

13. Stepacheva A., Gavrilenko A., Markova M., Monzharenko M., Yakubenok K., Sidorov A., Matveeva V., Sulman M. The use of supercritical solvents in polyaromatic conversion. *Chemical Engineering Transactions*. 2021. Vol. 86, pp. 1429–1434.
14. Stepacheva A., Markova M., Gavrilenko A., Dmitrieva A., Sulman M., Matveeva V., Sulman E. Co-processing of oil and bio-oil in the medium of supercritical solvent mixture. *Chemical Engineering Transactions*. 2020. Vol. 81, pp. 169–174.
15. Stepacheva A.A., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. Deoxygenation of fatty acids in supercritical hexane on catalysts synthesized hydrothermally for the production of biodiesel. *Chemical Engineering and Technology*. 2019. Vol. 42 (4), pp. 780–787.
16. Stepacheva A.A., Markova M.E., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. Novel catalyst synthesized by hydrothermal method for fatty acid conversion into hydrocarbons. *Chemical Engineering Transactions*. 2019. Vol. 74, pp. 223–228.

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*EMELYANOVA Sofia Denisovna* – 4th year Student of the Faculty of Chemical Engineering, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

*KHODANKOVA Anna Stanislavovna* – 4th year Student of the Faculty of Chemical Engineering, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

*STEPACHEVA Antonina Anatolyevna* – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: *a.a.stepacheva@mail.ru*

#### CITATION FOR AN ARTICLE

Emelyanova S.D., Khodankova A.S., Stepacheva A.A. Joint conversion of model compounds of heavy oil fractions and biomass // *Vestnik of Tver State Technical University. Series «Construction. Electrical engineering and chemical technologies»*. 2022. No. 1 (13), pp. 61–70.

УДК 662.71

#### СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ БЫСТРОГО И МЕДЛЕННОГО ПИРОЛИЗА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОТХОДОВ

*Ю.В. Луговой, К.В. Чалов, А.А. Степачева, Ю.Ю. Косивцов, М.Г. Сульман*  
*Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

© Луговой Ю.В., Чалов К.В.,  
Степачева А.А., Косивцов Ю.Ю.,  
Сульман М.Г., 2022

**Аннотация.** В работе представлено сравнение составов и свойств продуктов, полученных в результате медленного и быстрого пиролиза костры льна. Показано, что медленный пиролиз обеспечивает большую глубину превращения исходного сырья, что приводит к образованию газообразных и жидких продуктов с более высокой теплотворной

способностью (9,65 кДж/л и 16,51 МДж/кг соответственно). Твердый остаток медленного пиролиза характеризовался большей площадью поверхности и узким распределением пор по размерам по сравнению с остатком, полученным быстрым процессом.

**Ключевые слова:** сельскохозяйственные отходы, быстрый пиролиз, медленный пиролиз, состав продукта.

**DOI: 10.46573/2658-7459-2022-70-81**

## ВВЕДЕНИЕ

Экологические проблемы, связанные с использованием ископаемых видов топлива, а также сокращением запасов нефти, создают повышенный интерес к альтернативным источникам энергии. Биомасса в качестве одной из таких альтернатив считается углеродно-нейтральной, экологически чистой, возобновляемым и недорогим сырьем для производства энергии. Существует множество исследований по переработке биомассы, в том числе термические, электрохимические и биохимические методы. Однако тепловая конверсия остается основным подходом к конверсии этого возобновляемого источника [1]. Среди термических методов пиролиз является одним из наиболее подходящих для производства горючего газа, бионефти и биоугля [2–6].

Выход и состав продуктов пиролиза зависят от условий процесса, присутствия катализатора, типа реактора, предварительной обработки исходного сырья и режима нагрева [7–9]. Для успешного превращения биомассы в ценные соединения могут быть применены две основные технологии:

- 1) медленный пиролиз, который заключается в медленном нагреве (5–10 °С/мин) исходного сырья с высоким временем его удерживания в зоне нагрева;
- 2) быстрый пиролиз, который заключается в быстром нагреве биомассы (100–120 °С/мин) [10–12].

Согласно литературным данным, медленный пиролиз приводит в основном к образованию пиролизных газов и углеродного остатка [13, 14], а быстрый позволяет получать бионефть с высоким выходом [6, 15].

В данной работе приведены результаты исследований термохимического разложения сельскохозяйственных отходов с помощью быстрого и медленного пиролиза. Проведено сравнение выхода, состава и свойств газообразных, жидких и твердых продуктов пиролиза отходов переработки льна. По составу и свойствам костра льна близка к древесной биомассе. Этот тип отходов является недорогим и перспективным материалом, который может быть использован для производства энергии.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### *Сырье для процесса пиролиза*

Костра льна была получена из Федерального научно-исследовательского центра лубяных культур. Экспериментально были определены свойства и состав исходного сырья (табл. 1).

Таблица 1

## Состав и свойства костры льна

Характеристики	Значение
Компоненты, %	
гемицеллюлоза	15,2
целлюлоза	38,1
лигнин	27,7
экстрактивные вещества	9,9
Элементный состав, %	
С	46,9
Н	5,7
N	0,6
O	37,5
S	0,1
Влажность, %	3,8
Зольность, %	4,2
Низшая теплота сгорания, МДж/кг	17,3

**Процедура медленного пиролиза**

Образец костры льна массой 3 г загружали в реактор 1 (рис. 1) и продували азотом с помощью клапана 2. Реактор нагревали до 600 °С с помощью электропечи 6, оснащенной терморегулятором 7 с термопарой. Экспериментальная установка оснащена пробоотборником 3 для отбора проб газа и водной ловушкой 4 для отделения жидких продуктов пиролиза. Массы твердых и жидких продуктов определялись как разница между массой реактора и ловушки для жидкости до и после эксперимента. Газообразные продукты собираются в эвдиометре 5. Продолжительность эксперимента составляла 96 мин.

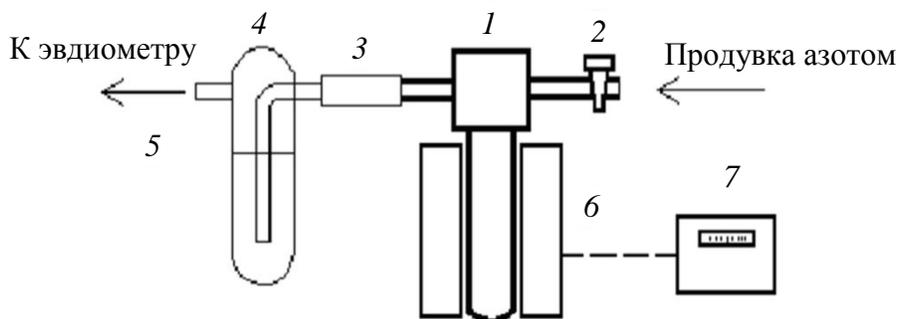


Рис. 1. Схема реактора медленного пиролиза

**Процедура быстрого пиролиза**

Образец костры льна массой 20 г загружали в загрузочное устройство 1 (рис. 2) с электрическим низкоскоростным смесителем, который обеспечивает равномерную подачу частиц сырья в реактор. Скорость вращения шнекового подающего устройства регулируется приспособлением, соединенным с мотором 4. Скорость вращения шнекового подающего устройства определяет время пребывания сырья в зоне нагрева внутри трубчатого реактора пиролиза 2. Нагрев реактора до 600 °С осуществляли с помощью

индукционной печи 3. Длина зоны нагрева – 10 см. После зоны нагрева реакционная смесь проходит через разгрузочный бункер 5. Летучие продукты собираются в колбе 6, соединенной с обратным холодильником 7. Газообразные продукты отделяются в водной ловушке 8 и собираются в эвдиометре 9. Продолжительность эксперимента составляла 4,4 с.

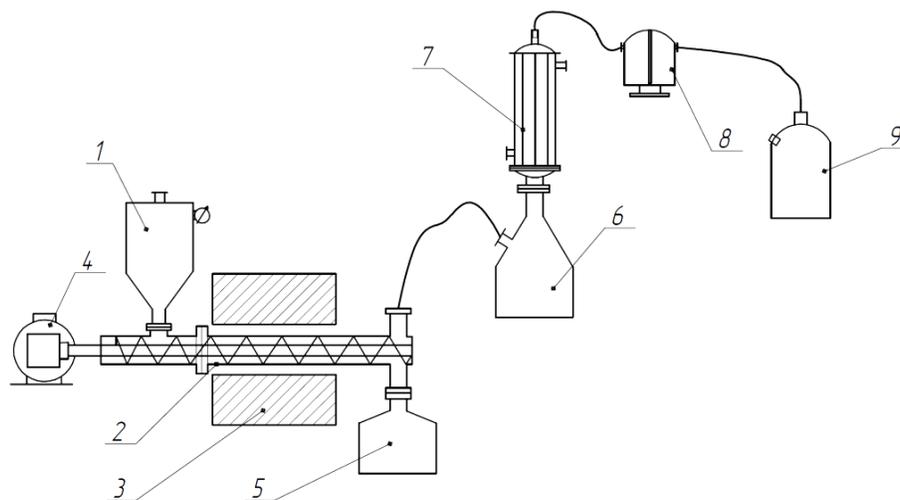


Рис. 2. Схема реактора быстрого пиролиза

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для сравнения влияния метода пиролиза на выход продуктов была проведена оценка их массы. Полученные результаты представлены на рис. 3.

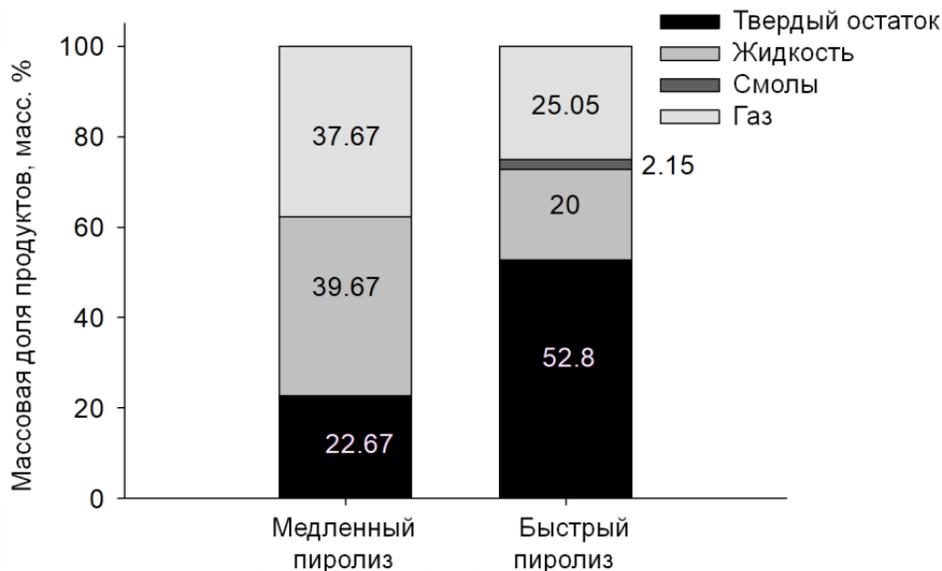


Рис. 3. Выход продуктов быстрого и медленного пиролиза костры льна

Медленный пиролиз обеспечивает более высокий выход газообразных и жидких продуктов по сравнению со значениями, полученными при быстром процессе. Это можно

объяснить увеличением степени конверсии исходного сырья при одновременном увеличении времени его пребывания в зоне нагрева. Интересно отметить, что быстрый пиролиз костры льна характеризуется относительно низким выходом жидких продуктов по сравнению с литературными данными для быстрого пиролиза биомассы [6, 15]. Возможно, это связано с высоким содержанием золы и углерода, которые могут катализировать вторичные реакции крекинга, а также с высокой влажностью исходного сырья, приводящей к образованию синтез-газа [16, 17].

Помимо сравнения выхода продуктов медленного и быстрого пиролиза, было проведено сравнение их состава. В табл. 2 представлены данные о составе и свойствах газообразных продуктов. Анализ проводился методом газовой хроматографии с использованием аналитического комплекса на базе хроматографа «Кристаллюкс-4000М».

Таблица 2

Состав газообразных продуктов быстрого и медленного пиролиза костры льна

Показатель	Медленный пиролиз	Быстрый пиролиз
$V_{\text{газа}}$ , мл/г сырья	182	157
$\text{CH}_4$ , об. %	14,43	6,07
$\text{C}_2\text{H}_4$ , об. %	0,53	1,17
$\text{C}_2\text{H}_6$ , об. %	1,10	0,62
$\text{C}_3\text{H}_8$ , об. %	0,20	0,14
$\text{C}_4\text{H}_{10}$ , об. %	0,25	0,78
$\text{H}_2$ , об. %	6,93	5,49
$\text{CO}$ , об. %	18,76	18,10
$\text{CO}_2$ , об. %	12,74	3,50
$\text{N}_2$ , об. %	40,53	63,90
Смолы, об. %	4,53	0,23
Низшая теплота сгорания, кДж/л	9,65	7,05

Примечание.  $V_{\text{газа}}$  – объем газообразных продуктов.

Согласно полученным данным, объем газообразных продуктов, полученных при медленном пиролизе на единицу массы исходного сырья, был выше, чем при быстром пиролизе. Это можно объяснить более длительным пребыванием в зоне нагрева и, соответственно, более высокой степенью термического разложения [18]. Медленный пиролиз приводит к образованию большего количества метана (в 2,38 раза), этана (в 1,77 раза) и пропана (в 1,42 раза). Однако, учитывая низкое значение общей концентрации углеводородов в пиролизных газах, такая разница не сильно влияет на теплотворную способность. Следует отметить, что медленный пиролиз дает в 3,64 раза больший выход  $\text{CO}_2$  по сравнению с быстрым. Было установлено, что концентрация этилена в газообразных продуктах выше для процесса быстрого пиролиза в 2,2 раза.

Анализ жидкой фазы продуктов пиролиза, полученных при 600 °С, проводили с использованием GCMS-QP2010S. Обобщенные результаты представлены на рис. 4.

Следует отметить, что жидкие продукты содержат большое количество низкомолекулярных карбонильных и карбоновых соединений (уксусной кислоты и ацетатов, ацетона и т. д.), которые могут соответствовать продуктам разложения

экстрактивных веществ и целлюлозы [19]. Полученные фураны и пираны являются продуктами разложения гемицеллюлозы и целлюлозы [9, 19]. Фенолы образуются при разрушении лигнина и гемицеллюлозы [16, 20]. Состав жидких продуктов в обоих режимах пиролиза близок друг к другу. Однако быстрый пиролиз приводит к образованию большего количества карбоновых и карбонильных соединений, а также фуранов. Это можно объяснить более низкой конверсией исходного сырья и низкой степенью разложения лигнина. Более того, при быстром пиролизе наблюдалось образование смол, которые могут быть результатом вторичных процессов, таких как альдольная конденсация.

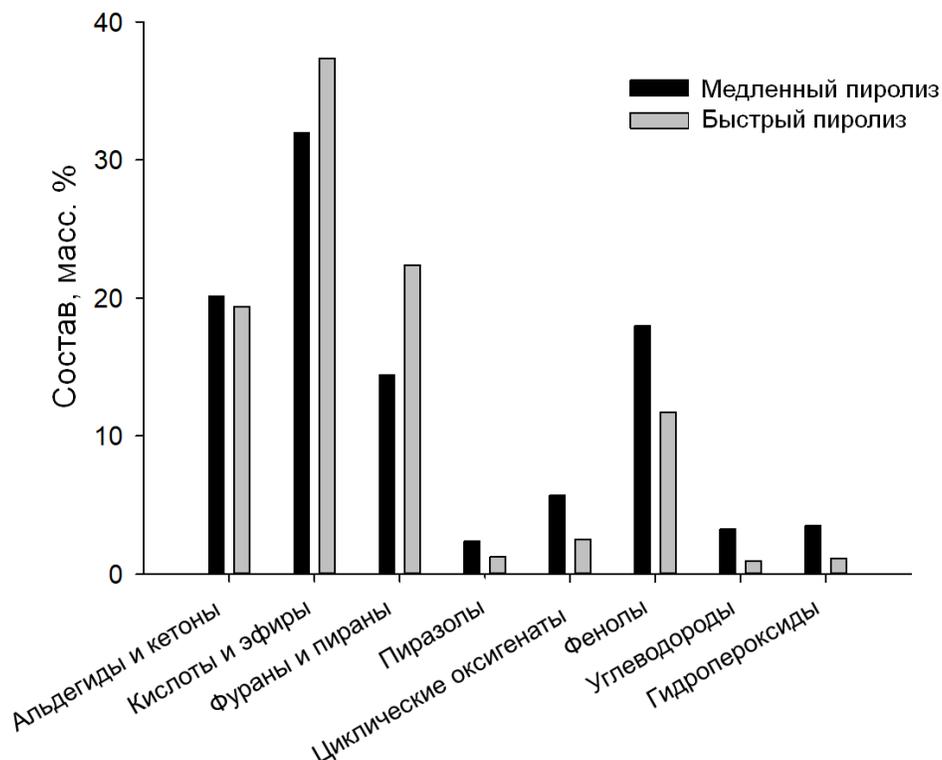


Рис. 4. Состав жидких продуктов быстрого и медленного пиролиза костры льна

Свойства биоугля сильно зависят от условий процесса, таких как температура и время нагрева [21]. Поскольку углеродный остаток пиролиза часто используется в качестве сорбционного материала, его пористость играет важную роль. Твердый остаток, полученный в результате медленного и быстрого пиролиза при 600 °С, был проанализирован методом элементного анализа и низкотемпературной адсорбции азота. Результаты анализа представлены в табл. 3.

Данные элементного анализа показывают, что при медленном пиролизе содержание углерода в твердом остатке было выше, в то время как содержание кислорода и водорода было ниже по сравнению с продуктом быстрого пиролиза. Это может указывать на более высокую степень разложения исходного сырья в процессе медленного пиролиза. Биоуголь, полученный в процессе медленного пиролиза, характеризуется более высокой удельной площадью поверхности и узким распределением пор по размерам, в то время как углеродный остаток, полученный в результате быстрого пиролиза, демонстрирует широкое распределение пор по размерам. Это соответствует литературным данным [22].

При медленном пиролизе клеточная структура исходного сырья практически не изменяется, что приводит к сохранению морфологии биоугля. При быстром пиролизе, напротив, внутреннее избыточное давление приводит к образованию внутренних полостей и слипанию мелких пор [23, 24].

Таблица 3

Свойства углеродного остатка быстрого и медленного пиролиза костры льна

Показатель	Медленный пиролиз	Быстрый пиролиз
Элементный состав		
Концентрация, масс. %		
С	65,9	64,8
Н	6,7	6,9
О	12,6	13,5
N	0,8	0,9
другие элементы	14,0	13,9
Распределение пор по размерам, %		
< 6 нм	29,28	20,48
6–8 нм	14,05	15,18
8–10 нм	7,28	9,32
10–12 нм	8,20	9,61
12–16 нм	8,06	8,92
16–20 нм	7,39	6,59
20–80 нм	20,25	26,62
> 80 нм	5,48	3,28
Объем пор, мл/г	0,025	0,019
Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г		
по модели Ленгмюра	1,7	1,1
по модели Брунауэра – Эммета – Теллера	2,9	2,3

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено сравнение выхода, состава и свойств газообразных, жидких и твердых продуктов, полученных медленным и быстрым пиролизом костры льна. На основании полученных результатов можно сделать выводы:

1. Процесс медленного пиролиза характеризуется более высоким выходом газообразных и жидких продуктов и, следовательно, более низким выходом твердого остатка из-за большей глубины переработки исходного сырья.

2. Состав газообразных продуктов, полученных при медленном и быстром пиролизе, близок к синтез-газу.

3. В процессе медленного пиролиза наблюдалось образование большего количества легких углеводородов, обеспечивающих более высокую теплотворную способность газов.

4. Состав жидкого продукта схож для медленного и быстрого пиролиза.

5. Элементный состав биоугля, полученного быстрым пиролизом, характеризуется более высоким содержанием кислорода, меньшей площадью поверхности и широким распределением пор по размерам.

**БЛАГОДАРНОСТИ**

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 20-69-47084).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Brown R.C. Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power. New York: John Wiley & Sons. 2019. 408 p.
2. Dai L., Wang Y., Liu Y., He C., Ruan R., Yu Z., Jiang L., Zeng Z., Wu Q. A review on selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass // *Science of the Total Environment*. 2020. Vol. 749. Article 142386. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142386>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720359155?via%3Dihub> (дата обращения: 23.01.2022).
3. Liu C., Wang H., Karim A.M., Sun J., Wang Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass // *Chemical Society Reviews*. 2014. Vol. 43 (22). P. 7594–7623. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CS60414D>.
4. Mortensen P.M., Grunwaldt J.D., Jensen P.A., Knudsen K.G., Jensen A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels // *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 407 (1-2). P. 1–19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>.
5. Chen W., Chen Y., Yang H., Li K., Chen X., Chen H. Investigation on biomass nitrogen-enriched pyrolysis: influence of temperature // *Bioresource Technology*. 2018. Vol. 249. P. 247–253. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.022>.
6. Akhtar J., Saidina Amin N. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2012. Vol. 16 (7). P. 5101–5109. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.033>.
7. Carpenter D., Westover T.L., Czernik S., Jablonski W. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment high-quality oil during the pyrolysis of lignin // *Renewable Energy*. 2019. Vol. 144. P. 147–152. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3GC41631C>.
8. Kumar R., Strezov V., Weldekidan H., He J., Singh S., Kan T., Dastjerdi B. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: a review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020. Vol. 123. Article 109763. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109763>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032120300599> (дата обращения: 23.01.2022).
9. Zhou S., Xue Y., Cai C., Ni Z., Zhou Z. An understanding for improved biomass pyrolysis: toward a systematic comparison of different acid pretreatments // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 411. Article 128513. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128513>. URL: <https://biofuels.sjtu.edu.cn/1-s2.0-S138589472100111X-main.pdf> (дата обращения: 23.01.2022).
10. Mettler M.S., Mushrif S.H., Paulsen A.D., Javadekar A.D., Vlachos D.G., Dauenhauer P.J. Revealing pyrolysis chemistry for biofuels production: conversion of cellulose to furans and small oxygenates // *Energy & Environmental Science*. 2012. Vol. 5 (1). P. 5414–5424. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1EE02743C>.
11. Isahak W.N.R.W., Hisham M.W.M., Yarmo M.A., Yun Hin T.-Y. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method // *Renewable Sustainable Energy Reviews*. 2012. Vol. 16 (8). P. 5910–5923. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039>.
12. French R., Czernik S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production // *Fuel Processing & Technology*. 2012. Vol. 91 (1). P. 25–32. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.011>.

13. Anca-Couce A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2016. Vol. 53. P. 41–79. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.10.002>.
14. Gonzalez J.F., Roman S., Encinar J.M., Martinez G. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009. Vol. 85 (1-2). P. 134–141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.035>.
15. Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review // *Energy & Fuels*. 2006. Vol. 20 (3). P. 848–889. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef0502397>.
16. Mu W., Ben H., Ragauskas A., Deng Y. Lignin pyrolysis components and upgrading – technology review // *BioEnergy Research*. 2013. Vol. 6 (4). P. 1183–1204. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12155-013-9314-7>.
17. Zhu H., Yi B., Hu H., Fan Q., Wang H., Yao H. The effects of char and potassium on the fast pyrolysis behaviors of biomass in an infrared-heating condition // *Energy*. 2021. Vol. 214. Article 119065. DOI: 10.1016/j.energy.2020.119065. URL: <https://en.x-mol.com/paper/article/1315811536294612992> (дата обращения: 23.01.2022).
18. Al Arni S. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel // *Renewable Energy*. 2018. Vol. 124. P. 197–201. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.060>.
19. Mettler M.S., Vlachos D.G., Dauenhauer P.J. Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels // *Energy Environment Science*. 2012. Vol. 5 (7). P. 7797–7809. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2EE21679E>.
20. Patwardhan P.R., Brown R.C., Shanks B.H. Product distribution from the fast pyrolysis of hemicelluloses // *ChemSusChem*. 2011. Vol. 4 (5). P. 636–643. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201000425>.
21. Yuan T., He W., Yin G., Xu S. Comparison of bio-chars formation derived from fast and slow pyrolysis of walnut shell // *Fuel*. 2020. Vol. 261. Article 116450. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116450. URL: [https://www.researchgate.net/publication/338971557\\_Comparison\\_of\\_bio-chars\\_formation\\_derived\\_from\\_fast\\_and\\_slow\\_pyrolysis\\_of\\_walnut\\_shell](https://www.researchgate.net/publication/338971557_Comparison_of_bio-chars_formation_derived_from_fast_and_slow_pyrolysis_of_walnut_shell) (дата обращения: 23.01.2022).
22. Mortari D.A., Perondi D., Rossi G.B., Bonato J.L., Godinho M., Pereira F.M. The influence of water-soluble inorganic matter on combustion of grape pomace and its chars produced by slow and fast pyrolysis // *Fuel*. 2021. Vol. 284. Article 118880. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118880. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236120318767> (дата обращения: 23.01.2022).
23. Kurosaki F., Ishimaru K., Hata T., Bronsveld P., Kobayashi E., Imamura Y. Microstructure of wood charcoal prepared by flash heating // *Carbon*. 2003. Vol. 41. P. 3057–3062. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00434-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00434-2).
24. Della Rocca P.A., Cerrella E.G., Bonelli P.R., Cukierman A.L. Pyrolysis of hardwoods residues: on kinetics and chars characterization // *Biomass Bioenergy*. 1999. Vol. 16. P. 79–88. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(98\)00067-1](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(98)00067-1).

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

*СТЕПАЧЕВА Антонина Анатольевна* – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

*КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич* – д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: kosivtsov@science.tver.ru

*СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич* – д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Луговой Ю.В., Чалов К.В., Степачева А.А., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г. Сравнение результатов быстрого и медленного пиролиза сельскохозяйственных отходов // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2022. № 1 (13). С. 70–81.

---

## COMPARISON OF THE RESULTS OF FAST AND SLOW PYROLYSIS OF AGRICULTURAL WASTE

*Y.V. Lugovoy, K.V. Chalov, A.A. Stepacheva, Y.Y. Kosivcov, M.G. Sulman*  
*Tver State Technical University (Tver)*

**Abstract.** The paper presents a comparison of the composition and properties of products obtained as a result of slow and fast pyrolysis of flax bonfires. It has been shown that slow pyrolysis provides a greater depth of transformation of the feedstock, which leads to the formation of gaseous and liquid products with higher calorific value (9,65 kJ/l and 16,51 MJ/kg, respectively). The solid residue of slow pyrolysis was characterized by a larger surface area and a narrow pore size distribution compared to the residue obtained by a fast process.

**Keywords:** agricultural waste, fast pyrolysis, slow pyrolysis, product composition.

### REFERENCES

1. Brown R.C. Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power. New York: John Wiley & Sons. 2019. 408 p.
2. Dai L., Wang Y., Liu Y., He C., Ruan R., Yu Z., Jiang L., Zeng Z., Wu Q. A review on selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Science of the Total Environment*. 2020. Vol. 749. Article 142386. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142386>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720359155?via%3Dihub> (date of access: 23.01.2022).
3. Liu C., Wang H., Karim A.M., Sun J., Wang Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Chemical Society Reviews*. 2014. Vol. 43 (22), pp. 7594–7623. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CS60414D>.
4. Mortensen P.M., Grunwaldt J.D., Jensen P.A., Knudsen K.G., Jensen A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 407 (1-2), pp. 1–19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>.

5. Chen W., Chen Y., Yang H., Li K., Chen X., Chen H. Investigation on biomass nitrogen-enriched pyrolysis: influence of temperature. *Bioresource Technology*. 2018. Vol. 249, pp. 247–253. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.022>.
6. Akhtar J., Saidina Amin N. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2012. Vol. 16 (7), pp. 5101–5109. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.033>.
7. Carpenter D., Westover T.L., Czernik S., Jablonski W. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment high-quality oil during the pyrolysis of lignin. *Renewable Energy*. 2019. Vol. 144, pp. 147–152. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3GC41631C>.
8. Kumar R., Strezov V., Weldekidan H., He J., Singh S., Kan T., Dastjerdi B. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: a review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020. Vol. 123. Article 109763. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109763>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032120300599> (date of access: 23.01.2022).
9. Zhou S., Xue Y., Cai C., Ni Z., Zhou Z. An understanding for improved biomass pyrolysis: toward a systematic comparison of different acid pretreatments. *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 411. Article 128513. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128513>. URL: <https://biofuels.sjtu.edu.cn/1-s2.0-S138589472100111X-main.pdf> (date of access: 23.01.2022).
10. Mettler M.S., Mushrif S.H., Paulsen A.D., Javadekar A.D., Vlachos D.G., Dauenhauer P.J. Revealing pyrolysis chemistry for biofuels production: conversion of cellulose to furans and small oxygenates. *Energy & Environmental Science*. 2012. Vol. 5 (1), pp. 5414–5424. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1EE02743C>.
11. Isahak W.N.R.W., Hisham M.W.M., Yarmo M.A., Yun Hin T.-Y. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable Sustainable Energy Reviews*. 2012. Vol. 16 (8), pp. 5910–5923. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039>.
12. French R., Czernik S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Processing & Technology*. 2012. Vol. 91 (1), pp. 25–32. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.011>.
13. Anca-Couce A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2016. Vol. 53, pp. 41–79. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.10.002>.
14. Gonzalez J.F., Roman S., Encinar J.M., Martinez G. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009. Vol. 85 (1-2), pp. 134–141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.035>.
15. Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels*. 2006. Vol. 20 (3), pp. 848–889. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef0502397>.
16. Mu W., Ben H., Ragauskas A., Deng Y. Lignin pyrolysis components and upgrading – technology review. *BioEnergy Research*. 2013. Vol. 6 (4), pp. 1183–1204. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12155-013-9314-7>.
17. Zhu H., Yi B., Hu H., Fan Q., Wang H., Yao H. The effects of char and potassium on the fast pyrolysis behaviors of biomass in an infrared-heating condition. *Energy*. 2021. Vol. 214. Article 119065. DOI: [10.1016/j.energy.2020.119065](https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119065). URL: <https://en.x-mol.com/paper/article/1315811536294612992> (date of access: 23.01.2022).
18. Al Arni S. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. *Renewable Energy*. 2018. Vol. 124, pp. 197–201. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.060>.

19. Mettler M.S., Vlachos D.G., Dauenhauer P.J. Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels. *Energy Environment Science*. 2012. Vol. 5 (7), pp. 7797–7809. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2EE21679E>.
20. Patwardhan P.R., Brown R.C., Shanks B.H. Product distribution from the fast pyrolysis of hemicelluloses. *ChemSusChem*. 2011. Vol. 4 (5), pp. 636–643. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201000425>.
21. Yuan T., He W., Yin G., Xu S. Comparison of bio-chars formation derived from fast and slow pyrolysis of walnut shell. *Fuel*. 2020. Vol. 261. Article 116450. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116450. URL: [https://www.researchgate.net/publication/338971557\\_Comparison\\_of\\_bio-chars\\_formation\\_derived\\_from\\_fast\\_and\\_slow\\_pyrolysis\\_of\\_walnut\\_shell](https://www.researchgate.net/publication/338971557_Comparison_of_bio-chars_formation_derived_from_fast_and_slow_pyrolysis_of_walnut_shell) (date of access: 23.01.2022).
22. Mortari D.A., Perondi D., Rossi G.B., Bonato J.L., Godinho M., Pereira F.M. The influence of water-soluble inorganic matter on combustion of grape pomace and its chars produced by slow and fast pyrolysis. *Fuel*. 2021. Vol. 284. Article 118880. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118880. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236120318767> (date of access: 23.01.2022).
23. Kurosaki F., Ishimaru K., Hata T., Bronsveld P., Kobayashi E., Imamura Y. Microstructure of wood charcoal prepared by flash heating. *Carbon*. 2003. Vol. 41, pp. 3057–3062. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00434-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00434-2).
24. Della Rocca P.A., Cerrella E.G., Bonelli P.R., Cukierman A.L. Pyrolysis of hardwoods residues: on kinetics and chars characterization. *Biomass Bioenergy*. 1999. Vol. 16, pp. 79–88. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(98\)00067-1](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(98)00067-1).

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*LUGOVOY Yury Vladimirovich* – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

*CHALOV Kirill Vyacheslavovich* – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemistry and Technology of Polymers, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

*STEPACHEVA Antonina Anatolyevna* – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: [a.a.stepacheva@mail.ru](mailto:a.a.stepacheva@mail.ru)

*KOSIVCOV Yury Yurievich* – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: [kosivtsov@science.tver.ru](mailto:kosivtsov@science.tver.ru)

*SULMAN Mikhail Gennadievich* – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026.

#### CITATION FOR AN ARTICLE

Lugovoy Y.V., Chalov K.V., Stepacheva A.A., Kosivcov Y.Y., Sulman M.G. Comparison of the results of fast and slow pyrolysis of agricultural waste // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Construction. Electrical engineering and chemical technologies». 2022. No. 1 (13), pp. 70–81.