей целюлози залежить від ступеня її полімеризації, тобто від кількості молекул глюкози, що становлять одну молекулу полімеру. Ступінь полімеризації целюлози може досягати значення 17000.

Геміцелюлоза – це термін, який використовується для позначення широкого спектру гетерополісахаридів, таких як ксилан. Геміцелюлоза є сумішшю різних полімеризованих моносахаридів. Хімічна формула молекули геміцелюлози – $(C_5H_8O_4)_n$ [5]. Геміцелюлоза – це аморфний органічний полімер, що руйнується під впливом теплоти швидше, ніж целюлоза, а термічний розпад починається при більш низьких температурах [7]. Геміцелюлоза аморфна і відносно легко гідролізується на складові полісахариди.

Лігнін – великий гідрофобний (в основному ароматичний) полімер, що складається з мономерних фенольних ланок, пов'язаних в тривимірну структуру [10]. Його хімічна формула – $[C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0,9-1,7}]_n$ [11]. Лігнін є коміркою в яку вбудовано целюлозу та геміцелюлозу. Враховуючи, що целюлоза є основним матеріалом клітинних стінок рослин, більша частина лігніну знаходиться в міжволокнистій ділянці, тоді як менша частина може розташовуватися і на поверхні клітини.

На частку целюлози за масою припадає 35 % – 55 % біомаси [7], [8]. Геміцелюлоза є другим найбільш поширеним природним полімером, частка якого становить 20 % – 40 %, 10 % – 30 % від лігноцелюлозної біомаси припадає на лігнін. Вміст кожного компонента варіюється для різних видів біомаси, а також між різними частинами одного і того ж типу біомаси, наприклад насіння, лущиння та стебла соняшника характеризуються різним вмістом целюлози, геміцелюлози та лігніту, і як наслідок, різним елементним складом і теплою згоряння.

Лігноцелюлозна структура лущиння соняшника визначає характер його термічного розкладання. Для кожного сорту ЛС частки целюлози, геміцелюлози та лігніну різні [12]. Масові частки складових ЛС складають близько 30 % – 48 % для целюлози, 34 % – 38 % для геміцелюлози та 17 % – 26 % для лігніну [13].

Залежно від структури відрізняється і елементний склад палива, і кількісний та якісний склад летких, і, як наслідок, теплота згоряння. У табл. 1 наведено елементний склад (на робочу масу) та теплоту згоряння Q_n^p , МДж/кг різних зразків ЛС: 1 – [14], 2 – [15], 3 – [16], 4 – [17], 5 – [18]. Висока теплотворна здатність біомаси пов'язана з високим вмістом лігніну, оскільки лігнін характеризується приблизно на 30 % більш високою теплотворною здатністю, ніж целюлоза та геміцелюлози [19]. Таким чином, ЛС має високу теплоту згоряння (див. табл. 1) саме через високий вміст лігніну. ЛС містить 14 % – 18 % (на робочу масу) зв'язаного вуглецю, 70 % – 76 % легких [12] – [17].

Піроліз біомаси – це термічне розкладання органічних речовин з виходом КЗ та летких. До складу летких входить H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , пари води і незначна кількість C_2H_6 , C_2H_4 [5]. Піроліз біомаси є складним процесом, що включає багатофазні та складні хімічні реакції, вкрай нестабільні проміжні продукти, а також ефекти тепло- і масо-переносу. Утворені в ході термічної деструкції леткі можуть через значний вихід суттєво впливати на подальше займання КЗ. Чим більше летких у вихідному паливі, тим швидше, за інших рівних умов, відбувається його займання і тим інтенсивніше воно вигоряє. На співвідношення утворення летких, як газоподібних і рідких, так і КЗ впливає швидкість нагрівання палива при піролізі. Залежно від швидкості нагрівання розрізняють повільний і швидкісний піроліз.

Найбільше досліджень процесу піролізу виконано за умов повільного нагрівання [5], [6], [9], [20]. За цих умов термічна деструкція (розрив міжатомних зв'язків) відбувається послідовно зі зростанням температури, а швидкість природної евакуації парогазових продуктів, зазвичай, істотно перевищує швидкість термічної деструкції і не лімітує перебіг процесу загалом. Незважаючи на складність структури біомаси, можна залучити закономірності піролізу виділених компонентів біомаси (целюлози, геміцелюлози та лігніну) для якісного відображення процесів, що відбуваються при її піролізі.

У табл. 2 наведено енергію розриву деяких внутрішньомолекулярних зв'язків [21]. Видно, що найбільш слабкими є зв'язки: (C–C) – у граничних вуглеводнів, сполук типу $R-(CH_2)_{1-2}-H$, $R-(CH_2)_{1-2}-R$; (C–H) – у граничних та ненасичених вуглеводнів, у сполук типу $R-(CH_2)_{1-2}-H$; відносно слабкими є зв'язки з участю атомів O та N. Важливо підкреслити, що внаслідок розриву зв'язків виникають радикали – молекулярні структури щонайменше з одним вільним зв'язком, що мають високу хімічну активність, і цей процес відбувається з поглинанням енергії. Кінцеві продукти процесу (твердий залишок та леткі – рідкі і газоподібні продукти піролізу) складаються з молекул, які не мають вільних зв'язків. Це означає, що послідовно-паралельно з утворенням радикалів при термодеструкції відбуваються процеси їхньої дезактивації. Дезактивація радикалів відбувається з виділенням енергії, тому тепловий ефект піролізу органічних сполук сумарно, як правило, близький до нуля.

Піроліз геміцелюлози та целюлози включає три стадії [9], [20]. 1 стадія – внутрішньомолекулярна дегідратація з утворенням ангідроцелюлози. Це слабо ендотермічний процес і відбувається за температури близько 220 °C. 2 стадія – вироблення левоглюкозану. Цей процес – ендотермічний і відбувається при температурі близько 280 °C.

Таблиця 1 – Хімічний аналіз зразків ЛС

Зразки ЛС	Елементний склад							$Q_{нр}$, МДж/кг
	W ^r , %	A ^r , %	C ^r , %	O ^r , %	N ^r , %	H ^r , %	S ^r , %	
1	9,3	8,5	40,7	35,6	0,7	5,0	0,17	14,8
2	9,5	3,4	44,1	37,3		4,6	0,07	20,5
3	7,8	4,0	47,4	35,0		5,7	0,05	18,0
4	6,9	3,5	54,3	26,3	1,5	7,4	0,07	20,7
5	4,7	3,6	50,9	33,2	1,1	6,3	0,17	20,2

Таблиця 2 – Енергія розриву хімічних зв'язків органічних сполук (за даними [21])

Зв'язок	Сполуки	Енергія розриву, кДж/моль
C — C	Парафіни	332
	Нафтени	385
	Ароматичні вуглеводні	610
	$C_6H_5CH_2 - CH_3$	264
	$C_6H_5CH_2 - CH_2C_6H_5$	197
	$C_6H_5CO - C_6H_5$	365
	$C_6H_5 - C_6H_5$	457
	C — COOH	230
C = C	Олефіни	588
C — H	C — H	335
	$CH_2 - H$	356
	$CH_3 - H$	432
	$C_6H_5 - H$	427
	$C_6H_5CH_2 - H$	314
	$C_6H_5 - CH_2CH_2 - H$	322
	CO — H	127
	C — O	$C_2H_5 - OH$
Феноли		406
O — O	RO — OH	163 – 223
	RO — OR	126 – 155

3 стадія включає велику кількість реакцій з розщепленням зв'язків C–C, C–O та радикальних реакцій з утворенням газів або летких сполук, переважно в результаті розкладання ангідроцелюлози. Розрив глікозидних зв'язків целюлози (R–O–R, R-радикал) відбувається при температурах 300 °C – 500 °C.

Оскільки лігнін є ароматичним полімером, то до нього не можуть бути застосовані кінетичні моделі, які є дійсними для целюлози. Лігнін вважається найбільш стабільним із складових біомаси. Однак лігнін зазнає слабого розкладання при низьких температурах і на початкових стадіях розкладання менш стабільний, ніж целюлоза. Ця початкова нестабільність лігніну, ймовірно, пов'язана з розривом бічних груп, що утворюють полімер лігніну. Очевидно, що пряме розширення результатів, отриманих з целюлозою та лігніном на піроліз конкретної біомаси, можливе лише для якісного аналізу та оціночних розрахунків.

Первинне розкладання матеріалу біомаси починається з процесу деградації (<200 °C), тоді як вторинний піроліз (>400 °C) включає процес ароматизації [5], [22] – [25]. Початкові температури розкладання біомаси становлять 220 °C – 240 °C, причому найбільш важливі структурні зміни лігноцелюлози відбуваються між 350 °C і 400 °C і характеризуються зниженням інтенсивності зв'язків C–O і C=C та утворенням C–C. З підвищенням температури відбувається безперервне зниження інтенсивності валентних зв'язків –ОН і збільшення виходу ароматичних сполук, максимум яких досягається при температурі вище 600 °C і залежить від співвідношення целюлози і лігніну в паливі.

Закономірності швидкісного високотемпературного піролізу біомаси та одночасного допалювання його КЗ вивчено недостатньо.

У статті [26] досліджено швидкісний піроліз виділених компонентів біомаси (целюлози, геміцелюлози та лігніну). Встановлено, що максимум виходу летких геміцелюлози припадає на температуру шару вище 500 °C, а лігніну – вище 800 °C. Виходи H₂O, CO₂ та CO становлять найбільші частки для всіх трьох складових біомаси при всіх досліджуваних температурах. Це пояснюється тим, що целюлоза та геміцелюлоза містить близько 45 мас. % – 50 мас. % кисню, а лігнін – близько 25 мас. % – 30 мас. % кисню. Отже, багато складних молекул вуглеводнів, розщеплені в процесі піролізу, миттєво реагують з кисневими радикалами, що утворюються в цьому процесі, і окислюються. У дослідженнях [27], [28] отримано, що при швидкісному піролізі геміцелюлози максимум виходу летких припадає на температуру 550 °C, целюлози – 700 °C, а лігніну – 900 °C та вище. Вихід CH₄ починається за температур 400 °C і зростає з підвищенням температури. Перенесення результатів цих досліджень на біомасу, в тому числі на ЛС, спричинить неминучі похибки, проте дозволить трактувати результати швидкісного піролізу.

Постановка задачі експериментального дослідження

З експериментальних методів, що застосовуються для дослідження піролізу твердого органічного палива, необхідно вибрати найбільш близький за режимними умовами котельних пристроїв, де нагрівання частинок палива відбувається зі швидкістю ~ 500 °C/с. Така швидкість нагрівання може бути реалізована в лабораторних реакторах киплячого шару (КШ). При піролізі частинок твердого палива в шарі попередньо нагрітого інертного матеріалу досить точно фіксується кінцева температура, але динаміка нагріву оцінюється тільки з розрахунків. Експерименти в КШ дозволяють варіювати тиск, газове середовище та умови евакуа-

ції продуктів, але реєстрація продуктів проводиться у газовому потоці поза реакційним об'ємом, що спричиняє істотні похибки, а динаміку втрати маси частинок не можливо реєструвати. Даний метод часто використовують для оцінки характерного часу газовиділення.

Оскільки горіння частинок твердого палива відбувається в дві стадії – піроліз та горіння легких і КЗ, то задачами дослідження, яке представлено в цій статті, було: визначення характерного часу вигорання ЛС в КШ в діапазоні температур 500 °C – 900 °C.

Метод і об'єкт дослідження

Дослідження динаміки термічної деструкції ЛС було проведено на лабораторній установці де моделювалися умови швидкого нагріву до 250 °C/с – 500 °C/с у КШ. В досліді як шароутворювальний інертний матеріал було використано заздалегідь випалений при температурі 950 °C пісок класу крупності 0,05 – 0,63 мм. Його використання дозволило організувати інтенсивне перемішування частинок ЛС в реакційній зоні та забезпечити умову рівномірного доступу кисню повітря до паливних частинок на завершальній стадії горіння.

При проведенні експерименту в реактор запали інертний матеріал (50 г піску) і створювали КШ при витраті повітря G_{air} в діапазоні $(91 - 104) \cdot 10^{-6}$ м³/с, яка відповідає швидкості $w_{air} = 0,11 - 0,18$ м/с. Після нагрівання та стабілізації температури шару ЛС відомої маси подавали в реактор через затвор. У цих умовах відбувався швидкий нагрів палива і подальше реагування при температурі шару. У порівняльних експериментах при всіх досліджуваних температурах маса наважки ЛС залишалася постійною.

Було досліджено горіння ЛС при атмосферному тиску в діапазоні температур шару 500 °C – 900 °C з кроком 100 °C. Під час вимірювань було забезпечено безперервний контроль та реєстрацію даних у вигляді кривих залежності від часу компонентного складу відхідних газів [CO, CO₂, CH₄, H₂, O₂, Ar] = $n(\tau)$, % об. – динамічні криві. Подальший аналіз даних дозволив визначити характерну тривалість виходу та вигорання летких, час вигорання коксового залишку, а також основні закономірності вигорання лушпиння соняшника при швидкому нагріванні.

В експериментах досліджувалися відходи виробництва Пологівського олійноекстракційного заводу (Запорізька область, Україна) – цілі половинки твердої оболонки насіння соняшнику розміром 10–14 мм. Технічний аналіз досліджуваних зразків наступний: $A^d = 2,4$ %, $V^{daf} = 76,8$ %, $W^t = 10,2$ %, $Q_{H^p} = 20$ МДж/кг.

Основний матеріал

На рис. 1 показано динамічні криві виходу CO_2 , CO , H_2 , CH_4 в КШ для діапазону температур $500\text{ }^\circ\text{C} - 900\text{ }^\circ\text{C}$. З рис. 1а видно, що динамічні криві для CO_2 і CO мають дві ділянки, що принципово відрізняються. Перша відповідає виходу і

вигорянню летких, друга – вигорянню КЗ. Перша ділянка має яскраво виражений максимум. Тривалість цієї ділянки залежить від тривалості послідовно-паралельних стадій прогріву та перемішування частинок палива в КШ і становить 2 – 3 с, причому її тривалість дещо зменшується із підвищенням температури шару.

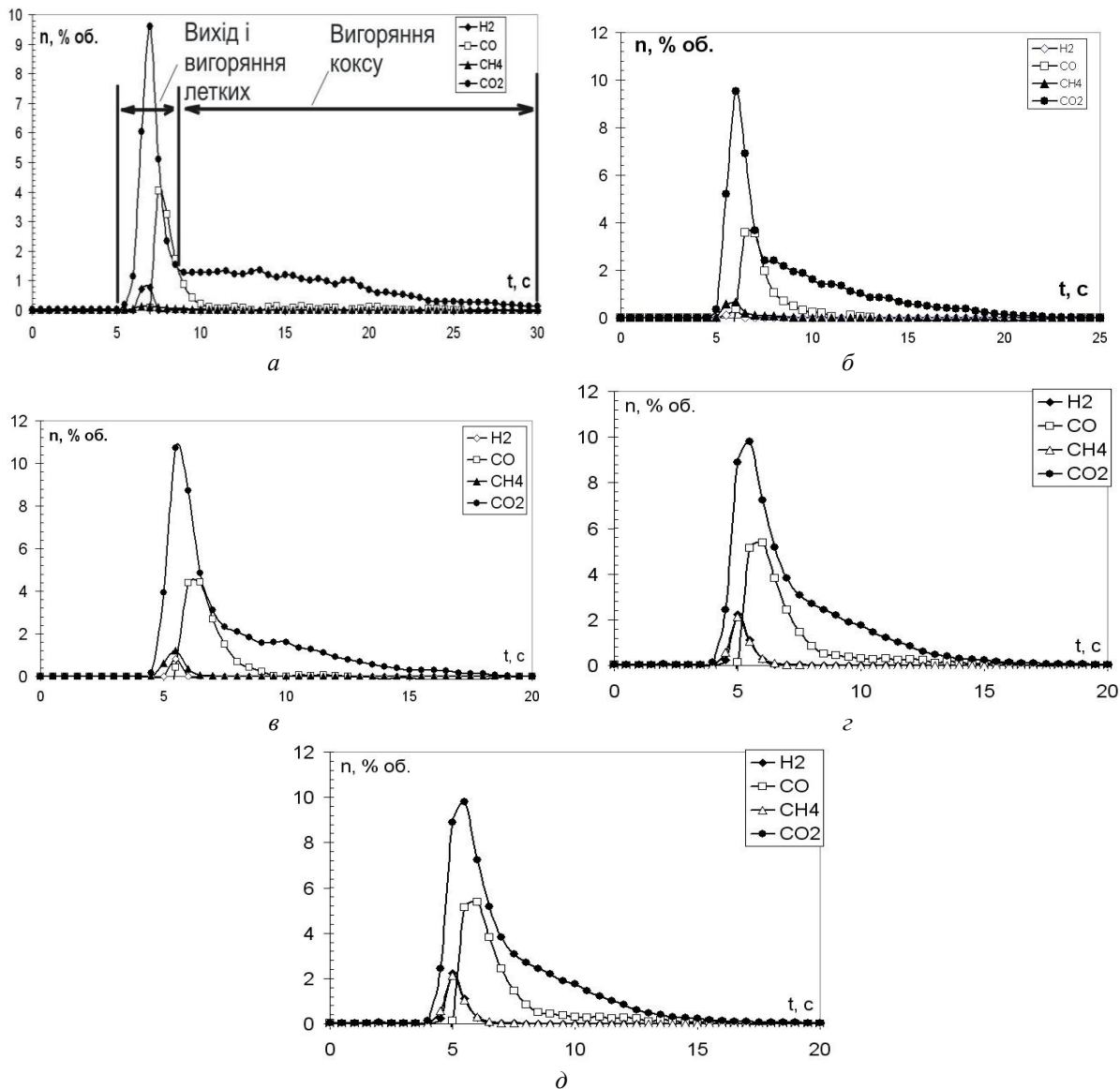


Рис. 1 – Динаміка виходу газоподібних компонентів при спалюванні ЛС в КШ в діапазоні температур $500\text{ }^\circ\text{C} - 900\text{ }^\circ\text{C}$:
 а – $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$; б – $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$; в – $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$;
 з – $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$; д – $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$

Друга ділянка (вигорання КЗ) більш тривала порівняно з виходом і вигоранням летких. Умовно точка перегину кривої CO_2 може бути обрана для розмежування закінчення стадії піролізу та початку вигорання КЗ (показано на рис. 1а). Видно, що вигорання КЗ для всіх досліджуваних температур шару супроводжується повільним виходом CO_2 на

квазістаціонарний рівень. Це свідчить про знижену швидкість реагування вуглецю коксу ЛС з киснем повітря, особливо на завершальних стадіях вигорання (конверсії). Це може зумовлювати наявність значного механічного недопалу ЛС через невідповідність часу перебування в високотемпературній

зоні до потрібного для вигорання КЗ до необхідного ступеня конверсії часу.

Для температур вище 500 °С – 600 °С кільцева структура мономерів целюлози та лігніну руйнується з утворенням аліфатичних радикалів. При цьому відбувається велика кількість реакцій з розщепленням зв'язків С–С, С–О та радикальних реакцій із утворенням газів або легких сполук, в основному внаслідок розкладання ангідроцелюлози. При швидкому нагріві відрив легких функціональних груп та деструкція відбуваються одночасно. Вихід легких залежить від середовища. В окисному середовищі (як у проведених експериментах) легкі групи Н– та СО– швидко об'єднуються або окислюються, що призводить до збільшення частки CO₂ у легких. При подальшому збільшенні температури піролізу збільшується кількість розривів зв'язків у вихідній речовині, збільшується кількість дрібних радикальних уламків та, як наслідок, вихід газової фази. Частки H₂ та CH₄ у сумарному виході легких збільшуються з температурою (рис. 1б, 1з, 1д).

Збільшення температури вище 800 °С призводить до помітного зменшення повного часу вигорання частинок ЛС (дивись рис. 1з, 1д). Збільшення температури в реакційній зоні супроводжується збільшенням піків, що реєструються, метану і водню на стадії піролізу: при T = 500 °С для H₂ до 0,8 % об. та для CH₄ – до 0,14 %; при T = 800 °С для H₂ і CH₄ – до 2,2 %; при T = 900 °С для H₂ і CH₄ до 2,4 %.

У всьому діапазоні досліджуваних температур найтривалішою стадією термічної переробки ЛС є стадія згорання КЗ: 21 – 22 с при 500 °С; 18 – 19 с при 600 °С; 15 – 16 с при 700 °С; 10 – 11 с при 800 °С; 9 – 10 с при 900 °С. Підвищення температури також призводить до зменшення загального часу горіння, головним чином за рахунок скорочення часу горіння КЗ.

На підставі експериментальних даних було визначено характерний час вигорання ЛС в діапазоні температур 500 °С – 900 °С. Результати було узагальнено у вигляді емпіричної залежності

$$\tau = \frac{1,19 \cdot 10^5}{T^{1,36}} \pm 2,$$

де τ – повний час вигорання частинок ЛС, с;
T – температура шару, °С.

Похибка використання запропонованої залежності $\leq 1,9$ %.

В діапазоні температур шару 700 °С – 900 °С емпірична залежність набуває вигляду

$$\tau = \frac{68,67}{T^{0,24}} \pm 2,2.$$

Похибка використання цієї залежності $\leq 0,9$ %.

Обговорення результатів

Першою стадією термічної переробки ЛС є швидкоплинний процес деструкції геміцелюлози під час піролізу. У діапазоні температур 200 °С – 220 °С розриваються зв'язки між мономерними молекулами, матеріал втрачає пластичність, стає крихким, виходять слабозв'язані домішкові групи, переважно CO₂ та H₂O.

У діапазоні температур 450 °С – 600 °С кільцева структура молекули розривається по гетероатому кисню і утворює лінійні (аліфатичні) радикали. Легкі периферійні групи CH₂, Н, ОН відриваються та виходять у вигляді газів.

В результаті термодеструкції при 450 °С – 600 °С (температури напівкоксування) утворюються три продукти: гази; рідкі продукти, які конденсуються, та твердий КЗ. Рідкі продукти напівкоксування біомаси представлені в основному аліфатичними сполуками.

Відносний вихід продуктів залежить насамперед від режиму нагрівання. При повільному нагріванні в першу чергу виходять легкі приєднані групи та переважає процес, у ході якого утворюється більша кількість твердого залишку.

При швидкому нагріванні відрив легких функціональних груп та деструкція відбуваються одночасно. Цьому процесу властивий збільшений вихід конденсованих продуктів за рахунок зменшеного виходу твердого залишку та частково газу.

Вихід продуктів напівкоксування залежить від середовища. В окисному середовищі (як у проведених експериментах) легкі Н– та СО– групи швидко об'єднуються або окислюються, що призводить до збільшеної частки CO₂ у продуктах піролізу, а також зменшеного виходу рідких продуктів, і трохи збільшеного виходу КЗ.

При подальшому збільшенні температури піролізу (800 °С – 950 °С) збільшується кількість розривів зв'язків у вихідній речовині, збільшується кількість дрібних радикальних уламків та, як наслідок, вихід газової фази.

При піролізі твердого органічного палива вищезгадані леткі та КЗ утворюються завжди. Шляхом підбору режиму піролізу вихід кожного з них можна збільшити або зменшити, але ніколи виключити повністю.

Тобто, при піролізі ЛС частина маси конвертується в леткі, а частина, що залишилася (до 20 % – 30 % вихідної маси), утворює твердий коксовий залишок, який має низьку реакційну здатність і високу міцність. Вихід та горіння легких випереджає горіння коксового залишку і може протидіяти дифузії окислювача до поверхні КЗ. Останнє пояснюють тим, що інтенсивне насичення леткими прилеглої до частки КЗ граничної плівки призводить до утворення парогазової суміші з горючих компонентів і окислювача. При її вигоранні

відбувається різке зниження концентрації окислювача на поверхні коксової частинки, і, відповідно, КЗ майже не бере участі в процесах займання та горіння на початковій стадії. Реалізується гомогенно-гетерогенне займання.

Вигоряння коксового залишку є домінуючим процесом термічного розкладання частинок ЛС, який є найбільш тривалішим і визначає загальний час вигоряння. Цей етап визначає повноту енергетичного використання вуглецевого матеріалу, особливо при надходженні низькорекційного КЗ в низькотемпературну область камери згоряння котла, що необхідно враховувати при його проектуванні.

Висновки

Клітинна модель лігноцелюлозної біомаси включає три основні компоненти – целюлозу, геміцелюлозу та лігнін. Лушпиння соняшнику містить за масою близько 30 % – 48 % целюлози, 34 % – 38 % геміцелюлози та 17 % – 26 % лігніну. Залежно від структури відрізняється і елементний склад палива, і кількісний та якісний склад летких, і, як наслідок, теплота згоряння. Крім того, різні молекулярні структури окремих компонентів призводять до різних механізмів розкладання під час піролізу.

Вміст вуглецю в різних зразках ЛС варіюється в діапазоні 40 % – 55 % на робочу масу, теплота згоряння – 15–21 МДж/кг. Такі характеристики ЛС як високий вихід летких (70 % – 76 %), низький вміст сірки (0,05 % – 0,2 %), хлору (0,05 % – 0,3 %), золи (3 % – 9 %) та вологи (5 % – 10 %) обумовлюють його використання для заміни вихідного палива в промислових та комунальних енергетичних котлах.

При термічному розкладанні ЛС при швидкісному нагріві до температур 500 °С – 900 °С утворюються леткі та твердий КЗ (до 20 % – 30 % вихідної маси), який має низьку реакційну здатність і високу міцність. Динамічні криві виходу летких мають дві принципово різні ділянки. Перша з них відповідає виділенню і вигоранню летких, друга – вигорянню КЗ. Отримано емпіричну залежність тривалості стадії вигоряння ЛС в КШ від температури.

Вигоряння КЗ є домінуючим процесом термічного розкладання ЛС, який визначає повноту утилізації палива з ЛС, конструктивні особливості камери згоряння, ефективність і режимні параметри технологічного процесу, що особливо важливо у разі потрапляння частинок у низькотемпературну зону котла. Завищені значення втрат теплоти з механічним недопалом при горінні ЛС в котельних апаратах пов'язані з вигорянням низькорекційного КЗ. Цей етап рекомендується проводити при температурах 850 °С – 900 °С.

Список літератури

1. Баранник К. В. Аналіз використання соняшникового лушпиння у якості палива / К. В. Баранник, М. Д. Волошин // Збірник наукових праць Дніпровського державного технічного університету. Технічні науки. – 2017. – Вип. 1. – С. 157–160. – ISSN 2519-2884. – URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Znpddtu_2017_1_31 (дата звернення: 12.11.2023).
2. Железна Т. А. Можливості заготівлі агробіомаси та виробництва біопалив з неї комунальними підприємствами в Україні / Т. А. Железна, С. В. Драгнев, А. І. Баштовий // Теплофізика та теплоенергетика. – 2019. – Т. 41, № 2. – С. 88–96. – ISSN 2663-7235. – DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.31472/tpe.2.2019.12>.
3. Volchyn I. A. Estimation and forecasting of carbon dioxide emissions from coal-fired thermal power plants in Ukraine / I. A. Volchyn, L. S. Haponych, V. O. Mokretskyy // Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. – 2022. – Vol. 5. – P. 80–88. – ISSN 2071-2227. – DOI: <https://doi.org/10.33271/nvngu/2022-5/080>.
4. Гелетуґа Г. Г. Аналіз напрямків енергетичного використання побічної продукції виробництва соняшнику в Україні (огляд) / Г. Г. Гелетуґа, С. В. Драгнев, Т. А. Железна, А. І. Баштовий // Теплофізика та теплоенергетика. – 2020. – Т. 42, № 4. – С. 83–92. – ISSN 2663-7235. – DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.31472/tpe.4.2020.10>.
5. Yaman S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks / Energy Conversion and Management. – 2004. – Vol. 45. – Is. 5. – P. 651–671. – ISSN 0196-8904. – DOI: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00177-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00177-8).
6. Yu J. Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass / J. Yu, N. Paterson, J. Blamey, M. Millan // Fuel. – 2017. – Vol. 191. – P. 140–149. – ISSN 0144-4565. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.057>.
7. Kabir G. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals / G. Kabir, B. H. Hameed // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – Vol. 70. – P. 945–967. – ISSN 1364-0321. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.001>.
8. Zhou X. Chapter Two – Mechanistic Understanding of Thermochemical Conversion of Polymers and Lignocellulosic Biomass / X. Zhou, L. J. Broadbelt, R. Vinu // Advances in Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 49. – P. 95–198. – ISSN 0065-2377. – DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.ache.2016.09.002>.
9. Giudicianni P. Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: thermal decomposition of biomass components mixtures / P. Giudicianni, G. Cardone, R. Ragucci // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2013. – Vol. 100. – P. 213–222. – ISSN 0165-2370. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.026>.
10. Ahmad N. Transforming Lignin Biomass to Value: Interplay Between Ligninolytic Enzymes and Lignocellulose Depolymerization / N. Ahmad, S. Aslam, N. Hussain, M. Bilal, H.M.N. Iqbal // BioEnergy Research. – 2022. – Vol. 16. – P. 1246–1263. – ISSN 1939-1234. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s12155-022-10541-y>.
11. Balat M. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems / M. Balat, M. Balat, E. Kirtay, H. Balat // Energy Conversion and Management. – 2009. – Vol. 50. – Is. 12. – P. 3147–3157. – ISSN 2212-8271. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.014>.
12. Marx S. Influence of reaction atmosphere and solvent on biochar yield and characteristics / S. Marx, I. Chiyanzu, N. Piyo // Bioresource Technology. – 2014. – Vol. 164. – P. 177–183. – ISSN 0960-8524. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.067>.
13. Camargo D. Response of by-products of sunflower seed processing to dilute-acid hydrolysis aiming fermentable sugar production / D. Camargo, S. D. Gomes, M. D. Felipe, L. Sene // Journal of Food, Agriculture & Environment. – 2014. – Vol. 12, Is. 2. – P. 239–246. – ISSN 1459-0263. – DOI:

- <https://doi.org/10.1234/4.2014.4442>.
14. Dunayevska N. I. Technology of Anthracite and Solid Biofuels Co-Firing in Pulverized Coal Boilers of TPP and CHP / N. I. Dunayevska, D. L. Bondzyk, M. M. Nehamin, Ye. S. Miroshnichenko, I. V. Beztsennyi, V. Ya. Yevtukhov, T. S. Shudlo // *Science and Innovation*. – 2020. – Vol. 16. – No. 5. – P. 79–89. – ISSN 2409-9066. – DOI: <https://doi.org/10.15407/scine16.05.079>.
 15. Чернявський М. В. Переведення котлів малої та середньої потужності зі шільним шаром на спалювання твердої паливної біомаси / М. В. Чернявський, Є. С. Мірошніченко, О. Ю. Провалов // *Енерготехнології та ресурсозбереження*. – 2021. – № 1. – С. 71–80. – ISSN 2413-7723. – DOI: <https://doi.org/10.33070/etars.1.2021.08>.
 16. Demirbas A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis / A. Demirbas // *Fuel Processing Technology*. – 2007. – Vol. 88, Is. 6. – P. 591–597. – ISSN 0378-3820. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.010>.
 17. Pedretti E. F. Experimental Study to Support Local Sunflower Oil Chains: Production of Cold Pressed Oil in Central Italy / E. F. Pedretti, A. D. Gatto, S. Pieri, L. Mangoni, A. Ilari, M. Mancini, G. Feliciangeli, E. Leoni, G. Toscano, D. Duca // *Agriculture*. – 2019. – Vol. 9, Is. 11. – P. 231. – ISSN 2077-0472. – DOI: <https://doi.org/10.3390/agriculture9110231>.
 18. Осьмак О. О. Альтернативні види палива – перспективний напрям розвитку енергетичного комплексу України / О. О. Осьмак, О. О. Серьогін // *Енерготехнології та ресурсозбереження*. – 2021. – № 1 – С. 53–58. – ISSN 2413-7723. – DOI: <https://doi.org/10.33070/etars.1.2021.06>.
 19. Novaes E. Lignin and Biomass: A Negative Correlation for Wood Formation and Lignin Content in Trees / E. Novaes, M. Kirst, V. Chiang, H. Winter-Sederoff, R. Sederoff // *Plant Physiology*. – 2010. – Vol. 154, Is. 2. – P. 555–561. – ISSN 0032-0889. – DOI: <https://doi.org/10.1104/pp.110.161281>.
 20. Morgan T. J. Pyrolysis of Coals and Biomass: Analysis of Thermal Breakdown and Its Products / T. J. Morgan, R. Kandiyoti // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114(3). – P. 1547–1607. – ISSN 0009-2665. – DOI: <https://doi.org/10.1021/cr400194p>.
 21. Solomon P. R. A characterization method and model for predicting coal conversion behaviour / P. R. Solomon, D. G. Hamblen, M. A. Serio, Z.-Z. Yu, S. Charpenay // *Fuel*. – 1993. – Vol. 72, Is. 4. – P. 469–488. – ISSN 0144-4565. – DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90106-C](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90106-C).
 22. Shen D. The Overview of Thermal Decomposition of Cellulose in Lignocellulosic Biomass / D. Shen, R. Xiao, S. Gu, H. Zhang // *Cellulose – Biomass Conversion*. InTechOpen. Ed. by T. van de Ven, J. Kadla. – 2013. – ISBN 978-953-51-1172-6. – 236 p. – DOI: <https://doi.org/10.5772/51883>.
 23. Niu H. Thermal decomposition of pine branch: Unified kinetic model on pyrolytic reactions in pyrolysis and combustion / H. Niu, N. Liu // *Fuel*. – 2015. – Vol. 160. – P. 339–345. – ISSN 0144-4565. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.108>.
 24. Lv G. Comparative Study of Pyrolysis Behaviors of Corn Stalk and its Three Components / G. Lv, S. Wu, G. Yang, J. Chen, Y. Liu, F. Kong // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2013. – Vol. 104. – P. 185–193. – ISSN 0165-2370. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.08.005>.
 25. Shen D. K. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products / D. K. Shen, S. Gu // *Bioresource Technology*. – 2009. – Vol. 100, Is. 24. – P. 6496–6504. – ISSN 0960-8524. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.095>.
 26. Pielsticker S. Flash Pyrolysis Kinetics of Extracted Lignocellulosic Biomass Components / S. Pielsticker, B. Gövert, K. Umeki, R. Kneer // *Frontiers in Energy Research*. – 2021. – Vol. 9. – ISSN 2296598X. – DOI: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.737011>.
 27. Al-Farraj A. Comparison of the Pyrolysis of Olive Kernel Biomass in Fluidised and Fixed Bed Conditions / A. Al-Farraj, R. Marsh, J. Steer // *Waste Biomass Valorization*. – 2017. – Vol. 8. – P. 1273–1284. – ISSN 1877265X. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9670-6>.
 28. Xue Q. Experimental validation and CFD modeling study of biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors / Q. Xue, D. Dalluge, T. J. Heindel, R. O. Fox, R. C. Brown // *Fuel*. – 2012. – Vol. 97. – P. 757–769. – ISSN 0144-4565. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.065>.

References (transliterated)

1. K. V. Barannyk, M. D. Voloshyn (2017) “Analiz vy`kory`stannya sonyashny`kovogo lushpy`nnya u yakosti paly`va [Analysis of the use of sunflower husk as a fuel]” *Zbirnyk Naukovykh Prats Dniprovskoho Derzhavnoho Tekhnichnoho Universytetu. Tekhnichni Nauky*. [Collection of scientific works of Dnipro State Technical University. Technical sciences], no. 1, pp. 157–160. Access mode: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Znpddtu_2017_1_31 (accessed 12 November 2023).
2. Zheliezna T. A., Drahniev S. V., Bashtovyi A. I. (2019), “Mozhly`vosti zagotivli agrobiomasy` ta vy`robny`cztva biopaly`v z neyi komunal`ny`my` pidpry`yemstvamy` v Ukraini [Opportunities for harvesting agrobiomass and production of biofuels by municipal enterprises in Ukraine]”, *Thermophysics and Thermal Power Engineering*, vol. 41, no. 2, pp. 88–96. <https://doi.org/https://doi.org/10.31472/ttpe.2.2019.12>.
3. Volchyn I. A., Haponych L. S., Mokretskyi V. O. (2022), “Estimation and forecasting of carbon dioxide emissions from coal-fired thermal power plants in Ukraine”, *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu* [Scientific Bulletin of the National Mining University], no. 5, pp. 80–88. <https://doi.org/10.33271/nvngu/2022-5/080>.
4. Geletukha G. G., Drahniev S. V., Zheliezna T. A., Bashtovyi A. I. (2020), “Analiz napryamkiv energety`chnogo vy`kory`stannya pobichnoyi produkciyi vy`robny`cztva sonyashny`ku v Ukraini (oglyad) [Analysis of directions of using sunflower production by-products for energy in Ukraine (review)]”, *Thermophysics and Thermal Power Engineering*, vol. 42, no. 4, pp. 83–92. <https://doi.org/https://doi.org/10.31472/ttpe.4.2020.10>.
5. Yaman S. (2004), “Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks”, *Energy Conversion and Management*, vol. 45, is. 5, pp. 651–671, ISSN 0196-8904. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00177-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00177-8).
6. Yu J., Paterson N., Blamey J., and M. Millan (2017), “Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass”, *Fuel*, vol. 191, pp. 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.057>.
7. Kabir G., Hameed B. H. (2017), “Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 70, pp. 945–967. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.001>.
8. Zhou X., Broadbelt L. J., Vinu R. (2016), “Chapter Two – Mechanistic Understanding of Thermochemical Conversion of Polymers and Lignocellulosic Biomass”, *Advances in Chemical Engineering*, no. 49, pp. 95–198. <https://doi.org/10.1016/bs.ache.2016.09.002>.
9. Giudicianni P., Cardone G., Ragucci R. (2013), “Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: thermal decomposition of biomass components mixtures”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 100, pp. 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.026>.
10. Ahmad N., Aslam S., Hussain N., Bilal M., Iqbal H.M.N. (2022), “Transforming Lignin Biomass to Value: Interplay Between Ligninolytic Enzymes and Lignocellulose Depolymerization”, *BioEnergy Research*, vol. 16, pp. 1246–1263. <https://doi.org/10.1007/s12155-022-10541-y>.
11. Balat M., Balat M., Kurtay E., Balat H. (2009), “Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems”, *Energy Conversion and Management*, vol. 50, is. 12, pp. 3147–3157.

- <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.014>.
12. Marx S., Chiyanzu I., Piyo N. (2014), "Influence of reaction atmosphere and solvent on biochar yield and characteristics", *Bioresource Technology*, vol. 164, pp. 177–183, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.067>.
 13. Camargo D., Gomes S. D., Felipe M. D., Sene L. (2014), "Response of by-products of sunflower seed processing to dilute-acid hydrolysis aiming fermentable sugar production", *Journal of Food, Agriculture & Environment*, vol. 12, no. 2, pp. 239–246, <https://doi.org/10.1234/4.2014.4442>.
 14. Dunayevska N. I., Bondzyk D. L., Nehamin M. M., Miroshnichenko Ye. S., Beztsennyi I. V., Yevtukhov V. Ya., Shudlo T. S. (2020), "Technology of Anthracite and Solid Biofuels Co-Firing in Pulverized Coal Boilers of TPP and CHP", *Science and Innovation*, vol. 16, no. 5, pp. 79–89, <https://doi.org/10.15407/scine16.05.079>.
 15. Cherniavskiy M. V., Miroshnichenko Ye. S., Provalov O. Yu. (2021), "Perevedennya kotliv maloyi ta seredn'oyi potuzhnosti zi shhil'ny'm sharom na spalyvannya tverdoyi paly'vnoyi biomas' [Conversion of low and medium power boilers for combustion of solid fuel biomass]", *Enerhotekhnologii ta resursozbezhenia* [Energy Technologies & Resource Saving], no. 1, pp. 71–80, <https://doi.org/10.33070/etars.1.2021.08>.
 16. Demirbas A. (2007), "The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis", *Fuel Processing Technology*, vol. 88, is. 6, pp. 591–597, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.010>.
 17. Pedretti E. F., Gatto A. D., Pieri S., Mangoni L., Ilari A., Mancini M., Feliciangeli G., Leoni E., Toscano G., Duca D. (2019), "Experimental Study to Support Local Sunflower Oil Chains: Production of Cold Pressed Oil in Central Italy," *Agriculture*, vol. 9, is. 11, p. 231, <https://doi.org/10.3390/agriculture9110231>.
 18. Osmak, A. A., Seregin A. A. (2021), "Al'ternatyvni vy'dy' paly'va – perspekty'vny'j napryam rozvy'tku energety'chnogo kompleksu Ukrainy' [Alternative fuels – a promising direction for the energy complex of Ukraine]", *Enerhotekhnologii ta resursozbezhenia* [Energy Technologies & Resource Saving], no. 1, pp. 53–58, <https://doi.org/10.33070/etars.1.2021.06>.
 19. Novaes E., Kirst M., Chiang V., Winter-Sederoff H., Sederoff R. (2010), "Lignin and Biomass: A Negative Correlation for Wood Formation and Lignin Content in Trees", *Plant Physiology*, vol. 154, is. 2, pp. 555–561, <https://doi.org/10.1104/pp.110.161281>.
 20. Morgan T. J., Kandiyoti R. (2014), "Pyrolysis of Coals and Biomass: Analysis of Thermal Breakdown and Its Products", *Chemical Reviews*, vol. 114(3), pp. 1547–1607, <https://doi.org/10.1021/cr400194p>.
 21. Solomon P. R., Hamblen D. G., Serio M. A., Yu Z.-Z., Charpenay S. (1993), "A characterization method and model for predicting coal conversion behaviour", *Fuel*, vol. 72, is. 4, pp. 469–488, [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90106-C](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90106-C).
 22. Shen D., Xiao R., Gu S., Zhang H. (2013), "The Overview of Thermal Decomposition of Cellulose in Lignocellulosic Biomass", *Cellulose – Biomass Conversion. InTechOpen*. Ed. by T. van de Ven, J. Kadla, ISBN 978-953-51-1172-6, <https://doi.org/10.5772/51883>.
 23. Niu H., Liu N. (2015), "Thermal decomposition of pine branch: Unified kinetic model on pyrolytic reactions in pyrolysis and combustion", *Fuel*, vol. 160, pp. 339–345, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.108>.
 24. Lv G., Wu S., Yang G., Chen J., Liu Y., Kong F. (2013), "Comparative Study of Pyrolysis Behaviors of Corn Stalk and its Three Components", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 104, pp. 185–193, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.08.005>.
 25. Shen D. K., Gu S. (2009), "The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products", *Bioresource Technology*, vol. 100, is. 24, pp. 6496–6504, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.095>.
 26. Pielsticker S., Gövert B., Umeki K., Kneer R. (2011), "Flash Pyrolysis Kinetics of Extracted Lignocellulosic Biomass Components", *Frontiers in Energy Research*, vol. 9, <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.737011>.
 27. Al-Farraj A., Marsh R., Steer J. (2017), "Comparison of the Pyrolysis of Olive Kernel Biomass in Fluidised and Fixed Bed Conditions", *Waste Biomass Valorization*, vol. 8, pp. 1273–1284, <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9670-6>.
 28. Xue Q., Dalluge D., Heindel T. J., Fox R. O., Brown R. C. (2012), "Experimental validation and CFD modeling study of biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors", *Fuel*, vol. 97, pp. 757–769, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.065>.

Надійшло (received) 14.12.2023

Відомості про авторів / About the Authors

Гапонич Людмила Станіславівна (Haponych Liudmyla) – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Інститут теплоенергетичних технологій НАН України, провідний науковий співробітник; м. Київ; тел.: (067) 440–22–18; e-mail: haponych@ukr.net; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4611-3193>.

Топал Олександр Іванович (Topal Oleksandr) – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Інститут теплоенергетичних технологій НАН України, завідувач відділу; м. Київ; тел.: (067) 992-99-33; e-mail: dr.topal@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9458-9420>.

Голєнко Ірина Львівна (Holenko Iryna) – кандидат технічних наук, Інститут теплоенергетичних технологій НАН України, старший науковий співробітник; м. Київ; тел.: (050) 385-86-24; e-mail: ilv.golenko@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3487-8025>.

Кобзар Сергій Григорович (Kobzar Serhii) – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Інститут технічної теплофізики НАН України, провідний науковий співробітник; м. Київ; тел.: (067) 375-63-37; e-mail: dr.topal@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8615-4400>.

Дулієнко Сергій Григорович (Dulienko Serhii) – Інститут теплоенергетичних технологій НАН України, молодший науковий співробітник; м. Київ; тел.: (063) 155-10-14; e-mail: mail2004@ukr.net; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2811-8882>.