

Выполнение упражнения планка показало хорошие результаты. В основном, наш выпускник имеет сносный пресс: среднее время выполнения планки составило  $46,2 \pm 8,9$  секунд. При этом подсчет чсс до и после упражнения показал неоднозначные результаты: оценка по пятибалльной системе по приросту пульса со средним баллом в  $2,99 \pm 1,2$  ( $15,2 \pm 1,5$  в секундах)

Исследование вегетативного обеспечения деятельности проведено при помощи анкетирования на вегетативную устойчивость, расчета индекса Кердо, ортостатической пробы и пробы Мартине, а также по результатам КИГ. Индекс Кердо (может выражаться в отрицательном и положительном значениях) в среднем составил  $4,65 \pm 9,43$  и соответствовал равновесию ВНС или эйтонии (от  $-17$  до  $+15$ ). Тест на вегетативную устойчивость выявил отсутствие лабильности у нашего студента и выражен в среднем балле  $6,9 \pm 1,8$  (максимальный балл 16). Ортостатическая проба, оцененная по прибавке чсс при перемене положения тела, по пятибалльной системе (при помощи таблицы) составила у нашего студента  $3,12 \pm 1,16$  ( $13,2 \pm 1,1$  секунд). Проба Мартине (с приседаниями) оценена по проценту прироста пульса и составила  $3,81 \pm 0,6$  или  $49,8 \pm 1,0\%$  прироста пульса. Были выявлены студенты с выраженным приростом пульса даже при переходе из горизонтального в вертикальное положение (например  $51$  уд/с) и высоким уровнем вегетативной лабильности по тесту, для которых мы ввели дополнительное исследование – кардиоинтервалографию (КИГ). В результате проведения КИГ у  $67,2\%$  студентов выявлена исходная ваготония, у  $27,3\%$  – симпатотония и лишь у нескольких студентов ( $5,5\%$ ) было выявлено относительное равновесие или эйтония. У подавляющего большинства ( $89,5\%$ ) в ортопноэ выявлена гиперсимпатотония и симпатотония, даже у студентов с исходной ваготонией.

Оценка самими студентами уровня своего здоровья показала, что в среднем из возможных 29 баллов нездоровья студент-шестикурсник выбрал всего  $5,4 \pm 2,1$  балл. Оценка физического состояния по методу Пироговой показала средний уровень в  $3,14 \pm 0,6$  балл. Итоговый подсчет биологического возраста выявил таковой в  $27,3 \pm 7,5$  лет.

### Выводы

Таким образом, состояние функционального здоровья выпускника ДВГМУ показа-

ло наличие вестибулярной и общей физической детренированности, низкие показатели вегетативного обеспечения деятельности (пробы с нагрузкой и с задержкой дыхания, ортостатическая проба), средний уровень социальной адаптации, депрессии и стрессоустойчивости, при этом сам выпускник оценивает себя здоровым и вегетативно устойчивым. Учитывая полученные данные, были даны заключение и рекомендации по образу жизни, питанию, тренировкам: дыхательной гимнастике, упражнениям физической культуры, техникам медитации. В дальнейшем (и в том числе по просьбам самих студентов) будут разработаны тесты и рекомендации по выбору специализации. Но даже с учетом полученных данных уже понятно, что некоторым выпускникам противопоставлено долгое вертикальное положение в операционной и бессонные ночи – дежурства. И то, что практически каждому студенту необходимо заняться собой и тренировать те системы, по которым он получил низкий или средний балл. Поэтому считаем целесообразным проведение таких занятий в перспективе и их расширение.

### Список литературы

1. Гуринова Л.И., Галушко Н.А., Дубинина В.В. Анализ заболеваемости студентов первого курса Дальневосточного государственного медицинского университета // Материалы 70-й итоговой научной конференции молодых ученых и студентов; под ред. д.м.н. Е.Н. Сазоновой. Хабаровск, 2013. С. 355-358.
2. Методы оценки физического и функционального состояния студентов специального учебного отделения: учеб.-метод. пособие / В.Б. Мандриков, М.П. Мицулина. Волгоград: Изд-во ВолГМУ, 2006. 48 с.
3. Соколовская Л.Б. Актуализация духовно-творческого потенциала личности как фактора психологического здоровья молодого человека. Красноярск, 2005. 177 с.
4. Соколов А.В. Интегральная оценка резервов здоровья в восстановительной медицине // Вестник восст. мед. 2002. № 1. С. 16-18.
5. Судаков К.В. Диагноз здоровья. М.: ММА им. И.М. Сеченова, 1992. 120 с.
6. Сысоева О.В. Социально-гигиенические аспекты формирования здоровьесохраняющего поведения студентов высших учебных заведений: автореф. дис. ... канд. мед. наук. Хабаровск, 2009. 25 с.
7. Ханнин Ю.Л. Краткое руководство к применению шкалы реактивной и личностной тревожности Ч.Д. Спилберга. Л.: ЛНИИФК, 1976. 40 с.
8. Шагина И.Р. Медико-социальный анализ влияния учебного процесса на состояние здоровья студентов медицинского вуза по Астраханской области: автореф. дис. ... канд. мед. наук. Астрахань, 2010. 25 с.
9. Additive pressor effects of caffeine and stress in male medical students at risk for hypertension / J.D. Schepard, M. Al-Absi, T.L. Whitsett et al. // Am. J. Hypertens. 2000. Vol. 13. P. 475-481.

УДК 662.7

## ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОКСОВОГО ОСТАТКА БИОТОПЛИВА В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА

Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Любов В.К.

ГОУ ВПО «Северный Арктический федеральный университет им. М.В. Ломоносова»,  
Архангельск, e-mail: p.marjyandishev@narfu.ru

Изучено изменение морфологической структуры коксового остатка биотоплива разных пород древесины (береза, ель) и пеллет из ели в процессе термического разложения (пиролиза) в среде аргона до температуры 700°C. Сделано сравнение исходной морфологической структуры и структуры коксового остатка древесного биотоплива. Изображение исходного образца показывает, что структура березы имеет волокнистый характер с буграми. После процесса термического разложения, коксовый остаток березы претерпевает значительные морфологические изменения: сформирована пористая структура, отчетливо видно сжатие волокон в процессе выхода летучих веществ. Исходная структура ели также имеет волокнистый характер, как и береза. В отличие от березы у ели отчетливо видна прямоугольная структура волокна, при этом наблюдаются рытвины и каналы. В коксовом остатке отчетливо видны поры, причем средний размер пор 115 нм. Процесс производства пеллет влияет на исходную структуру ели. При этом начальная прямоугольная волокнистая структура разрушается и образуется большое количество рытвин. Коксовый остаток имеет примерно такую же структуру, что и коксовой остаток ели после процесса пиролиза. Отличие в количестве пор и их размере. У пеллет средняя ширина пор коксового остатка еще больше чем у ели, примерно 230-240 нм. Данные поры также относятся к макропорам.

**Ключевые слова:** древесная биомасса, пиролиз, коксовый остаток, морфология, пористая структура

## CHANGE OF THE MORPHOLOGICAL STRUCTURE OF THE BIOFUELS CHAR DURING THE PYROLYSIS PROCESS

Maryandyshev P.A., Chernov A.A., Lyubov V.K.

Northern Arctic Federal University n.a. M.V. Lomonosov, Arkhangelsk,  
e-mail: p.marjyandishev@narfu.ru

Morphological structure of the char of biofuels of different kinds (birch, spruce) and spruce pellets was studied after the process of thermal decomposition (pyrolysis) in the Argon environment up to 700°C. Comparison of the morphological structure of the raw material and char was done. Representation of the raw material shows that birch has a fibrous structure with lumps. After the process of the thermal decomposition birch char undergoes significant morphological changes: pore structure is formed, fibers shrinkage can be noticed. Initial structure of spruce can also be characterized as fibrous as a birch. The difference is that spruce structure has a rectangular fibers form and grooves and ditches can be seen. Char has a pore structure with an average size of 115 nm. Process of pellets production influences on initial spruce structure. At the same time initial rectangular structure is lost with a huge amounts of grooves. Char has approximately the same structure as a char of spruce after the pyrolysis process. Difference is the pore amounts and its size. Pellets have an average width more than spruce, approximately 230-240 nm. Such pores can be considered as macropores.

**Keywords:** wood biomass, pyrolysis, char, morphology, pore structure

### Введение

Биотопливо является чистым возобновляемым источником энергии. Важной особенностью древесной биомассы является то, что в ней практически отсутствует сера и фосфор, поэтому конечными газообразными продуктами ее сгорания являются углекислый газ и водяные пары. Кроме того, расширенное использование биотоплив – продуктов включенных в замкнутый цикл производства и потребления углекислого газа представляет собой привлекательную альтернативу в развитии энергетики [1].

Древесина состоит из ряда сложных высокомолекулярных соединений, основными из которых являются: целлюлоза (33-50% массы абсолютно сухой древесины), лиг-

нин (20-30%), гемицеллюлоза (14-27%). Целлюлоза – природный полимер, полисахарид с длинной цепной молекулой, пучки которых – микрофибриллы, образуют каркас стенки клетки. Гемицеллюлозы – также природные полимеры – полисахариды, но с гораздо более короткими цепями. Лигнин – природный ароматический полимер (полифенол), определяющий способность одревесневевших клеток сопротивляться изменению формы и размера древесины.

Лигнин и целлюлоза – основные факторы, влияющие на реакционную способность биотоплива во время процесса газификации и пиролиза [2, 3, 9]. Биотопливо с более высоким содержанием целлюлозы более активно, чем с высоким содержанием лигнина [2, 5]. Выход летучих веществ в процессе термического разложения биото-

плива можно разделить на две стадии: разложение целлюлозы и лигнина. Целлюлоза разлагается быстро в диапазоне температур от 300 до 400°C, в то время лигнин от 250 до 500°C [2, 3, 6].

Реакционная способность зависит от трех главных характеристик образца: химической структуры, неорганических компонентов и пористой структуры.

Если пренебречь стадией выхода летучих веществ, реакционная способность твердой частицы можно описать следующими процессами [7]:

- диффузия пленки окислительного/газифицирующего агента;
- диффузия через слой золы и частицы;
- адсорбция на поверхности реакции;
- химическая реакция;
- десорбция газообразных продуктов с поверхности;
- диффузия газообразных продуктов через частицу и слой золы;
- диффузия газообразных продуктов через пограничную пленку в окружающую среду.

Морфологическая структура коксового остатка влияет на его реакционную способность, которая для биотоплива сильно зависит от степени выхода летучих веществ, в том числе и от условий проведения процесса пиролиза, количества и структуры неорганических включений в топливе [8]. Тем не менее, в противоположность процесса пиролиза, нет исследований или доказательств, предлагающих связь между степенью горения/газификации коксового остатка биомассы и главными составляющими биомассы: гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Влияние условий пиролиза на свойства и реакционную способность в воздухе лигноцеллюлозных коксовых остатков были исследованы в нескольких работах в зависимости от следующих параметров: скорость нагрева, температура, время выдержки и давление. Были сделаны выводы о влиянии быстрого и медленного нагрева на формирование коксового остатка, температуры, давления и времени выдержки.

### Цель исследования

Проведение исследования морфологии и изучение пористой структуры коксового остатка древесины разных пород и древесных пеллет.

### Материалы и методы исследования

Биотопливо разных пород древесины были собраны в Архангельской области РФ. Для проведения исследования были выбраны образцы из ели, березы и пеллет из ели. Ель и береза – наиболее распространенные породы древесины для Северо-Западного региона и Архангельской области. Пеллеты из ели про-

изводятся в ЗАО «Лесозавод 25» в городе Архангельске. Данное предприятие является крупным производителем пиломатериалов и гранулированного топлива из побочных продуктов распиловки. Годовой объем производства гранулированного топлива – 75 тысяч тонн. В основном пеллеты производятся их хвойных пород древесины, преобладающих в Северо-Западном регионе РФ, а именно из ели и сосны.

Предварительно, экспериментальные образцы были подвергнуты размолу в шаровой барабанной мельнице РМ 200 фирмы Retzsch, просеяны на ситовом анализаторе Retzsch AS 200 Control до гранулометрического состава от 63 до 125 мкм. Дополнительной сушке образцы не подвергались.

Средняя масса образца для наполнения тигля, помещаемого в экспериментальную установку, была выбрана 5 мг. Каждая фракция исследуемого материала подвергалась термической обработке в диапазоне температур 20-700°C в среде аргона с расходом газа 20 см<sup>3</sup>/мин. Термическое разложение образцов производилось на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449 F3 Jupiter [9], работающем в интервале температур 20-1400°C.

После осуществления процесса термического разложения в инертной среде (пиролиз до 700°C) из тигля собирался коксовый остаток. Данный коксовый остаток обрабатывался в напылительной установке Q150T [10] в пропорции 80% золота и 20% палладия. Такое распыление материала в вакууме является основным методом подготовки непроводящих и плохо проводящих образцов для исследования в сканирующем электронном микроскопе.

Морфология образцов исследовалась с помощью электронного растрового микроскопа (ЭРМ) Zeiss Sigma VP [11]. Характерной особенностью данного микроскопа является использование технологии GEMINI, т.е. технологии, обеспечивающей высокое качество изображений и точные аналитические результаты среди всех автоэмиссионных микроскопов. GEMINI представляет собой электронно-оптическую колонну, способную обеспечивать изображение высокой четкости при низком значении рабочего напряжения и сверхстабильном токе пучка во время проведения аналитических испытаний.

Морфологические изменения были исследованы путем сравнения формы и структуры исходных образцов биотоплива и образцов, подверженных процессу термического разложения (пиролизу) до 700°C. Скорость нагрева образцов составляла 10°C в минуту.

Скорость нагрева была выбрана оптимальной, так как и быстрый, и медленный нагрев оказывают сильное влияние на формирование и морфологию коксового остатка. Высокие скорости нагрева во время процесса пиролиза позволяют обеспечить более высокую реакционную способность коксового остатка, как для процесса окисления [12, 13], так и для процесса газификации [14-20]. В то время как при медленных скоростях нагрева продукты термического разложения выходят через первоначальные поры и никаких больших изменений в морфологической структуре образца не происходит [21]. При быстром нагреве начальная клеточная структура теряется [22] как следствие феномена процесса плавки [18-20]. Быстрый выход летучих веществ ведет к избыточному внутреннему давлению и объединению малых пор, образующих большие внутренние каверны и более открытую структуру дерева [13] и лигнина [15]. Вывод, при пиролизе, протекающем при атмос-

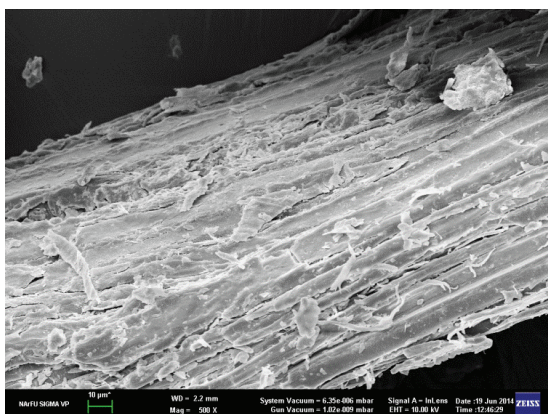
ферном давлении, коксовый остаток при низких скоростях нагрева состоит из микропор, в том время как кокосовый остаток, образующийся при высокой скорости нагрева, состоит из макропор [13, 18-20].

Увеличение максимальной скорости потери массы и выхода летучих, наблюдаемые при высоких скоростях нагрева во время процесса пиролиза, уменьшают время задержки смоляных паров в порах, таким образом, снижается активность реакций конденсации [22] и предотвращается накопление коксового остатка и конденсация фрагментов на его поверх-

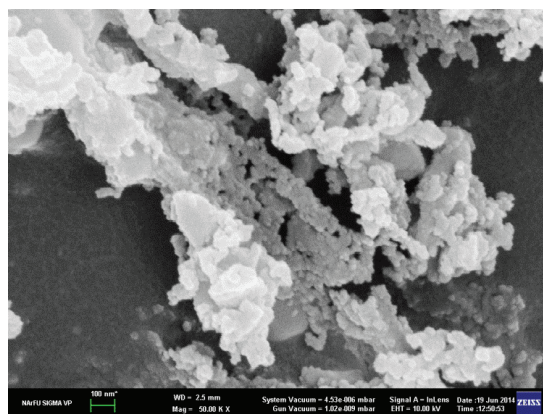
ности [18]. Эти фрагменты производят меньшие концентрации активных сторон поры (рассматривая, что пора имеет цилиндрический характер), чем коксовые остатки, сформированные из начальных реакций термического разложения твердых частиц [15].

### Результаты исследования и обсуждение

Изображения ЭРМ исходных образцов и коксового остатка березы представлены на рис. 1 а и б.



а

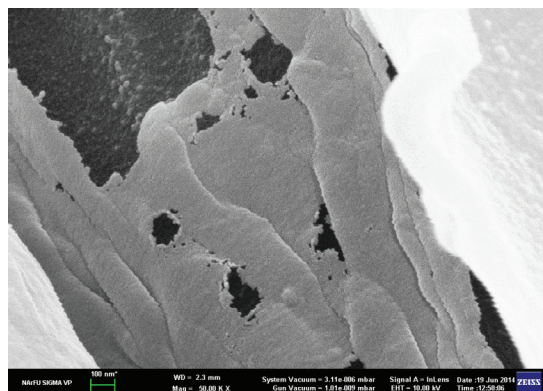


б

Рис. 1. а – морфология исходного образца березы; б – морфология коксового остатка березы



а



б

Рис. 2. а – морфология исходного образца ели; б – морфология коксового остатка ели

Изображение исходного образца показывает, что структура березы имеет волокнистый характер с буграми. После процесса термического разложения, коксовый остаток березы претерпевает значительные морфологические изменения: сформирована пористая структура, отчетливо видно сжатие волокон в процессе выхода летучих веществ.

Исходная структура ели также представляет собой волокнистый характер, как и береза (рис. 2). В отличие от березы у ели отчетливо видна прямоугольная структура волокон, при этом наблюдаются рытвины и канавы. В коксовом остатке отчетливо видны поры, причем средний размер пор 115 нм.

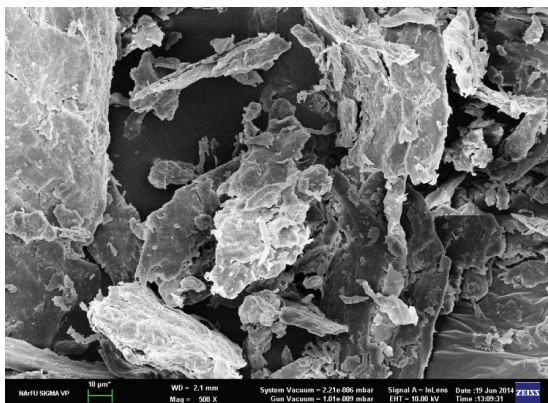
Размер пор выражается либо средним диаметром или радиусом, предполагая, что пора имеет цилиндрический характер, или шириной поры. Поры шириной менее 2 нм относятся к микропорам. Поры шириной от 2 до 50 нм называются мезопорами и поры большей ширины называются макропорами [24]. Следовательно, в коксовом остатке ели преобладают макропоры.

Процесс производства пеллет влияет на исходную структуру ели. Сравнивая рис. 2 и 3, можно заметить, что начальная прямоугольная волокнистая структура разрушается и образуется большое количество рытвин. Коксовый остаток имеет примерно та-

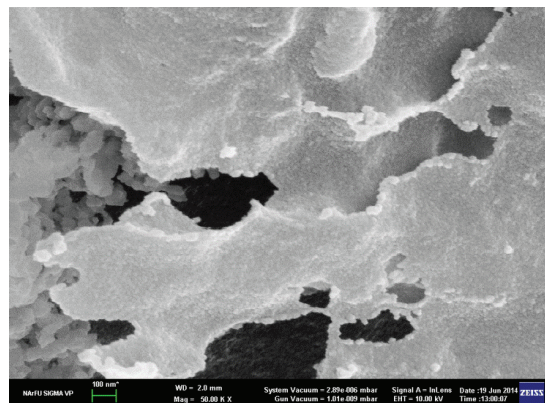
кую же структуру, что и коксовой остаток ели после процесса пиролиза. Отличие в количестве пор и их размере. У пеллет средняя ширина пор коксового остатка еще больше чем у ели, примерно 230-240 нм. Данные поры также относятся к макропорам.

Анализ литературы по исследованию коксового остатка углей [14] позволяет сделать вывод, что площадь поверхности, образуемая мезопорами и макропорами – более точный индикатор реакционной способно-

сти поверхности, чем вся площадь поверхности, включая микропоры, которые возможно и не участвуют в реакции. Таким образом, увеличение реакционной способности коксового остатка при высоких скоростях нагрева в инертной среде может быть объяснено протеканием реакций газификации в основном на поверхности больших пор [18], что может быть также связано с большей полной поверхностью поры и/или более высокой концентрацией ее активных сторон.



а



б

Рис. 3. а – морфология исходного образца пеллет из ели;  
б – морфология коксового остатка пеллет из ели

Формирование пор можно разделить на три стадии [23]. Первая стадия – для степени разложения менее 25,4%, вторая – от 25,4 до 78,9% и последняя стадия для степени разложения более 79%. Во время первой стадии образуется большое количество новых пор, часть из которых сохраняет размер и форму до конца процесса пиролиза. Далее, с увеличением степени разложения, объем пор возрастает. Во время второй стадии формируются дополнительные поры, существующие поры увеличиваются, и происходит сращивание маленьких пор с образованием больших из-за быстрого поглощения аморфного углерода и графитных кристаллов. Во время последней стадии происходит разрушение стенок пор и наружное оплавление частиц становится наиболее значительным из-за полного перемещения стенок некоторых пор. Механизм образования пор также можно рассматривать как трёхстадийное развитие: образование пор, сращивание пор и коллапс пор [23].

### Выводы

Формирование коксового остатка биотоплива в процессе пиролиза зависит напрямую как от температуры, так и от размера частицы топлива. Тем не менее, влияние размера частиц при низкой скорости на-

грева не играет столь важную роль в формировании коксового остатка, в отличие высокоскоростного нагрева. При медленной скорости нагрева образуются микропоры, которые позволяют выходить летучим веществам из внутренней области частицы, не производя при этом никаких значительных морфологических изменений в структуре коксового остатка.

### Список литературы

1. Любов В.К., Любова С.В. Повышение эффективности энергетического использования биотоплив. Архангельск, 2010. 496 с.
2. Effect of cellulose lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification / D. Lu, M. Xu, X. Liu et al. // Fuel Process Technol. 2009. 91:903-9.
3. Gani A., Naruse I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass // Renew Energ. 2007. 32:649-61.
4. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis / H. Yang, R. Yan, H. Chen et al. // Fuel. 2007. 86:1781-8.
5. Gottipati R., Mishra S. A kinetic study on pyrolysis and combustion characteristics of oil cakes: Effect of cellulose and lignin content // Fuel Chem Technol. 2011. 39:265-70.
6. Haykiri-Acma H., Yaman S., Kucukbayrak S. Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis // Fuel Process Technol. 2010. 91:759-64.
7. Moilanen A., Saviharju K., Harju T. Steam gasification reactivities of various fuel chars // Bridgwater A.V., editor. Advances in thermochemical biomass conversion. Glasgow: Blackie A&P Professional, 1994. P. 131-41.

8. Ravendraan K., Ganesh A. Adsorption characteristics and pore-development of biomass-pyrolysis char // *Fuel*. 1998. 77:769-81.
9. [http://www.narfu.ru/science/ccu/labs/thermal\\_analysis\\_and\\_calorimetry/?ELEMENT\\_ID=35395](http://www.narfu.ru/science/ccu/labs/thermal_analysis_and_calorimetry/?ELEMENT_ID=35395).
10. [http://www.narfu.ru/science/ccu/labs/electron\\_microscopy/?ELEMENT\\_ID=147896](http://www.narfu.ru/science/ccu/labs/electron_microscopy/?ELEMENT_ID=147896).
11. [http://www.narfu.ru/science/ccu/labs/electron\\_microscopy/?ELEMENT\\_ID=23075](http://www.narfu.ru/science/ccu/labs/electron_microscopy/?ELEMENT_ID=23075).
12. The combustion kinetics of char obtained by flash pyrolysis of pine wood / A.M.C. Janse, H.G. de Jonge, W. Princ, W.P.M. van Swaaij // *Ind Eng Chem Res*. 1998. 37:3909-18.
13. Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization on oxidative reactivity / M. Guerro, M.P. Ruiz, M.U. Alzueta et al. // *Anal Appl Pyrol*. 2005. 74:307-14.
14. Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles / F. Mermoud, S. Salvador, L. Van de Steene, F. Golfier // *Fuel*. 2006. 85:1473-82.
15. Kumar M., Gupta R.C. Influence of carbonization conditions on the gasification of acacia and eucalyptus wood chars by carbon dioxide // *Fuel*. 1994. 73:1922-5.
16. Moilanen A., Muhlen H.J. Characterization of gasification reactivity of peat char in pressurized conditions. Effect of product gas inhibition and inorganic material // *Fuel*. 1996. 75:1279-85.
17. Chen G., Yu Q., Sjostrom K. Reactivity of char from pyrolysis of birch wood // *Anal Appl Pyrol*. 1997. 40-41:491-9.
18. Effect of heating rate on steam gasification of biomass. 1. Reactivity of char / C. Fushimi, K. Araki, Y. Yamaguchi, A. Tsutsumi // *Ind Eng Chem Res*. 2003. 42:3922-8.
19. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars / E. Cetin, B. Moghtaderi, R. Gupta, T.F. Wall // *Fuel*. 2004. 83:2139-50.
20. Cetin E., Gupta R., Moghtaderi B. Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiate pine char structure and apparent reactivity // *Fuel*. 2005. 84:1328-34.
21. Pyrolysis of hard woods residues: on kinetics and char characterization / P.A. Della Rocca, E.G. Cerella, P.R. Bonelli, A.L. Cuckierman // *Biomass Bioenergy*. 1999. 16:79-88.
22. Microstructure of wood charcoal prepared by flash heating / F. Kurosaki, K. Ishimaru, T. Hata et al. // *Carbon*. 2003. 41:3057-62.
23. Evolution of char structure during steam gasification of the chars produced from rapid pyrolysis of rice husk / Fu Peng, Hu Song, Xiang Jun et al. // *Bioresource Tech*. 2012. 114:691-97.
24. Combustion possibility of low rank Russian peat as blended fuel of pulverized coal fired power plant / Jae Kwan Kim, Hyun Dong Lee, Hyoung Suk Kim et al. // *Ind & Eng Chem*. 20:1752-60.