

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
MATERIĀLZINĀTNES UN LIETIŠĶĀS ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

Igors URBANOVIČS

**ĀTRĀS PIROLĪZES IZMANTOŠANA KOKSNES KOMPLEKSAI
(BEZATLIKUMA) PĀRSTRĀDEI
Promocijas darba kopsavilkums**

Zinātniskie vadītāji:

Dr. habil. chem.

G.DOBELE

Dr. habil. chem.

V.KAMPARS

Rīga 2009

UDK 338.24 (075.8)
IG 710

Urbanovičs I. Ātrās pirolīzes izmantošana
koksnes kompleksai (bezatlikuma)
pārstrādei. Promocijas darba
kopsavilkums. - R.: RTU, 2009. -28 lpp.

Iespiests saskaņā ar 2009.gada 24. septembra lēmumu, protokols Nr.1



Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu Nacionālās programmas „Atbalsts doktorantūras programmu īstenošanai un pēcdoktorantūras pētījumiem” projekta „Atbalsts RTU doktorantūras attīstībai” ietvaros.

**PROMOCIJAS DARBS IZSTRĀDĀTS LATVIJAS VALSTS
KOKSNES ĶĪMIJAS INSTITŪTĀ UN RĪGAS TEHNISKAJĀ
UNIVERSITĀTĒ ĶĪMIJAS DOKTORA ZINĀTNISKĀ GRĀDA
IEGŪŠANAI ĶĪMIJAS ZINĀTNES NOZARĒ**

Promocijas darbs ķīmijas doktora grāda iegūšanai tiks publiski aizstāvēts 2009.gada 26.novembrī plkst. 15:00 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Āzenes ielā 14/24, 271. auditorijā.

Ar promocijas darbu var iepazīties RTU Zinātniskajā bibliotēkā, Ķīpsalas ielā 10, Rīga, LV-1659 un Valsts Nacionālajā bibliotēkā, Kr.Barona ielā 14, Rīga, LV- 1423 un <http://www.rtu.lv/content/view/70/304/lang,lv/>.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors, Dr.habil.chem. Andris Strakovs
Rīgas Tehniskā universitāte

Profesors, Dr.chem. Andris Morozovs
Latvijas Lauksaimniecības universitāte

Profesors, Dr.sc.ing. Jānis Zandersons
Koksnes Ķīmijas institūts

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē ķīmijas doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Igors Urbanovičs(Paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu, eksperimentālo daļu, rezultātu izvērtējumu daļu secinājumus un izmantotās literatūras sarakstu. Saturs izklāstīts uz 107 lappusēm. Darbs satur 46 attēlus, 25 tabulas, 243 literatūras avotus.

PATEICĪBAS

Izsaku pateicību saviem promocijas darba zinātniskajiem vadītājiem *Dr. habil. Chem.* Gaļinai Dobelei un *Dr. habil. Chem.* Valdim Kamparam par darba vadīšanu, savlaicīgu palīdzību, pacietību un morālu atbalstu darba izstrādes laikā.

Vēlos pateikties visiem maniem kolēģiem, kas praktiski atbalstīja mani disertācijas izstrādāšanas laikā. Gribu pateikties Gaļinai Teliševai, Tatjanai Dižbitei, Gaļinai Lebedevai, Vilhelmīnei Jurkjānei un Ērikam Samulim par noderīgiem padomiem eksperimentālajā darbā.

Sirsnīgs paldies manas ģimenes locekļiem un draugiem par viņu ticību un atbalstu.

SATURS

PROBLĒMAS BŪTĪBA UN AKTUALITĀTE	6
PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS	11
DARBA REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	12
SECINĀJUMI	25
LITERATŪRA	26

SAĪSINĀJUMI

AP	ātrā pirolīze
PyE	pirolīzes eļļa
LG	levoglikozāns
LGone	levoglikozenons
PyL	pirolīzes lignīns
PyC	hidrofilo pirolīzes eļļas komponentu frakcija
Py-GH/MS	analītiskā pirolīze
AO	aktīvā ogle
TA	lapu koksnes tehnoloģiskie atlikumi (zāģskaidas)
ABTS ^{•+}	2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin)-6-sulfonskābes radikālis
DPPH [•]	2,2-difenil-2-pikrilhidrazila hidrāta radikālis
CKA	cietais karbonizētais atlikums

PROBLĒMAS BŪTĪBA UN AKTUALITĀTE

Ātrā pirolīze ir viena no perspektīvākajām atjaunojamās augu biomasas konversijām, kurā cietās izejvielas tiek pārvērstas šķidrā pirolīzes eļļā (PyE), kas tuvākajā nākotnē konkurēs ar tradicionālo fosilo kurināmo [1-5]. Lai palielinātu PyE konkurētspēju enerģētikas un ķīmiskās rūpniecības jomās, aktīvi attīstās pētījumi, kas saistīti ar augsti efektīgu pirolīzes iekārtu izstrādi un produkta kvalitātes rādītāju uzlabošanu. Atrisinot tādas problēmas, kā ūdens daudzuma samazināšana PyE, pH līmeņa optimizācija korozijas aktivitātes samazināšanai, stabilitātes nodrošināšana ilgstošā periodā, samazināsies produkta glabāšanas un transportēšanas izmaksas, kā arī palielināsies enerģētiskā kapacitāte [6-8].

Strauji attīstās arī virziens, kurā PyE izmanto kā izejmateriālu augstas pievienotās vērtības produktu, tai skaitā, levogliskozena, levogliskozenona iegūšanai [9-11]. Minēto 1,6-anhidrocukuru augstā vērtība pamatojas uz to izmantošanu optiski aktīvo preparātu sintēzei, kas ir analogi vērtīgiem ārstnieciskiem līdzekļiem, kā arī antibiotiku, imūnsistēmas aizsargājošo medikamentu, retu cukuru sintēzei un citās jomās. Koksnes ātrā pirolīze, izmantojot katalizatorus un jaunus tehniskus risinājumus, dod iespēju regulēt 1,6-anhidrocukuru iznākumu un nodrošina produktu ātru izvadīšanu no karstās reakcijas zonas [12].

Pēdējos gados attīstās PyE fracionēšanas un ekstrakcijas metodes individuālo savienojumu vai radniecīgu īpašību savienojumu grupu (struktūra, funkcionālais sastāvs) izdalīšanai, kas paver jaunas iespējas izmantot PyE koksnes pamatkomponentu termokonversijas produktu sadalīšanai [13-15].

Ātrās pirolīzes tehnoloģijai ir īpaša nozīme bezatkritumu ražošanas „biorefinery” koncepcijas attīstībai, jo tajā ar augstu efektivitāti var izmantot visus augu biomasas pārstrādes atlikumus. Īpaša vērtība ir cietam karbonizētam pirolīzes atlikumam, kam piemīt plašs izmantošanas spektrs, kas attiecīgi paaugstina ātrās pirolīzes ekonomisko efektivitāti [16]. Tiek meklētas jaunas karbonizētā cietā atlikuma aktivācijas metodes selektīvu sorbentu iegūšanai [17].

Darba mērķis

Izmantojot principiāli jaunu kombinēto ātrās pirolīzes iekārtu, noteikt optimālus apstākļus pirolīzes eļļas iegūšanai, izpētīt tās sastāvu

un īpašības, pamatot un eksperimentāli apstiprināt principiāli iespējamās pirolīzes produktu izmantošanas virzienus.

Darbā izvirzīti sekojoši uzdevumi:

- pamatojoties uz literatūras datiem, izmantojot principiāli jaunas konstrukcijas kombinēto ablatīvā tipa pirolīzes iekārtu (KAPy), iegūt pirolīzes eļļu ar iznākumu ne mazāku kā 60%;
- izpētīt izejmateriāla žāvēšanas ietekmi uz pirolīzes eļļas ķīmisko sastāvu un kvalitātes īpašībām;
- veikt žāvēšanas un pirolīzes procesa apstākļu optimizāciju PyE iegūšanai;
- izmantojot neorganisko skābju katalizatorus, izstrādāt metodi augsta 1,6-anhidrocukuru - levoglīkozāna (LG) un levoglīkozenona (LGone) iznākuma iegūšanai KAPy iekārtā;
- izstrādāt pirolīzes eļļas frakcionēšanas metodi, izpētīt iegūto produktu ķīmisko sastāvu, īpašības un piedāvāt to izmantošanas virzienus;
- izmantojot organiskos šķīdinātājus, izstrādāt fenolu frakcijas iegūšanas paņēmieni no pirolīzes eļļas;
- izstrādāt pirolīzes blakusprodukta – karbonizētā atlikuma aktivācijas metodi aktīvo ogļu iegūšanai, novērtēt to īpašības un izmantošanas virzienus;
- izstrādāt „biorefinery” koncepcijai atbilstošu pirolīzes eļļas iegūšanas shēmu ar iegūto produktu kompleksu izmantošanu.

Darba zinātniskā novitāte

Izmantojot principiāli jaunu ablatīvās pirolīzes iekārtu atrasts risinājums kā uzlabot pirolīzes eļļas kvalitātes rādītājus un palielināt iznākumu, samazinot procesa izmaksas. Parādīts, ka pirolizējot apstrādātu ar skābi koksni KAPy iekārtā, var iegūt PyE ar augstu 1,6-anhidrocukuru saturu. Izstrādātas un pilnveidotas metodes, kas ļauj no pirolīzes eļļas iegūt vērtīgus produktus ar augstām antioksidantu un bioloģiski aktīvām īpašībām. Izstrādāta metode augsti efektīvu sorbentu ar regulējumu poraino struktūru iegūšanai no cietā karbonizētā atlikuma. Izmantojot ātrās pirolīzes tehnoloģiju, izstrādāta koksnes biomasas bezatlikuma pārstrādes shēma.

Tēzes aizstāvēšanai

1. Izejmateriāla žāvēšana KAPy iekārtā būtiski uzlabo PyE kvalitātes rādītājus un dod iespēju izdalīt kondensāta frakciju, paaugstinot procesa ekonomiskos un ekoloģiskos rādītājus.
2. Izmantojot neorganisko skābju katalizatorus, KAPy iekārtā var iegūt PyE ar dehidratēto 1,6-anhidrosaharīdu levoglikozenona saturu vairāk nekā 20% (no koksnes).
3. Uzlabotā PyE frakcionēšanas metode dod iespēju iegūt jaunus produktus - PyL un PyC ar augstu antioksidantu un bioloģisko aktivitāti.
4. Izstrādātais paņēmieni monomēru fenolu frakcijas izdalīšanai no PyE, izmantojot metil-terc-butilēteri, nodrošina fenolu frakcijas iegūvi ar lielāku iznākumu, mazākiem organiskā šķīdinātāja zudumiem un mazāku enerģijas patēriņu tā reģenerēšanai.
5. Cietā karbonizētā atlikuma termokīmiskās aktivācijas metode ar nātrija hidroksīdu dod iespēju iegūt augsti efektīgus mikroporainos sorbentus ar īpatnējo virsmas laukumu lielāku par 2000 m²/g un vienlaikus regulēt poru izmērus, nodrošinot sorbentu selektivitāti.
6. Izstrādātā shēma koksnes kompleksai bezatlikuma pārstrādei ar ātro pirolīzi parāda jaunus ceļus pirolīzes produktu izmantošanai.

Praktiskais pielietojums

- darba rezultātus var izmantot, izstrādājot jauna principa ātrās ablatīvās pirolīzes iekārtas, kas dos iespēju iegūt pirolīzes eļļu ar augstu iznākumu un kvalitatīviem rādītājiem izmantošanai enerģētikā;
- izstrādātā koksnes izejvielas apstrādes metodika ar skābēm dod iespēju izmantot ātro pirolīzi levoglikozenona iegūšanai ar iznākumu virs 20% (no koksnes);
- iegūtās pirolīzes eļļas frakcijas PyL un PyC var izmantot efektīgu antioksidantu un bioloģiski aktīvo produktu izstrādei ar plašu pielietojuma spektru rūpniecības un lauksaimniecības nozarēs;
- izstrādāto cietā karbonizētā atlikuma aktivācijas metodi var izmantot augsti efektīgu sorbentu iegūšanai ar pielietojumu medicīnā, ķīmiskajā rūpniecībā, vides problēmu risināšanā.

Darba rezultātu aprobācija

Promocijas darba galvenie zinātniskie sasniegumi un rezultāti tika prezentēti un saņēma pozitīvu vērtējumu 17 starptautiskās zinātniskās konferencēs. Par disertācijas tematu ir publicēti 22 drukāti darbi, tai skaitā 3 raksti (1.-3.) referējamos zinātniskos žurnālos, 17 raksti konferenču referējamos darbu kopsavilkumos (4.-20.), 1 monogrāfija (ar autoru kolektīvu) (21) un 1 Latvijas Republikas izgudrojuma patents (22.):

1. Dobele G., Urbanovich I., Zhurins A., Kampars V. and Meier D. Application of analytical pyrolysis for wood fire protection control // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. - 2007. – Vol. 79. - p. 47-51.
2. Dobele G., Urbanovich I., Volpert A., Kampars V., Samulis E. Fast pyrolysis – effect of wood drying on the yield and properties of bio-oil // BioResources.- 2007, Vol. 2(4). - p. 699-706.
3. Dobele G., Dizhbite T., Urbanovich I., Andersone A., Ponomarenko J. and Telysheva G. Pyrolytic oil on the basis of wood and the antioxidant properties of its water-soluble and -insoluble fraction // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. - 2009. -Vol. 85. - p. 81-86.
4. Dobele G., Dizhbite T., Urbanovich I., Ponomarenko J., Telysheva G., Kampars V. Products of fast pyrolysis of wood and their properties // Proceedings of the 10th European Workshop on Lignocellulosic and Pulp (EWLP 2008), Stockholm, Sweden, 25-28 August, 2008, p. 364-367.
5. Dizhbite T., Bikovens O., Telysheva G., Dobele G., Urbanovich I., Lebedeva G., Andersone A., Ponomarenko J. Antioxidant properties of wood lignins and hydrophilic extracts // Proceedings of the 10th European Workshop on Lignocellulosic and Pulp (EWLP 2008), Stockholm, Sweden, 25-28 August, 2008, p. 300-303.
6. Urbanovich I., Dobele G., Kampars V. Thermal degradation of wood treated with fire-retardants // International Baltic Environment Conference Eco-Balt, Riga, Latvia, 11-12 May 2006, p. 52.
7. Dobele G., Urbanovich I., Jurkjane V., Kampars V., Meier D. Application of analytical pyrolysis for wood fire protection control // 17th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Budapest, Hungary, 21-26 May, 2006.
8. Dobele G., Bogdanovich N., Jurkjane V., Urbanovich I., Telysheva

- G. Wood active carbon for environmental problem // International Conference on Environmental Biotechnology, Leipzig, Germany, 9-11 July, 2006, p. 453.
9. Dobele G., Jurkjane V., Urbanovich I., Bogdanovich N., Kalinicheva O., Orlova N. Wood-based high-efficient carbon sorbents // 9th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Vienna, Austria, 27-30 August, 2006.
 10. Urbanovičs I., Dobele G., Rossinskaja G., Kampars V., Samulis E. Ātrās pirolīzes procesa pielietošana bio-eļļas iegūšanai no koksnes // RTU 47th International Scientific Conference, Riga, Latvia, 12-14 October, 2006.
 11. Dobele G., Urbanovich I., Lebedeva O., Telysheva G., Zhurinsh A., Samulis E. Fast pyrolysis of wood in an ablative reactor // Recents Progres en Genie dex Procedes, 2007, Nr. 94-2007, Ed. SFGP, Paris, France, pp.1-6:6-6 (ISBN 2-910239-68-3).
 12. Dobele G., Urbanovich I., Kampars V., Samulis E. Obtaining of 1,6-anhydrosaccharides upon fast pyrolysis of wood // International Congress „Success and Visions for Bioenergy”, Zalcburg, Austria, 22-23 March, 2007, CD, p. 6 (ISBN 978-1-872691-28-2).
 13. Dobele G., Urbanovich I., Lebedeva O., Telysheva G., Zhurinsh A., Samulis E. Fast pyrolysis of wood in an ablative reactor // 1st International Congress on Green Process Engineering, Toulouse, France, 24-26 April, 2007.
 14. Dobele G., Urbanovich I., Kampars V., Jurkjane V., Samulis E. Bio-oil on the basis of wood in an ablation type 2-step reactor // 15th European Biomass Conference, Berlin, Germany, May 7-9, 2007, p. 1345-1348.
 15. Dobele G., Urbanovich I., Kampars V., Samulis E. Obtaining of 1,6-anhydrosaccharides upon fast pyrolysis of wood // International Baltic Environment Conference Eco-Balt, Riga, Latvia, 10-11 May, 2007, p. 18.
 16. Urbanovics I., Dobele G., Jurkjane V., Kampars V., Samulis E. Pyrolytic oil – the product of fast pyrolysis for power resources // 6th International Scientific Conference “Environment. Technology. Resources”, Rezekne, Latvia, 20-22 June, 2007, p. 16-22.
 17. Urbanovich I., Dobele G., Kampars V. Application of the fast pyrolysis process for obtaining of bio-oil from wood // The 3rd Meeting of the Nordic Baltic Network in Wood Material Science & Engineering, 29-30 October, 2007, University of Helsinki, Finland, p. 58-61.

18. Urbanovich I., Dobele G., Jurkjane V., Samulis E., Kampars V. Fast pyrolysis of wood waste // International Baltic Environment Conference Eco-Balt -2008, Riga, Latvia, 15-16 May, 2008, p. 105.
19. Urbanovich I., Dobele G., Jurkjane V., Kampars V., Samulis E. Obtaining and use of woodwaste fast pyrolysis products, renewable energy resources, production and technologies // Proceedings of the 5th UEAA General Assembly and the Associated Workshop, Riga, Latvia, 28-31 May, 2008. Coord. Hera, Ch.; Hoffman, V.; Rivza, B. - Riga, Zinatne, 2008, p. 172-178.
20. Dobele G., Urbanovich I., Dizhbite T., Andersone A., Telysheva G. Products of fast pyrolysis of wood, their properties and applicability // Advances in analytical and applied pyrolysis 2006-2008. Book of Abstracts of the Communications Presented to the 18th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Lanzarote - Canary Islands, 18-23 May, 2008. Eds. Gonzalez-Perez, J.; Gonzalez-Vila, F. - 2008, P8, p. 140.
21. Dobele G., Urbanovičs I. Ātrā pirolīze // Enerģētisko augu audzēšana un izmantošana, Rīga, Vides projekti, 2007, lpp.159-163 (ISBN 978-9984-9902-7-9).
22. Kampars V., Kreicberga J., Dobele G., Urbanovičs I. Paņēmiens fenolu izdalīšanai no lignocelulozes materiālu ātrās pirolīzes eļļas. Patents LV 13847 (04.12.2008).

PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS

Ievadā ir pamatota promocijas darba aktualitāte, formulēts mērķis un uzdevumi, kā arī izklāstītas promocijas darba pamatnostādnes.

Pirmajā nodaļā ir literatūras apskats, kas satur informāciju par ātro pirolīzi, pirolīzes eļļu un tās īpašībām. Ir parādītas galvenās problēmas, kas saistītas ar produkta kvalitāti. Nodaļā aprakstīta katalītiskās pirolīzes nozīme un problēmas, kas saistītas ar 1,6-anhidrocukuru - levoglīkozāna un levoglīkozenona iegūšanu. Atspoguļotas galvenās metodes pirolīzes eļļas sadalīšanai frakcijās, vērtīgu ķīmisko savienojumu un savienojumu grupu iegūšanai. Aplūkoti jautājumi par efektīgu ātrās pirolīzes blakusprodukta - cietā karbonizētā atlikuma izmantošanu koksnes bezatlikumu pārstrādes koncepcijas ietvaros.

Otrajā nodaļā ir eksperimentālā daļa, kurā atspoguļoti darbā izmantotie materiāli, metodes un iekārtas. Darbā tika izmantota

principiāli jauna kombinētā ātrās pirolīzes iekārta (KAPy). Termogravimetrijas un analītiskās pirolīzes (Py-GH/MS) metodes izmantotas pirolīzes apstākļu optimizācijai KAPy iekārtā. Ūdens daudzums pirolīzes eļļā (PyE) noteikts ar Karla-Fišera volumetriskās tīrēšanas metodi, saskaņā ar ES standartu ASTM E 203; siltumspēja - ar iekārtu Oxygen Bomb Calorimeter-1341, saskaņā ar standartu ISO 1928-76. Produktu ķīmiskā sastāva pētījumos izmantotas gāzes hromatogrāfijas (GH/MS) un analītiskās pirolīzes metodes. PyL un PyC frakcijas antioksidantu īpašības pētītas, izmantojot ABTS^{•+} 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin)-6-sulfonskābes radikāļu un DFPH[•] 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil radikāļu inhibēšanas metodes. PyL un PyC frakciju bioloģiskā aktivitāte pētīta, izmantojot kviešu *Triticum aestivum* L. šķirnes „Munk” un kukurūzas *Zea mays* šķirnes „Ostreg C.V.” sēklas. Cietā karbonizētā atlikuma termokīmiskai aktivācijai izmantots nātrija hidroksīds; iegūtās aktīvās ogles īpašības raksturotas pēc slāpekļa zemo temperatūru adsorbcijas izoterms aprēķina rezultātiem. Nodaļā aprakstītas izstrādātās metodes PyE fracionēšanai ūdenī un fenolu frakcijas iegūšanai.

Trešajā nodaļā, pamatojoties uz 1. un 2. nodaļā apkopoto informāciju, analizēti darba rezultāti un dots to izvērtējums.

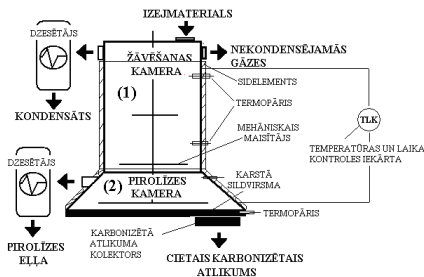
Secinājumos ir formulēti sasniegtie darba rezultāti un definēti būtiskākie atzinumi.

Literatūras sarakstā ir minēti darbā izmantotie literatūras avoti, balstoties uz kuriem tika noteikti pētījumu virzieni.

DARBA REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Žāvēšanas stadijas nepieciešamība koksnes pirolīzē un kombinētās iekārtas priekšrocības

Kā izejmateriālu pirolīzei izmantojām lapu koksnes tehnoloģiskos atlikumus (TA) (zāģskaidas, frakcija ar daļiņu izmēru 0.1-1.0 mm, mitrums 6-8.5%). Pirolīzi veicām principiāli jaunas konstrukcijas laboratorijas kombinētā ablatīvā tipa pirolīzes iekārtā (KAPy), kurai ir divas vertikālas kameras: žāvēšanai (1) un pirolīzei (2) (1.att.).



1. att. Kombinētā ablatīvā tipa pirolīzes iekārta

KAPy, salīdzinājumā ar citām ablatīvā pirolīzes iekārtām, ir vairākas priekšrocības:

- žāvēšanas un pirolīzes kamerā tiek autonomi regulēta temperatūra pastāvīgā izvēlēta režīmā;
- žāvēšanas kamerā izdalās ūdens un gaistošie produkti, kurus var kondensēt un praktiski izmantot;
- pirolīzes kamerā izejmateriāls netiek mehāniski spiests pie karstās virsmas un netiek izmantota inertā gāze;
- žāvēšanas procesā termiski aktivēts (ar ūdens tvaikiem un gaistošiem produktiem) karsts materiāls no pirmās kameras tiek novadīts tieši uz pirolīzes virsmu, ietaupot enerģiju materiāla uzsildīšanai.

Pirolizējot koksni (mitrums 6-8.5%) bez papildus žāvēšanas, izmantojot tikai pirolīzes 2. kameru (temperatūra 550°C), ieguvām PyE ar iznākumu 65% (rēķinot uz absolūti sausu vielu) (a.s.v.). Iegūtai PyE noteikta zema siltumspēja - 14 MJ/kg un augsts ūdens saturs - 28% (1.tab.).

PyE kvalitātes uzlabošanai, veicām koksnes izejmateriāla žāvēšanu un pirolīzi KAPy iekārtā. Izmantojot termogravimetrijas un analītiskās pirolīzes metodes, noteicām koksnes izejmateriāla žāvēšanas un pirolīzes režīmu: žāvēšana 200°C temperatūrā 45 minūtes un pirolīze 550°C temperatūrā.

Žāvējot izejmateriālu (1.kamera, 200°C temperatūra, ilgums 45 minūtes) un pirolizējot (2. kamera, 550°C temperatūra), PyE siltumspēja palielinājās līdz 20 MJ/kg, kas ir būtisks panākums produkta enerģētisko īpašību uzlabošanā. Galvenais faktors, kas ietekmēja siltumspējas izmaiņas, ir ūdens daudzuma samazināšanās žāvētās koksnes PyE sastāvā par 9% (1.tab.). Žāvēšana ar sekojošu pirolīzi KAPy iekārtā deva iespēju palielināt arī svarīgu PyE rādītāju - pH līmeni līdz 3.2.

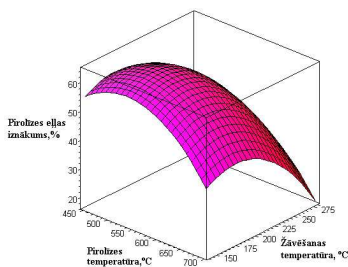
Pirolīzes eļļas iznākums un īpašības

Īpašības	Pirolīze pie 550°C	
	Bez žāvēšanas	Žāvēšana: 200°C, 45 min
Siltumspēja, MJ/kg	14 ± 2	20 ± 1
Ūdens daudzums, %	28 ± 1	19 ± 1
pH	2.3 ± 0.2	3.2 ± 0.1
PyE iznākums, %	65 ± 1	63 ± 1

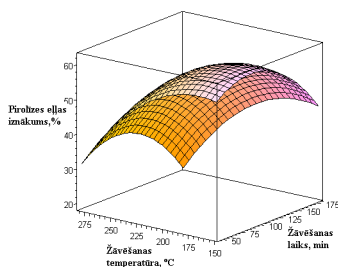
Žāvēšanas rezultātā ieguvām kondensātu ar iznākumu 12% (uz a.s.v.). GH/MS analīze parādīja, ka kondensāta galvenās sastāvdaļas ir ūdens (relatīvais saturs 80%) un koksnes hemiceluložu zemo temperatūru degradācijas produkti (relatīvais saturs 20%), kurus būtu izdevīgi izdalīt un izmantot.

Procesa optimizācija pirolīzes eļļas ieguvei

Lai izpētītu žāvēšanas un pirolīzes apstākļu ietekmi uz pirolīzes eļļas iznākumu un uzlabotu iegūtos rādītājus, realizējām plānotos eksperimentus. Variējām koksnes žāvēšanas temperatūru robežās no 150-275°C, ilgumu no 45-175 minūtēm un pirolīzes temperatūru no 450-700°C.



(a)



(b)

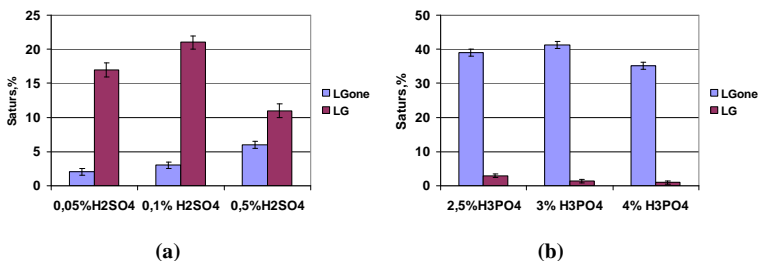
2.att. Pirolīzes eļļas iznākums atkarībā no: žāvēšanas (ilgums 45 min) un pirolīzes temperatūrām (a) un žāvēšanas temperatūrām un ilguma (b) (pirolīzes temperatūra 550°C)

Balstoties uz iegūtiem rezultātiem, izmantojot matemātisko statistikas modeli un datorprogrammu „Mapple 10”, konstruējām atsaucis virsmas, kas raksturo PyE iznākuma atkarību no žāvēšanas un pirolīzes temperatūrām (2.att. (a) variants) un no žāvēšanas temperatūrām un ilguma (2.att. (b) variants) (pirolīzes temperatūra 550°C). Atsaucis virsmas profils liecina, ka optimāli apstākļi PyE ieguvei KAPy iekārtā ir koksnes izejmateriāla žāvēšana 200°C (ilgums 90 min) un pirolīze 550°C temperatūrā. Minētajos apstākļos PyE iznākums ir 65%. PyE siltumfizikālās un ķīmiskās īpašības uzlabojās - siltumspēja palielinājās līdz 21 MJ/kg.

Koksnes katalītiskā pirolīze 1,6-anhidrocukuru ieguvei

Levoglikozāns (LG) un levoglikozenons (LGone) ir vērtīgi 1,6-anhidrocukuri ar augstu pievienoto vērtību, kas veidojas celulozi saturošo materiālu pirolīzē. Pirolīzējot neapstrādātu koksni, LG un LGone saturs nepārsniedz, attiecīgi, 3,0 un 0,5% [18].

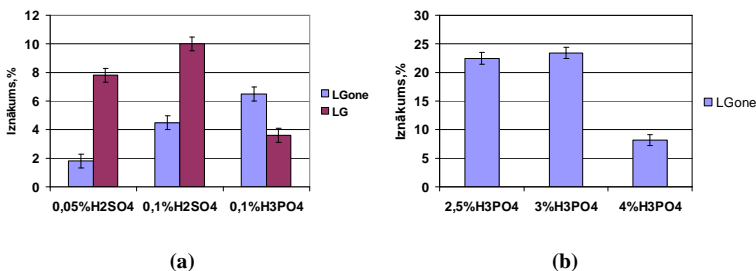
1,6-anhidrocukuru iznākuma paaugstināšanai, celulozes depolimerizācijas un dehidratācijas (LGone gadījumā) reakciju attīstībai, koksni apstrādā ar neorganisko skābju katalizatoru [19]. Saskaņā ar literatūras datiem, LG iegūšanai, koksni apstrādā ar sērskābi vai fosforskābi koncentrācijās no 0,05-0,5%. LGone iegūšanai nepieciešama apstrāde ar augstākas (2,5-4%) koncentrācijas fosforskābi. Polisaharīdu komponentes aktivācijai heterogēnās katalīzes apstākļos, koksni žāvējām 150°C temperatūrā 45 minūtes. Lai noteiktu 1,6-anhidrocukuru iegūšanas apstākļus izmantojām termogravimetrijas un Py-GH/MS metodes.



3.att. Levoglikozenona (LGone) un levoglikozāna (LG) saturs pirolīzes gaistošo produktu sastāvā (%), Py-GH/MS dati). Koksnes pirolīzes temperatūra 475(a) un 375°C (b).

Augstāko (21%) LG saturu gaistošos produktos ieguvām pirolizējot 0.1%-īgā sērskābes šķīdumā impregnētu koksnī 475°C temperatūrā (3.att., a) un augstāko (41%) LGone saturu – pirolizējot 3.0% fosforskābes šķīdumā impregnētu koksnī 375°C temperatūrā (3.att., b).

Pirolizējot impregnētu koksnī KAPy iekārtā, LG saturs PyE bija 2 reizes mazāks nekā analītiskās pirolīzes iekārtā - 10 % (PyE analīžu GH/MS dati) (4.att., a). Minētās rezultātu atšķirības varētu būt saistītas ar to, ka KAPy iekārtā netiek nodrošināta pietiekami ātra LG izvadīšana no karstās reakcijas zonas, kur notiek anhidrosaharīda degradācijas reakcijas.



4.att. Levoglikozenona (LGone) un levoglikozāna (LG) saturs pirolīzes eļļā (%, GH/MS dati). Koksnes pirolīzes temperatūra 475(a) un 375°C (b) KAPy iekārtā.

LGone saturs PyE, pirolizējot koksnī KAPy iekārtā, arī samazinās gandrīz divas reizes, salīdzinot ar analītiskās pirolīzes rezultātiem, un sastāda 23%, impregnējot koksnī 3.0%-īgā fosforskābes šķīdumā (GH/MS dati, %). Pateicoties augstākai dehidratētā anhidrocukura termiskai stabilitātei, augsts LGone saturs PyE pierāda KAPy iekārtas perspektīvu LGone iegūšanai (4.att., b).

Pirolīzes eļļas ķīmiskais sastāvs

PyE ķīmiskā sastāva izpētei kā izejmateriālu izmantojām dažas izplatītākās Latvijā lapu koksnes sugas: alksni, osi un apsi. Ņemot vērā atkritumu pārstrādes tehnoloģijas nozīmību, pētījumos izmantojām arī lapu koksnes tehnoloģisko atlikumu (TA) paraugus.

KAPy iekārtā optimālā režīmā (žāvēšana - 200°C, 90 minūtes; pirolīze 550°C) iegūto PyE GH/MS dati parādīja, ka atkarībā no koksnes sugas, mainās kā lignīna un polisaharīdu pirolīzes produktu attiecība (C/L), tā arī kvantitatīvais individuālo savienojumu saturs grupās (2.tab.).

2. tabula

Pirolīzes eļļas pamatkomponentu gaistošo monomēro savienojumu sastāvs (GH/MS dati, relatīvie %)

Savienojumi	Gaistošo produktu sastāvs, (%)			
	Alksnis	Osis	Apse	TA
Identificēti	96.4	96.2	96,4	96,0
Formaldehīds*	0.9	0.7	0,9	1.2
Ūdens*	19,1	14.2	14.1	18.7
Metilspirts*	1.5	3.0	2.2	0.8
Hemiceluložu un celulozes pirolīzes produkti (C) no PyE	53.9	50.6	56.6	53.6
Lignīna pirolīzes produkti (L) no PyE	21.7	27.6	22.4	21.6
L+C (100%)	75.6	78.2	79.05	75.2
Hemiceluložu un celulozes pirolīzes produktu saturs no L+C, %	71.3	64.7	71.6	71.3
Lignīna pirolīzes produktu saturs no L+C, %	28.7	35.3	28.3	28.7
C/L	2.48	1.83	2.53	2.48
Hemiceluložu un celulozes pirolīzes produkti (C)	% no kopējā polisaharīdu pirolīzes produktu satura			
Skābes, esteri, ēteri	41.9	38.3	39.3	36.8
Spirti, aldehīdi	6.8	9.3	8.4	8.5
Ketoni, laktoni	17.5	18.2	17.2	16.0
Ciklopentāni, -heksāni	7.7	9.7	7.4	7.6
Pirāni	2.1	1.3	2.0	1.8
Furāni	13.5	12.8	14.4	14.4
Cukuri	10.5	10.4	11.3	14.9
Lignīna pirolīzes produkti (L)	% no kopējā lignīna pirolīzes produktu satura			
Fenola atvasinājumi	6.3	5.7	10.8	10.3
Gvajakola atvasinājumi	26.6	25.9	25.8	26.7
Siringola atvasinājumi	67.1	68.4	63.4	63.0

* savienojumi, kas veidojas degradējoties kā polisaharīdiem, tā lignīnam

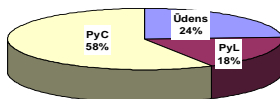
Nozīmīgākās atšķirības novērojām oša PyE – augstāko lignīna pirolīzes produktu un, attiecīgi, zemākos polisaharīdu produktu saturu. Noteicām, ka oša PyE īpatnība ir augstākais siringola atvasinājumu saturs lignīna degradācijas produktos.

Pirolīzes eļļas frakcionēšana un atsevišķu savienojumu grupu izdališana

PyE pamatkomponentu sadalīšanai un ķīmiskā sastāva izpētei, veicām PyE frakcionēšanu pēc šķīdības ūdenī (disperģēšana 6000apgr/min). Frakcionēšanas rezultātā ieguvām divus produktus (TA koksnes PyE frakcionēšanas rezultāts (5.att.):

- 1) frakciju, kurā izgulsnējās hidrofobie komponenti – PyL,
- 2) hidrofilo komponentu frakciju, kura šķīst ūdenī – PyC.

Abas frakcijas satur polisaharīdu un lignīna termiskās degradācijas produktus (3.tab.). Py-L frakcija pamatā sastāv no lignīna pirolīzes produktiem („pirolīzes lignīns”) (L) (75.8 - 83.1%) un ievērojami mazākā daudzumā satur polisaharīdu pirolīzes produktus (C) (16.9 - 24.2%).



5.att. Pirolīzes eļļas frakcionēšana ūdenī (TA koksne)

PyC ķīmiskais sastāvs būtiski atšķiras no PyL sastāva un ir līdzīgs PyE, jo pamatā sastāv no polisaharīdu pirolīzes produktiem (C) (69.6 - 77.1%) (3.tab.).

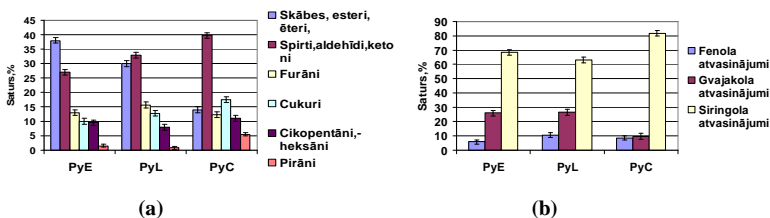
3.tabula

PyL un PyC pamatkomponentu pirolīzes produktu sastāvs (Py-GH/MS dati, relatīvie %)

Savienojumi	Gaistošo produktu sastāvs %, PyL				Gaistošo produktu sastāvs %, PyC			
	Alksnis	Osis	Apse	TA	Alksnis	Osis	Apse	TA
Identificēti	92.5	89.1	90.6	90.3	90.3	87.7	90.5	87.7
Polisaharīdu produkti. (C)	14.5	12.3	16.6	13.0	60.2	57.5	62.4	64.5
Lignīna produkti (L)	57.2	60.5	52.1	57.7	23.4	25.1	22.4	19.1
L+C (100%)	71.7	72.8	68.7	70.7	83.6	82.6	84.8	83.6

Polisaharīdu produkti no L+C, %	20.2	16.9	24.2	18.4		72.0	69.6	73.6	77.1
Lignīna produkti no L+C, %	79.8	83.1	75.8	81.6		28.0	30.4	26.4	22.9
C/L	0.25	0.20	0.32	0.23		2.6	2.3	2.8	3.4
Polisaharīdu produkti	% no kopējā polisaharīdu pirolīzes produktu satura								
Skābes, esteri, ēteri	32.0	30.0	29.8	29.5		19.5	13.9	16.1	11.8
Spirīti, aldehīdi	18.9	20.6	19.0	20.5		20.0	26.0	28.7	24.3
Ketoni, laktoni	11.6	12.3	8.9	12.4		13.5	13.7	13.8	13.6
Ciklopentāni, -heksāni	10.8	7.9	4.6	8.4		5.2	11.1	6.5	5.7
Pirāni	0.9	0.8	1.3	1.2		6.7	5.5	6.0	5.6
Furāni	13.4	15.6	17.7	13.9		12.6	12.3	12.2	12.5
Cukuri	12.4	12.8	18.7	14.1		22.5	17.5	16.7	26.3
Lignīna produkti	% no kopējā lignīna pirolīzes produktu satura								
Fenola atvas.	9.9	10.5	11.8	9.7		5.9	8.6	6.7	9.4
Gvajakola atv.	23.4	26.5	22.8	25.6		8.2	9.7	9.2	10.9
Siringola atvas.	66.7	63.0	65.4	64.7		85.9	81.7	84.1	79.7

Atkarībā no koksnes sugas, PyL mainās pamatkomponentu attiecība, bet saglabājas izteiktas dažu koksnes sugu ķīmiskā sastāva īpatnības. Salīdzinājumā ar pārējiem paraugiem, oša PyL ir augstākais lignīna (83.1%) un zemākais polisaharīdu pirolīzes produktu saturs (16.9%) (6.att.).



6.att. Oša koksnes polisaharīdu (a) un lignīna (b) pirolīzes produktu sastāvs pirolīzes eļļā (PyE) un PyL, PyC frakcijās

Apses PyL novērojām izteikti augstāku (24.2%) polisaharīdu pirolīzes produktu saturu. PyL un PyC sastāvā mainās arī atsevišķu ķīmisko savienojumu saturs grupās, salīdzinot ar PyE (oša koksnes parauga piemērs 6.att., a, b).

Visu izpētīto koksnes sugu PyC frakcijās novērojām lignīna pirolīzes produktu sastāva īpatnību - tajās pārsvarā dominēja siringola atvasinājumi, būtiski samazinājās gvajakola un fenola atvasinājumu saturs salīdzinot ar PyE un PyL (3.tab., 6.att., b).

Pirolīzes eļļas frakciju PyL un PyC antioksidantu aktivitāte

PyL un PyC antioksidantu aktivitātes novērtēšanai izmantojām ABTS^{•+} (2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin)-6-sulfonskābes) un DFPH[•] (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) radikāļu inhibēšanas metodes. Paraugu salīdzināšanai izmantojām – parauga koncentrāciju (IC₅₀), kura samazina sākotnējo radikāļu koncentrāciju par 50%. Visi izpētītie PyL un PyC paraugi uzrādīja augstu antioksidantu aktivitāti, salīdzinājumā ar natronlignīniem un pazīstamiem antioksidantiem - rutīnu un bišu propolisa ekstraktu (4.tab.). Augstākā aktivitāte ir oša PyL, kurā ir lielākais fenola atvasinājumu saturs (3.tab.) un augstāks fenolu hidroksilgrupu saturs salīdzinot ar citu PyL paraugiem. Atbilstoši antioksidantu aktivitātei, PyL paraugus var sakārtot rindā: **oša PyL > TA PyL > alkšņa PyL > apses PyL**.

4.tabula

PyL, PyC, natronlignīnu, rutīna un bišu propolisa ekstrakta antioksidantu īpašības

Paraugšs	IC ₅₀ , mg/L	
	ABTS ^{•+}	DPPH [•]
Oša PyL	5.2	15.0
Oša PyC	7.1	39.0
Oša natronlignīns	12.4	29.5
TA PyL	6.3	17.2
TA PyC	13.0	58.3
TA natronlignīns	11.5	28.1
Alkšņa PyL	7.1	19.1
Alkšņa PyC	8.1	44.1
Alkšņa natronlignīns	9.8	22.6
Apses PyL	8.4	22.2

Apses PyC	12.5	55.2
Apses natronlignīns	7.7	14.1
Rutīns	12.6	31.8
Bišu propolisa ekstrakts	7.1	41.7

PyC frakcijas testos ar ABTS^{•+}, DFPH[•] uzrādīja zemāku antioksidantu aktivitāti salīdzinot ar PyL, ko var izskaidrot ar mazāko lignīna pirolīzes produktu saturu (4.tab.). Atbilstoši antioksidantu aktivitātei, PyC paraugus var sakārtot rindā: **oša PyC > alkšņa PyC > apses PyC > TA PyC.**

Minētos produktus varētu izmantot papīra, polimēru, gumiju un poliuretānu īpašību stabilizācijai.

Pirolīzes eļļas fenolu frakcijas izdalīšana un ķīmiskais sastāvs

Mazmolekulāro fenolu izdalīšanai no augu izcelsmes biomasas pirolīzes produktiem un tālākai to izmantošanai rūpniecībā ir liela praktiska nozīme.

Izmantojot apstrādi ar organisko šķīdinātāju metil-terc-butilēteri (MTBE, Hansen Solubility Parameter 7,4 un Hansen Polar Solubility Parameter 1,7), 5% NaHCO₃ un 10% NaOH šķīdumiem, no PyE ieguvām mazmolekulāru fenolu frakciju ar iznākumu no 10-15% (5.tab.).

5.tabula

Apstākļi fenolu frakcijas izdalīšanai no PyE

N	PyE daudz., g	MTBE daudz., ml	5% NaHCO ₃ šķīdums, ml	10% NaOH šķīdums, ml	Ētera tilpums, ml	Fenolu frakcijas iznākums, g (%)
1	50	400	80	75	50	5,5 (11%)
2	50	250	70	60	40	5,0 (10%)
3	50	500	100	75	75	7,5 (15%)
4	50	500	100	60	75	6,0 (12%)
5	50	130	150	75	50	7,2 (14,4%)
6	50	400	900	60	60	5,0 (10%)
7	50	400	900	60	60	5,0 (10%)
8	50	130	150	75	50	7,2 (14,4%)

Iegūtā paņēmiena efektivitāti, salīdzinājām ar zināmo mazmolekulāro fenolu frakcijas izdalīšanas paņēmieni, izmantojot etilacetātu (6.tab.).

6.tabula

Fenolu frakcijas iznākumi no PyE izmantojot kā organisko šķīdinātāju MTBE vai etilacetātu

Nr.	MTBE un PyE tilpumu attiecība	Fenolu frakcijas iznākums pēc MTBE ekstrakta ietvaicēšanas, g (%)	Fenolu frakcijas iznākums pēc etilacetāta ekstrakta ietvaicēšanas, g (%)
1	9,5	5,5 (11%)	5,3 (10,6%)
2	6,0	5,0 (10%)	5,0 (10%)
3	12,0	7,5 (15%)	7,0 (14%)
4	12,0	6,0 (12%)	5,8 (11,6%)
5	3,1	7,2 (14,4%)	6,8 (13,6%)
6	9,5	5,0 (10%)	5,0 (10%)
7	3,1	7,2 (14,4%)	6,7 (13,4%)

MTBE izmantošana uzlabo fenolu frakcijas iznākumu. Fenolu frakcijas iznākums, izmantojot jauno paņēmieni ar MTBE, vidēji par 0,5% pārsniedz fenolu frakcijas iznākumu ekstrahējot PyE ar etilacetātu.

Fenolu frakcija sastāv no mazmolekulāriem fenoliem: fenola, gvajakola, siringola un to atvasinājumiem.

Jaunais paņēmieni nodrošina fenolu frakcijas ieguvu ar lielāku iznākumu (15.0%), mazākiem organiskā šķīdinātāja zudumiem un mazāku enerģijas patēriņu tā reģenerēšanai. Izdalīto monomēro fenolu frakciju izmantoja kā antioksidantu biodeģvijas stabilizācijai, sasniedzot pozitīvus rezultātus [20].

PyL un PyC frakciju izmantošana

Dažādiem fenolu un polisaharīdu savienojumiem ir gan inhibējoša, gan stimulējoša iedarbība uz augu sakņu sistēmu. Lai noteiktu PyL un PyC frakciju bioloģisko efektu uz sēklu dīgtspēju, pētījām augu sēklu dīgšanu, izmantojot kviešu (šķirne «Munk» (*Triticum aestivum* L.) un kukurūzas (šķirne «Ostreg C.V.» (*Zea mays* L.) kultūras.

Augu sēklas apstrādājām ar dažādas koncentrācijas PyL un PyC frakciju ūdens, attiecīgi, suspensijām vai šķīdumiem. Noteicām, ka abiem preparātiem, atkarībā no aktīvās vielas koncentrācijas, piemīt gan

augu augšanas stimulējošās (0.01 un 0.001%), gan inhibējošās (0.1%) īpašības (7.att.).



7.att. Kukurūzas augu sakņu sistēmas un asnu attīstība pēc 48 stundām, biotestējot PyL ūdens suspensijā ar koncentrācijām: 0. – ūdens (kontrolē), 1- 0.1%, 2. – 0.01%, 3. – 0.001 masas % klimatiskajā kamerā 26°C temperatūrā.

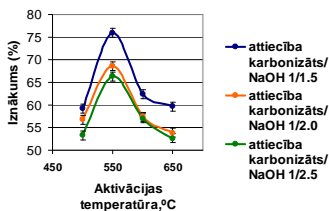
Salīdzinot frakciju aktivitātes, konstatēts, ka PyC frakcijas preparāts efektīvāk par 20% stimulē un par 15% inhibē augu augšanu, salīdzinot ar PyL.

Pirolīzes blakusprodukta - karbonizētā atlikuma izmantošana aktīvo ogļu ieguvei

Ātrās pirolīzes blakusproduktu – cieto karbonizēto atlikumu (CKA), kas veidojas ar iznākumu 14-20%, var aktivēt sorbentu iegūšanai.

Izmantojot tradicionālo CKA aktivāciju, ar pārkaršēto ūdens tvaiku (temperatūra 800-850°C, ilgums 90 minūtes), tika iegūta aktīvā ogle (AO) ar īpatnējo poraino virsmu 1150 m²/g.

Lai paaugstinātu AO kvalitātes rādītājus, tika veikta CKA termokīmiskā aktivācija ar nātrija hidroksīdu (daudzums uzradīts nosacītās masas vienībās).



8.att. Aktīvās ogles iznākums atkarībā no aktivācijas temperatūras un attiecības karbonizāts/aktivators (masas vienībās)

Augstāko AO iznākumu, kurš pārsniedz 75% no karbonizāta, ieguvām, aktivējot karbonizātu 550°C temperatūrā (ilgums 1 stunda) pie visām izmantotajām karbonizāts/nātrija hidroksīds attiecībām (8.att.).

Balstoties uz porainās struktūras parametriem, kuri noteikti izmantojot slāpekļa adsorbcijas zemo temperatūru izoterma aprēķinu, konstatējām, ka aktivācijas rezultātā iegūti mikroporaini, augsti efektīgi sorbenti (7.tab.). Visefektīvāk karbonizētā atlikuma aktivācijas process norisinājās 550°C temperatūrā (attiecība karbonizāts/nātrija hidroksīds 1/2.5). Šajos apstākļos ieguvām AO ar augstāko īpatnējo poru virsmas laukumu vairāk kā 2000 m²/g (pēc BET teorijas). Šie rādītāji atbilst labākajiem komerciāliem aktīvo ogļu paraugiem. Joda un metilēnzilā testi parādīja, ka atkarībā no aktivācijas apstākļiem, var tikt iegūtas AO ar dominējošu mikro- vai mezoporu struktūru.

7.tabula

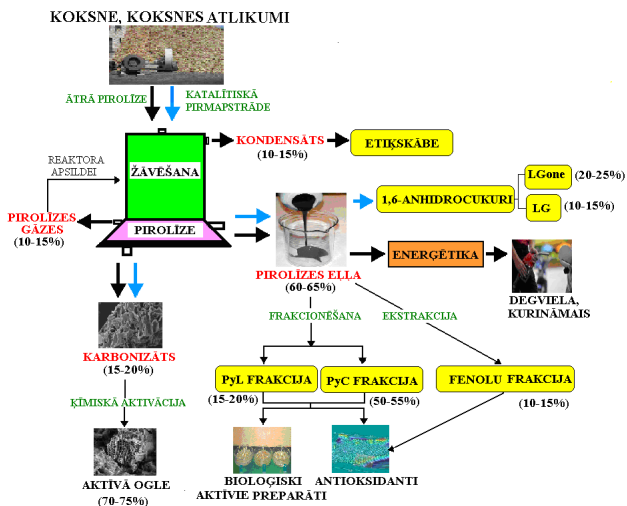
Aktīvo ogļu porainās struktūras parametri atkarībā no termokīmiskās aktivācijas apstākļiem

Aktivācijas temp., (°C)	Īpatnējais poru virsmas laukums (m ² /g)			Kopējais poru tilpums (mm ³ /g)			Mikroporu tilpums un virsmas laukums (mm ³ /g, m ² /g)		
	1/1,5	1/2	1/2,5	1/1,5	1/2	1/2,5	1/1,5	1/2	1/2,5
650	1244	2163	2903	617	986	1317	375 1065	542 1538	656 1863
600	1688	2498	3097	779	1121	1395	600 1703	720 2045	725 2060
550	1435	2668	3325	746	1304	1559	540 1533	942 2674	912 2588
500	1404	2562	2532	1203	1233	728	496 1409	944 2681	865 2656

Tas nozīmē, ka izmantotā karbonizētā atlikuma aktivācijas metode ar nātrija hidroksīdu ļauj regulēt iegūstamo aktīvo ogļu poraino struktūru un nodrošināt nepieciešamo sorbentu selektivitāti.

Koksnes kompleksā bezatlikumu termiskā pārstrāde

Apkopojot pētījuma rezultātus izveidojām shēmu, kura vērsta uz izejvielas pilnīgu izmantošanu un produktu ražošanu, izmantojot ātro pirolīzi (9.att.). Izveidotā shēma ļauj plašās robežās mainīt iegūstamo produktu iznākumu un piemēroties tirgus pieprasījumam. Shēma kopumā ietver sevī praktiski visu koksnes pirolīzes produktu un blakusproduktu izmantošanu.



9.att. Koksnes bezatlikumu termoķīmiskās pārstrādes shēma (Iznākumi: PyE, karbonizāta, pirolīzes gāzu, LG un LGone % - no koksnes; aktīvās ogles % - no karbonizāta; PyL, PyC, fenolu frakcijas % - no PyE)

SECINĀJUMI

1. Pilnveidota oriģinālā ablatīvās pirolīzes iekārta (KAPy), kas nodrošina koksnes žāvēšanu un pirolīzi divās secīgi izvietotajās kamerās bez papildus inertās gāzes ievadīšanas reakcijas vidē.
2. Izstrādāta metode PyE iegūšanai ar augstu iznākumu KAPy iekārtā – 65% (no koksnes) un noteikti optimāli koksnes pirolīzes apstākļi (žāvēšana: 200°C temperatūra, 90 minūtes; pirolīze: 550°C).
3. Izejmateriāla žāvēšana KAPy iekārtā būtiski uzlabo PyE kvalitātes rādītājus – paaugstinot siltumspēju un pH līmeni, kas palielina iegūtā produkta konkurentsipēju.
4. KAPy iekārtas konstruktīvie risinājumi dod iespēju atdalīt kondensāta frakciju (12% no koksnes), kuras sastāvā ir vērtīgi savienojumi, kurus izmantojot var paaugstināt procesa ekonomiskos un ekoloģiskos rādītājus.

5. Izstrādāta metode 1,6-anhidrocukuru - levoglikozenona (LG-one) un levoglikozāna (LG) iegūšanai KAPy iekārtā ar iznākumu, attiecīgi 20 un 10% (no koksnes).
6. Fracionējot PyE ūdenī iegūti divi jauni produkti - PyL un PyC. Noteikts to ķīmiskais sastāvs un pirmo reizi parādīta augstā antioksidantu aktivitāte un bioloģiskā aktivitāte, kas atkarībā no koncentrācijas stimulē vai inhibē augu sakņu sistēmas un asnu attīstību.
7. Izstrādāts jauns paņēmieni monomēru fenolu frakcijas izdalīšanai no pirolīzes eļļas, kuru var izmantot kā antioksidantu biodegvielas stabilizācijai.
8. Izstrādāta koksnes ātrās pirolīzes blakusprodukta – cietā karbonizētā atlikuma termoķīmiskās aktivācijas metode ar nātrija hidroksīdu un iegūti augsti efektīgi mikroporainie sorbenti ar īpatnējo virsmas laukumu lielāku par 2000 m²/g. Izstrādāts paņēmieni sorbentu porainās struktūras regulēšanai, kas dod iespēju iegūt sorbentus ar nepieciešamo selektivitāti.
9. Izmantojot pētījuma rezultātus, izstrādāta shēma koksnes kompleksai bezatlikuma pārstrādei ar ātrās pirolīzes metodi.

LITERATŪRA

1. Bridgwater A.V., Czernik S., Piskorz J. The status of biomass fast pyrolysis // *Fast Pyrolysis of Biomass: a Handbook*. – UK: Bridgwater A., CPL Press, 2002.– p. 1-22.
2. Bridgwater A.V., Czernik S., Piskorz J. An overview of fast pyrolysis // *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. – UK, Oxford: Blackwell Science, IEA Bioenergy, 2001. – p. 977-997.
3. Dudouit C., Schenkel Y. Preliminary results on wood waste pyrolysis // *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. – UK, Oxford: Blackwell Science, IEA Bioenergy, 2001. – p. 1364-1373.
4. Gerdes Ch., Meier D., Kaminsky W. Fast pyrolysis of industrial biomass waste // *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. – UK, Oxford: Blackwell Science, IEA Bioenergy, 2001. – p. 1374- 1387.
5. Bridgwater A.V. An introduction to fast pyrolysis of biomass for fuels and chemicals // *Fast Pyrolysis of Biomass: a Handbook*. – UK: Bridgwater A., CPL Press, 1999.– p. 1-13.

6. Girard P., Blin J., Bridgwater A.V., Meier D. An assessment of bio-oil toxicity for safe handling and transportation: toxicological and ecotoxicological tests // *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*. – UK: CPL Press, 2004. – p. 984.
7. Peacocke G., Bridgwater A. Transport, handling and storage of biomass derived fast pyrolysis liquid // *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. - UK, Oxford: Blackwell Science, IEA Bioenergy, 2001. – p. 1482-1499.
8. Diebold J.P. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of pyrolysis bio-oils/Internet. http://www.webdev.its.iastate.edu/webnews/data/sitebiorenew_reading/19/webnewsfilefield_file/ReviewOfMechanisms.pdf.
9. Pernikis R. Oligomers and polymers on the basis of sugar anhydrides. – Rīga: Zinātne, 1976. – 1976. – 178. lpp.
10. Pernikis R., Zandersons J., Lazdiņa B. Obtaining levoglucosan by fast pyrolysis of lignocellulose. Pathways of levoglucosan use // *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. – UK: Bridgwater A., Cluwer Academic Publishers, 1997. – p. 536-548.
11. Nishikawa T., Mishima Y., Ohyabu N., Isobe M. A novel stereoselective carbon-chain extension reaction at the C-6 position of 1,6-anhydropyranose // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. - 2004. – Vol. 45. – p. 175-178.
12. Witczak Z. J. Levoglucosenone: a versatile carbohydrate precursor for the synthesis of atural products // *Studies in Natural Products Chemistry*. -1994.- Vol. XIV, Ed. by Atta-ur-Rahman, Elsevier, Amsterdam, -267.-282 p., 1994.
13. Scholze B., Meier D. Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY–GC/MS, FTIR, and functional groups // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. - 2001. – Vol. 60. – p. 41- 54.
14. Amen-Chen C., Hooshang Pakdel H., Roy C. Separation of phenols from Eucalyptus wood tar // *Biomass and Bioenergy*. - 1997. – Vol. 13. – p. 25-37.
15. Scholze B., Hanser C., Meier D. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin): Part II. GPC, carbonyl groups, and ¹³C-NMR // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. - 2001. – Vol. 58-59. – p. 387-400.
16. Doug E. WP 2H Biorefinery /Internet– <http://www.thermalnet.co.uk/Resources/user/docs/Vienna.pdf>.

17. Beljaev E.J. Obtaining and application of active carbons // Chemistry of Plant Raw Materials. – 2000. – No. 2. – p. 5-15.
18. Dobele G., Dizhbite T., Rossinskaja G., Telysheva G., Meier D., Radtke S., Faix O. Pre-treatment of biomass with phosphoric acid prior to fast pyrolysis: a promising method for obtaining 1,6-anhydrosaccharides in high yields // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. - 2002. – Vol. 68-69. – p. 197-211.
19. Dobele G., Rossinskaja G., Telysheva G., Meier D., Faix O. Cellulose dehydration and depolymerization reactions during pyrolysis in the presence of phosphoric acid // Journal of analytical and applied pyrolysis. - 1999. – Vol.49. - 307.- 317 p.
20. Kampars V., Kampare R., Kreicberga J. Paņēmiens biodīzeļa uzglabāšanas laika palielināšanai ar no biomasas iegūtu antioksidantu. LV 08204. (20.02.2009).