

# **POSSIBILITĂȚI DE OPTIMIZARE A TEHNOLOGIILOR INDUSTRIALE DE VALORIFICARE A BIOMASEI PRIN PIROLIZĂ**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea Politehnica Timișoara  
în domeniul INGINERIE INDUSTRIALĂ  
de către

**Ing. Alexandru Filipovici**

Conducător științific: Prof.univ.dr.ing.& ec. Dumitru Țucu

Referenți științifici: Prof.univ.dr.ing. Andrzej Białowiec  
Prof.univ.dr.ing. Liviu Gaceu  
Prof.univ.dr.ing. Ovidiu Țița

Ziua susținerii tezei: 08.06.2018

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |   |  |
|---|--|
| 1. Automatică                               | 10. Știința Calculatoarelor                |
| 2. Chimie                                   | 11. Știința și Ingineria Materialelor      |
| 3. Energetică                               | 12. Ingineria sistemelor                   |
| 4. Ingineria Chimică                        | 13. Inginerie energetică                   |
| 5. Inginerie Civilă                         | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 6. Inginerie Electrică                      | 15. Ingineria materialelor                 |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 16. Inginerie și Management                |
| 8. Inginerie Industrială                    | 17. Arhitectură                            |
| 9. Inginerie Mecanică                       | 18. Inginerie civilă și instalații         |

Universitatea Politehnica Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2018

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
Tel./fax 0256 403823  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

## Cuvânt înainte

Într-un mediu globalizat, caracterizat esențialmente de o industrializare profundă și generalizată, trebuie acordată o atenție deosebită la două din cele mai importante aspecte care influențează echilibrul întregului biotop: utilizarea rațională a energiei și protejarea mediului.

Lucrarea de față își propune să constituie o alternativă și un ghid important pentru cercetători și reprezentanți din entități organizate (publice, comerciale sau non-profit), interesați de dezvoltarea unei tehnologii curate - piroliza.

Pentru oportunitatea de a urma ciclul de studii doctorale, pentru îndrumarea profesională, pentru aprecierea și susținerea permanentă, precum și pentru toate sfaturile acordate pe parcursul pregătirii doctorale, doresc să mulțumesc și să-mi exprim respectul conducătorului științific, domnului profesor universitar doctor inginer și economist Dumitru ȚUCU, vicepreședinte al Filialei Timișoara a ASAS.

Cu deosebită recunoștință, exprim mulțumiri domnului lector doctor inginer Przemyslaw BUKOWSKI și domnului profesor universitar doctor inginer Andrzej BIALOWIEC, precum și colectivului de colaboratori de la Life Sciences and Technology Faculty, pentru sprijinul acordat și colaborarea deschisă și deosebit de fructuoasă din timpul stagiului de cercetare efectuat în Wrocław, Polonia, în cadrul unei mobilități susținută prin proiectul „Creșterea atractivității și performanței programelor de formare doctorală și postdoctorală pentru cercetători în științe ingineresti - ATTRACTING”, din cadrul programului POSDRU/159/1.5/S/137070.

Sunt recunoscător pentru ajutorul și sprijinul acordat de doamna conferențiar doctor inginer Gabriela Alina DUMITREL și domnul conferențiar doctor inginer Gheza Nicolae BANDUR în efectuarea unor experimente de analiză termică în cadrul facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului.

Mulțumesc pentru îndrumarea și sprijinul acordat de către membri comisiei de îndrumare: profesor doctor inginer și economist Dumitru MNERIE, conferențiar doctor inginer și economist Mircea VASILESCU și conferențiar doctor inginer Mihai CINCA.

Sincere mulțumiri pentru susținerea primită și colaborarea din partea membrilor din departamentul MMUT al Universității Politehnica Timișoara.

În mod special doresc să mulțumesc părinților mei și bunicii mele, pentru că m-au încurajat, mi-au fost aproape în toate momentele, au crezut în mine și m-au susținut pe parcursul întregii perioade doctorale.

În final, doresc să-I mulțumesc Lui Dumnezeu pentru inspirația, puterea de muncă, oportunitățile și experiențele oferite, prin care s-a putut redacta și finaliza prezenta lucrare.

Timișoara, aprilie 2018

Ing. Filipovici Alexandru

Filipovici, Alexandru

**Posibilitati de optimizare a tehnologiilor industriale de valorificare a biomasei prin piroliză**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 8, Nr. 69, Editura Politehnica, 2018, 144 pagini, 129 figuri, 21 tabele, 29 formule și relații.

ISSN:1842-8967

ISBN:978-606-35-0216-3

Cuvinte cheie: piroliza lentă, parametrii de proces, optimizare, bio-combustibil, termogravimetrie, cinetică, energie de activare, analiza tehnică, puterea calorifică

Rezumat,

În cadrul lucrării de doctorat s-a studiat procesul de piroliză lentă a biomasei. Pentru o mai bună înțelegere a procesului și pentru identificarea principalelor trepte de conversie, s-au efectuat experimente care analizează descompunerea termo-chimică a biomasei în funcție de temperatura și de viteza de încălzire din sistem. Rezultatele obținute au fost prelucrate printr-o modelare matematică pentru determinarea corelațiilor dintre parametrii de proces și proporțiile de bio-combustibili dorite a fi obținute.

Utilizând analiza termogravimetrică s-a realizat un studiu al cineticii procesului de piroliză. Prin aplicarea unor modele de calcul cinetic s-au determinat principalii factori cinetici care au un rol semnificativ în proiectarea sistemelor (energia de activare și factorul preexponențial).

Ultimul capitol de cercetare, investighează proprietățile fizico-chimice ale materiei prime utilizate (biomasa) și ale cărbunelui de piroliză. Astfel, pentru analiza probelor de biomasă, s-a propus o metodă rapidă și exactă de determinare a conținutului de umiditate, volatile, cărbune fix și cenușă. În cea de-a doua parte a capitolului s-a efectuat analiza tehnică și s-a determinat puterea calorifică pentru varietățile de cărbune rezultat din piroliza a patru specii de biomasă.

Rezultatele obținute aduc informații și concluzii noi, care contribuie la optimizarea sistemelor industriale de piroliză și confirmă că produsele de piroliză pot deveni o opțiune viabilă pentru combustibilii convenționali.

# CUPRINS

Notații, Abrevieri, Acronime.....	7
Listă de figuri.....	8
Listă de tabele.....	14
Importanța și necesitatea temei. Obiectivele și structura tezei.....	15
<b>1. ANALIZA STADIULUI ACTUAL AL SISTEMELOR DE VALORIFICARE INDUSTRIALĂ A BIOMASEI.....</b>	<b>19</b>
1.1. Clasificarea și perspectivele resurselor de biomasă .....	19
1.1.1 Analiza critică a principalelor tipuri de biomasă .....	23
1.1.2 Metode și tehnologii pentru valorificarea energetică a biomasei.....	
1.2 Analiza stadiului actual privind utilizarea și valorificarea biomasei în sistemele industriale de piroliză .....	30
1.2.1 Introducere .....	30
1.2.2 Prezentarea conceptuală a metodei și analiza critică a principalelor procedee, tehnologii și produse de piroliză .....	31
1.2.3 Prezentarea conceptuală a principalelor tipuri de reactoare de piroliză .....	36
1.2.4 Analiza potențialului aplicativ al pirolizei în sistemele industriale .....	41
<b>2. STUDIUL COMPORTAMENTULUI UNOR TIPURI DE BIOMASĂ ÎN PROCESUL DE PIROLIZĂ .....</b>	<b>44</b>
2.1 Obiectivele cercetării.....	44
2.2 Materialele studiate.....	44
2.3 Echipamentele utilizate.....	50
2.4 Influența temperaturii și a vitezei de încălzire asupra procesului de piroliză .....	53
2.4.1 Metodologia experimentală.....	53
2.4.2 Rezultate și discuții.....	56
2.5 Estimarea producției de cărbune la diferiți parametri de proces, prin modelarea matematică a rezultatelor obținute din procesul de piroliză lentă.....	76
2.5.1 Metoda experimentală .....	76
2.5.2 Rezultate și discuții .....	77
2.6 Concluzii parțiale .....	90
<b>3. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND CINETICA PROCESULUI DE PIROLIZĂ A BIOMASEI.....</b>	<b>92</b>
3.1 Introducere.....	92
3.2 Metodologia de determinare a parametrilor cinetici .....	92
3.2.1 Determinări experimentale .....	92
3.2.2 Noțiuni teoretice aplicate în determinarea parametrilor cinetici .....	94
3.2.3 Modele de calcul cinetic.....	96
3.3 Rezultate și discuții.....	98
3.3.1 Rezultatele de analiză termică .....	98
3.3.2 Rezultatele calculului cinetic.....	102
3.4 Concluzii parțiale .....	108

---

<b>4. INFLUENȚA COMPOZIȚIEI FIZICO-CHIMICE A BIOMASEI ASUPRA CALITĂȚII CĂRBUNELUI REZULTAT DIN PROCESELE INDUSTRIALE DE PIROLIZĂ</b> .....	109
4.1 Analiza proprietăților fizico-chimice ale probelor de biomasă utilizând termogravimetria („analiza tehnică sau imediată”).....	109
4.1.1 Necesitatea și descrierea metodei .....	109
4.1.2 Interpretarea rezultatelor obținute .....	112
4.1.3 Concluzii parțiale .....	116
4.2 Determinarea capacității calorice și a proprietăților fizico-chimice ale cărbunelui obținut din procesul de piroliză .....	116
4.2.1 Obținerea cărbunelui prin procesul de piroliză .....	116
4.2.2 Metoda de determinare a conținutului de umiditate .....	118
4.2.3 Metoda de determinare a conținutului de volatili .....	120
4.2.4 Metoda de determinare a conținutului de cenușă și carbon fix.....	121
4.2.5 Metoda de determinare a capacității calorice a cărbunelui de piroliză.....	123
4.2.6 Rezultate și discuții.....	124
4.2.7 Concluzii parțiale.....	128
<b>5. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE. PERSPECTIVE ALE CERCETĂRII.....</b>	<b>129</b>
5.1 Concluzii generale.....	129
5.2 Contribuții personale.....	131
5.2.1 Contribuții teoretice.....	131
5.2.2 Contribuții experimentale.....	132
5.2.3 Contribuții aplicative industrial.....	132
5.3 Perspective de dezvoltare ulterioară a cercetării.....	133
<b>LISTA PUBLICAȚIILOR REZULTATE ÎN URMA CERCETĂRII DOCTORALE, PUBLICATE SAU ACCEPTATE SPRE PUBLICARE, SUB AFILIERE UPT.....</b>	<b>134</b>
<b>BIBLIOGRAFIE.....</b>	<b>135</b>

## NOTAȚII, ABREVIERI, ACRONIME

TGA	Analiză termogravimetrică
DTG	Prima derivată a TGA
F(x)	Funcția graficului DTG
X	Procentul de cărbune rezultat, [%]
p1, p2, p3	Parametrii estimați ai regresiei
df	Număr grade de libertate (Anova)
F	Raportul ANOVA
MS	Media pătratelor (ANOVA)
SS	Suma pătratelor (ANOVA)
$\alpha$	Fracțiunea de materie descompusă [%]
c	Concentrația molară [ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ]
k(T)	Constanta vitezei de reacție
$\beta$	Viteza de încălzire, [ $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
T	Temperatura, [K]
$E_a$	Energia de activare, [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]
R	Constanta de gaz Universal, [ $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
A	Factorul preexponențial, [ $\text{min}^{-1}$ ]
KAS	Modelul de calcul cinetic Kissinger-Akahira-Sunose
U	Umiditate, [%]
FC	Carbon fix, [%]
V	Volatile, [%]
Cs	Cenușă, [%]
Bio-oil	Ulei (bio-combustibil) obținut din procesul de piroliză
Singaz	Gaz necondensabil (bio-combustibil) obținut din procesul de piroliză
Bio-char	Carbune (bio-combustibil) obținut din procesul de piroliză

## LISTĂ DE FIGURI

Figura 1.1	Distribuția culturilor de biomasă la nivel global .....	19
Figura 1.2	Clasificarea principalelor surse de biomasă .....	21
Figura 1.3	Principalele surse utilizate pentru producerea energiei din România.....	23
Figura 1.4	Schema ciclului de valorificare energetică a biomasei.....	24
Figura 1.5	Schema funcțională a unei instalații de combustie a biomasei..	25
Figura 1.6	Schema funcțională a unei instalații de biogaz.....	26
Figura 1.7	Conversia biomasei în bio-etanol.....	27
Figura 1.8	Conversia biomasei în biodiesel.....	27
Figura 1.9	Tehnologii de gazeificare.....	28
Figura 1.10	Schema instalației de gazeificare cu cogenerare în Gussing, Austria.....	29
Figura 1.11	Schema unei instalații de piroliză lentă.....	32
Figura 1.12	Schema unei instalații de piroliză rapidă.....	34
Figura 1.13	Instalație de piroliză cu reactor cu pat fluidizant circulant.....	38
Figura 1.14	Conul rotativ.....	39
Figura 1.15	Instalație de piroliză cu reactor Auger.....	40
Figura 1.16	Instalație de piroliză tip R21.....	42
Figura 2.1	Poziția arealului din care a fost recoltată salcia energetică.....	45
Figura 2.2	Plantația de salcie energetică recoltată .....	46
Figura 2.3	Proba de sacie prelucrată pentru piroliză .....	46
Figura 2.4	Proba de sorg recoltată și uscată .....	46
Figura 2.5	Proba de sorg prelucrată .....	46
Figura 2.6	Poziția arealului din care a fost recoltat sorgul.....	47
Figura 2.7	Poziția arealului din care a fost recoltată Paulownia.....	48
Figura 2.8	Trunchiul copacului de Paulownia utilizat ca probă.....	48
Figura 2.9	Proba de Paulownia prelucrată pentru piroliză.....	48
Figura 2.10	Poziția arealului din care au fost recoltate paiete.....	49
Figura 2.11	Proba de paie prelucrată pentru piroliză.....	50
Figura 2.12	Proba de rumeguș prelucrată pentru piroliză.....	50
Figura 2.13.a	Echipament pentru măcinare grosieră.....	51
Figura 2.13.b	Echipament pentru măcinare fină.....	51
Figura 2.14.a	Amplasarea standului experimental pentru procesul de piroliză lentă.....	52
Figura 2.14.b	Schema funcțională a standului experimental de piroliză.....	52
Figura 2.15	Schema metodologiei de cercetare experimentală a procesului de piroliză lentă.....	54
Figura 2.16	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru salcia energetică la temperatura de 400°C și viteză de încălzire 10°C·min <sup>-1</sup> .....	56
Figura 2.17	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru	56



	salcia energetică la temperatura de 500°C și viteză de încălzire 10°C·min <sup>-1</sup> .....	
Figura 2.18	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru salcia energetică la temperatura de 600°C și viteză de încălzire 10°C·min <sup>-1</sup> .....	57
Figura 2.19	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru salcia energetică la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 10°C·min <sup>-1</sup> .....	57
Figura 2.20	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru salcia energetică la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 20°C·min <sup>-1</sup> .....	58
Figura 2.21	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru salcia energetică la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 40°C·min <sup>-1</sup> .....	58
Figura 2.22	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru salcia energetică la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 65°C·min <sup>-1</sup> .....	59
Figura 2.23	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru sorg la temperatura de 400°C și viteză de încălzire 10°C·min <sup>-1</sup> .....	60
Figura 2.24	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru sorg la temperatura de 500°C și viteză de încălzire 10°C·min <sup>-1</sup> .....	60
Figura 2.25	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru sorg la temperatura de 600°C și viteză de încălzire 10°C·min <sup>-1</sup> .....	61
Figura 2.26	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru sorg la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 10°C·min <sup>-1</sup> .....	61
Figura 2.27	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru sorg la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 20°C·min <sup>-1</sup> .....	62
Figura 2.28	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru sorg la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 40°C·min <sup>-1</sup> .....	62
Figura 2.29	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru sorg la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 65°C·min <sup>-1</sup> .....	63
Figura 2.30	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru Paulownia la temperatura de 400°C și viteză de încălzire 10°C·min <sup>-1</sup> .....	64
Figura 2.31	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru Paulownia la temperatura de 500°C și viteză de încălzire 10°C·min <sup>-1</sup> .....	64
Figura 2.32	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru Paulownia la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 20°C·min <sup>-1</sup> .....	65
Figura 2.33	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru Paulownia la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 40°C·min <sup>-1</sup> .....	65
Figura 2.34	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru Paulownia la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 65°C·min <sup>-1</sup> .....	66

Figura 2.35	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru paie la temperatura de 400°C și viteză de încălzire 10°C·min <sup>-1</sup>	67
Figura 2.36	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru paie la temperatura de 500°C și viteză de încălzire 10°C·min <sup>-1</sup>	67
Figura 2.37	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru paie la temperatura de 600°C și viteză de încălzire 10°C·min <sup>-1</sup>	68
Figura 2.38	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru paie la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 10°C·min <sup>-1</sup>	68
Figura 2.39	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru paie la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 20°C·min <sup>-1</sup>	69
Figura 2.40	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru paie la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 40°C·min <sup>-1</sup>	69
Figura 2.41	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru paie la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 65°C·min <sup>-1</sup>	70
Figura 2.42	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru rumeguș la temperatura de 400°C și viteză de încălzire 10°C·min <sup>-1</sup> .....	71
Figura 2.43	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru rumeguș la temperatura de 500°C și viteză de încălzire 10°C·min <sup>-1</sup> .....	71
Figura 2.44	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru rumeguș la temperatura de 600°C și viteză de încălzire 10°C·min <sup>-1</sup> .....	72
Figura 2.45	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru rumeguș la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 10°C·min <sup>-1</sup> .....	72
Figura 2.46	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru rumeguș la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 20°C·min <sup>-1</sup> .....	73
Figura 2.47	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru rumeguș la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 40°C·min <sup>-1</sup> .....	73
Figura 2.48	Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru rumeguș la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 65°C·min <sup>-1</sup> .....	74
Figura 2.49	Dependența procentului de cărbune de temperatura de piroliză.....	76
Figura 2.50	Dependența procentului de cărbune de viteza de încălzire.....	77
Figura 2.51.a	Reprezentarea 3D a modelului matematic pentru estimarea cărbunelui rezultat din piroliză la salcie.....	80
Figura 2.51.b	Graficul de ajustare al modelului pentru procentul de cărbune la salcie.....	80
Figura 2.51.c	Reziduurile modelului pentru factorul de temperatură la salcie	81
Figura 2.51.d	Reziduurile modelului pentru factorul viteză de încălzire la salcie.....	81

Figura 2.51.e	Percentilele modelului pentru cărbunele rezultat din piroliză la salcie.....	81
Figura 2.52.a	Reprezentarea 3D a modelului matematic pentru estimarea cărbunelui rezultat din piroliză la sorg.....	82
Figura 2.52.b	Graficul de ajustare al modelului pentru procentul de cărbune la sorg.....	82
Figura 2.52.c	Reziduurile modelului pentru factorul de temperatură la sorg...	83
Figura 2.52.d	Reziduurile modelului pentru factorul viteză de încălzire la sorg.....	83
Figura 2.52.e	Percentilele modelului pentru cărbunele rezultat din piroliză la sorg.....	83
Figura 2.53.a	Reprezentarea 3D a modelului matematic pentru estimarea cărbunelui rezultat din piroliză la Paulownia.....	84
Figura 2.53.b	Graficul de ajustare al modelului pentru procentul de cărbune la Paulownia.....	84
Figura 2.53.c	Reziduurile modelului pentru factorul de temperatură la Paulownia.....	85
Figura 2.53.d	Reziduurile modelului pentru factorul viteză de încălzire la Paulownia.....	85
Figura 2.53.e	Percentilele modelului pentru cărbunele rezultat din piroliză la Paulownia.....	85
Figura 2.54.a	Reprezentarea 3D a modelului matematic pentru estimarea cărbunelui rezultat din piroliză la rumeguș.....	86
Figura 2.54.b	Graficul de ajustare al modelului pentru procentul de cărbune la rumeguș.....	86
Figura 2.54.c	Reziduurile modelului pentru factorul de temperatură la rumeguș.....	87
Figura 2.54.d	Reziduurile modelului pentru factorul viteză de încălzire la rumeguș.....	87
Figura 2.54.e	Percentilele modelului pentru cărbunele rezultat din piroliză la rumeguș.....	87
Figura 2.55.a	Reprezentarea 3D a modelului matematic pentru estimarea cărbunelui rezultat din piroliză la paie.....	88
Figura 2.55.b	Graficul de ajustare al modelului pentru procentul de cărbune la paie.....	88
Figura 2.55.c	Reziduurile modelului pentru factorul de temperatură la paie...	89
Figura 2.55.d	Reziduurile modelului pentru factorul viteză de încălzire la paie	89
Figura 2.55.e	Percentilele modelului pentru cărbunele rezultat din piroliză la paie.....	89
Figura 3.1	Schema modelului de cercetare experimentală pentru determinarea parametrilor de calcul cinetic.....	93
Figura 3.2	Standul experimental pentru analiza termică a parametrilor de calcul cinetic.....	94
Figura 3.3	Program de analiză termică Proteus.....	94
Figura 3.4	Calculul cinetic pe baza modelului Kissinger.....	96
Figura 3.5	Calculul cinetic pe baza modelului KAS.....	97

Figura 3.6	Diagrama TGA-DTG a experimentului de analiză termică pentru Paulownia la viteza de $2.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	98
Figura 3.7	Diagrama TGA-DTG a experimentului de analiză termică pentru Paulownia la viteza de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	99
Figura 3.8	Diagrama TGA-DTG a experimentului de analiză termică pentru Paulownia la viteza de $7.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	99
Figura 3.9	Diagrama TGA-DTG a experimentului de analiză termică pentru Paulownia la viteza de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	100
Figura 3.10	Diagrama TGA-DTG a experimentului de analiză termică pentru Sorg la viteza de $2.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	100
Figura 3.11	Diagrama TGA-DTG a experimentului de analiză termică pentru Sorg la viteza de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	101
Figura 3.12	Diagrama TGA-DTG a experimentului de analiză termică pentru Sorg la viteza de $7.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	101
Figura 3.13	Diagrama TGA-DTG a experimentului de analiză termică pentru Sorg la viteza de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	102
Figura 3.14	Reprezentarea grafică a modelului matematic Kissinger pentru Paulownia.....	103
Figura 3.15	Reprezentarea grafică a modelului matematic Kissinger pentru Sorg.....	103
Figura 3.16	Reprezentarea grafică a modelului matematic KAS pentru Paulownia.....	105
Figura 3.17	Reprezentarea grafică a modelului matematic KAS pentru Sorg.....	105
Figura 3.18	Reprezentarea parametrilor cinetici ca funcție a conversiei pentru Paulownia.....	106
Figura 3.19	Reprezentarea parametrilor cinetici ca funcție a conversiei pentru Sorg.....	107
Figura 4.1	Algoritmul modelului experimental utilizat pentru analiza imediată.....	110
Figura 4.2.a	Diagrama experimentului de analiză imediată pentru salcia energetică.....	113
Figura 4.2.b	Diagrama experimentului de analiză imediată pentru sorg...	113
Figura 4.2.c	Diagrama experimentului de analiză imediată pentru paie....	114
Figura 4.2.d	Diagrama experimentului de analiză imediată pentru rumeguș	114
Figura 4.3	Rezultatele centralizate ale aplicării analizei tehnice imediate la determinarea conținutului de umiditate, volatile, carbon fix și cenușă.....	115
Figura 4.4	Schema funcțională a standului experimental.....	117
Figura 4.5	Principiul de determinare al umidității.....	119
Figura 4.6	Etuva Bender utilizată pentru uscare.....	119
Figura 4.7	Principiul de determinare al conținutului de volatile.....	120
Figura 4.8	Cuptoare Jencon-Ney pentru pentru determinarea conținutului de volatile, cenușă și carbon fix.....	121
Figura 4.9	Principiul de determinare al conținutului de cenușă.....	122

---

Figura 4.10	Calorimetre IKA C4000 adiabatice, pentru determinarea puterii calorifice a cărbunelui de piroliză.....	123
Figura 4.11	Rezultatele experimentale pentru cele patru tipuri de resurse de biomasă.....	126
Figura 4.12	Valori comparative ale puterii calorifice pentru cele patru tipuri de resurse de biomasă.....	127

## LISTĂ DE TABELE

Tabelul 1.1	Compoziția unor surse selectate de biomasă	20
Tabelul 1.2	Potențialul energetic din biomasă	22
Tabelul 1.3	Stoichiometria celulozei	32
Tabelul 1.4	Tehnologiile de piroliză, în funcție de parametrii procesului	35
Tabelul 2.1	Analiza termică a procesului de piroliză lentă pentru salcia energetică	59
Tabelul 2.2	Analiza termică a procesului de piroliză lentă pentru sorg	63
Tabelul 2.3	Analiza termică a procesului de piroliză lentă pentru Paulownia	66
Tabelul 2.4	Analiza termică a procesului de piroliză lentă pentru paie	70
Tabelul 2.5	Analiza termică a procesului de piroliză lentă pentru rumeguș	74
Tabelul 2.6	Parametrii statistici ai regresiei	77
Tabelul 2.7	Parametrii statistici din analiza ANOVA	78
Tabelul 2.8	Rezultatele coeficienților pentru regresia multiplă	79
Tabelul 3.1	Valorile de temperatură la diferite puncte de conversie, pentru cele patru viteze de încălzire la Paulownia	104
Tabelul 3.2	Valorile de temperatură la diferite puncte de conversie, pentru cele patru viteze de încălzire la Sorg	104
Tabelul 3.3	Rezultatele parametrilor cinetici pentru modelul KAS	106
Tabelul 4.1	Parametrii de proces pentru determinarea setărilor la analiza tehnică	111
Tabelul 4.2	Rezultatele analizei tehnice pentru probele de biomasă	115
Tabelul 4.3	Rezultatele pentru cărbunele de salcie energetică	124
Tabelul 4.4	Rezultatele pentru cărbunele de sorg	125
Tabelul 4.5	Rezultatele pentru cărbunele de rumeguș	125
Tabelul 4.6	Rezultatele pentru cărbunele de paie	126

# **IMPORTANȚA ȘI NECESITATEA TEMEI. OBIECTIVELE ȘI STRUCTURA TEZEI**

## **Importanța și necesitatea temei**

Actualmente, într-un mediu globalizat cu industrializare avansată în toate domeniile, scăderea rezervelor de combustibili fosili și emisiile de gaze cu efect de seră, reprezintă o amenințare și, în același timp, o provocare pentru: creșterea sustenabilității economiei (naționale și chiar globale), dezvoltarea unor tehnologii performante, protejarea mediului înconjurător și, implicit, a omului.

Resursele limitate de energie și prețurile fluctuante ale petrolului, precum și elementele noi din conținutul legislației de mediu din unele țări puternic industrializate, orientează direcțiile de cercetare către resurse alternative și tehnologii industriale noi pentru producția de energie sau a unor semifabricate necesare în industria chimică.

În acest sens, un interes deosebit ar putea reprezenta resursele și reziduurile forestiere și agricole. La ora actuală acestea sunt considerate resurse doar pentru ramurile industriale de prelucrare a lemnului, a hârtiei, pentru industria alimentară sau pentru combustie.

Potențialul energetic al biomasei din România, permite dezvoltarea unor ramuri industriale de valorificare a biomasei prin combustibili regenerabili cu valoare energetică și alte produse adiționale.

Cercetătorii propun ca până în anul 2035, la nivel global, 16% din cererea de energie să provină din surse regenerabile de tip biomasă.

Plecând de la premisele acestor necesități, prezenta teză investighează unele aplicații ale pirolizei ca un proces tehnologic nepoluant de valorificare energetică a biomasei, prin conversia ei în bio-combustibili și alte produse secundare, care pot fi valoroase ca materii prime pentru diverse industrii.

Prin dezvoltarea unor astfel de tehnologii pot fi create piețe robuste și locuri de muncă durabile în diferite sectoare economice, facilitându-se dezvoltarea unor sisteme industriale cu buclă închisă, prin care, produsele secundare obținute din procesul de piroliză devin materie primă pentru alte industrii, fără a se genera deșeuri.

În ciuda interesului tot mai mare pentru producția de bio-carburanți (cărbune, singaz și ulei de piroliză), lipsa informațiilor tehnice de actualitate și studiile de impact și fezabilitate economică în ceea ce privește sustenabilitatea sistemelor de piroliză, împiedică entitățile interesate în dezvoltarea acestei tehnologii industriale să dezvolte și să implementeze aceste procedee.

Din acest considerent, cei interesați de comercializarea și dezvoltarea facilităților de producție pe baza tehnologiilor pentru obținerea de cărbune bio și ulei bio (ulei de piroliză), trebuie să dispună de informații cu privire la diversitatea aplicațiilor pirolizei care pot fi implementate în funcție de materia primă și de condițiile de proces permise prin reglementările legale existente local.

Teza urmărește îmbunătățirea nivelului de cunoaștere cu privire la mecanismul de funcționare al procesului de piroliză, astfel încât proiectanții implicați în dezvoltarea proiectelor și sistemelor de instalații de piroliză să înțeleagă clar

condițiile de proces specifice în care tehnologia este utilizată, să cunoască produsele secundare obținute și să aibă informații cu privire la compoziția și valoarea energetică a acestora. Aceste elemente ajută la identificarea tehnologiei adecvate pentru implementare.

Se propune un studiu al procesului de piroliză lentă efectuat pentru diverse specii de biomasă (sorg dulce, salcie energetică, Paulownia, rumeguș și paie), în care să se observe, pentru cele mai importante etape de conversie, influența principalilor factori asupra procesului.

Pornind de la rezultatele experimentale, s-a propus un model original pentru estimarea cantității de cărbune de piroliză obținută la diferite valori pentru temperatură și viteză de încălzire.

Cărbunile de piroliză obținut a fost analizat din punct de vedere al proprietăților fizico-chimice și din punct de vedere al puterii calorifice, pentru a se demonstra ca poate deveni sursă alternativă de bio-combustibili sau element în procesul de tratare a solurilor poluate.

### **Obiectivele și structura tezei**

Obiectivul principal al tezei de doctorat este **optimizarea procesului de piroliză lentă a biomasei pentru obținerea proporției ideale de produși secundari (cu puteri calorifice superioare), cu un consum redus de energie, prin stabilirea parametrilor optimi ai procesului tehnologic pentru aplicații industriale.**

Din obiectivul principal rezultă următoarele obiective secundare:

1. Analiza stadiului actual pentru principalele sisteme și tehnologii de piroliză;
2. Analiza fenomenului de descompunere termo-chimică a biomasei prin procesul de piroliză și identificarea principalelor trepte de conversie;
3. Identificarea unor metode rapide și exacte de determinare a proprietăților fizico-chimice ale materiei prime utilizate (biomasa);
4. Stabilirea unor funcții parțiale de optimizare prin modelarea principalilor factori care influențează proporțiile de bio-combustibili pentru determinarea unor corelații între parametrii de proces și proporțiile de bio-combustibili dorite a fi obținute;
5. Analiza cineticii procesului de piroliză prin aplicarea unor modele de calcul cinetic, compararea acestora și asigurarea relevanței în proiectarea sistemelor;
6. Determinarea influențelor speciei de biomasă și a parametrilor de proces asupra proprietăților fizico-chimice ale cărbunelui de piroliză obținut.

Pentru îndeplinirea și parcurgerea acestor obiective teza are o extensie de 141 de pagini, fiind structurată pe 5 capitole, conținând 21 de tabele și 129 de figuri. În completare, este atașată o listă a lucrărilor autorului și o listă bibliografică de 124 titluri și referințe online.

Capitolul 1 realizează o analiză a stadiului actual privind valorificarea energetică a biomasei prin diverse tehnologii (prezentare generalizată), după care se face o analiză critică a principalelor tehnologii de piroliză utilizate în sistemele industriale. Sunt analizate cantitativ și compozițional principalele tipuri de biomasă



după care este realizată o analiză comparativă a principalelor sisteme și tehnologii care utilizează biomasa în scopul valorificării energetice. În continuarea capitolului este prezentată o analiză teoretică comparativă a principalelor procedee, tehnologii și produse de piroliză, capitolul încheindu-se cu prezentarea aplicațiilor industriale ale procesului și produselor de piroliză.

Capitolul 2 reprezintă începutul părții experimentale. Este structurat pe trei părți distincte începând cu prezentarea materiilor prime utilizate în cercetările experimentale din teză și a echipamentelor de prelucrare și piroliză a biomasei. În cea de-a doua parte a capitolului se prezintă o parte din cercetarea experimentală desfășurată pe parcursul studiilor doctorale. Prin această cercetare este studiată influența temperaturii și a vitezei de încălzire asupra procesului de piroliză lentă.

Prezentarea cercetării experimentale se face în mai multe etape:

- Recoltarea și prelucrarea a cinci tipuri de biomasă: sorg dulce, Paulownia, salcie energetică, paie și rumeguș;
- Piroliza celor cinci tipuri de biomasă la diferite trepte de temperatură;
- Piroliza celor cinci tipuri de biomasă la diferite viteze de încălzire;
- Prelucrarea datelor experimentale înregistrate și reprezentarea diagramelor pentru fiecare proces;
- Interpretarea diagramelor de proces prin identificarea principalelor etape de conversie a biomasei, identificate în intervale de temperatură cu schimbări de masă;

Pe baza rezultatelor obținute, în partea finală a capitolului 2 este realizată o modelare matematică pentru estimarea producției de cărbune obținut din piroliza lentă.

În capitolul 3 sunt prezentate rezultatele unor cercetări experimentale pentru investigarea cineticii procesului de piroliză a biomasei.

Cercetarea experimentală din capitolul 3 a inclus următoarele etape:

- Prelucrarea a două tipuri de biomasă (Paulownia și sorg dulce);
- Piroliza probelor de biomasă în condiții specifice de analiză cinetică, la viteze diferite;
- Extragerea datelor necesare pentru determinarea parametrilor cinetici;
- Calculul principalilor parametrii cinetici, aplicând două metode matematice;
- Analiza comparativă între rezultatele obținute prin cele două tipuri de metode de calcul.

Prezentarea cercetărilor experimentale continuă în capitolul 4, structurat în două părți distincte.

În prima parte se prezintă rezultatele unei analize fizico-chimice pentru materia primă utilizând o metodă rapidă de determinare a conținutului de umiditate, volatile, carbon fix și cenușă.

În cea de-a doua parte a capitolului 4 sunt prezentate rezultatele cercetării experimentale în următoarele etape:

- Prelucrarea a patru tipuri de biomasă: sorg dulce, salcie energetică, paie și rumeguș;
- Piroliza într-un reactor de capacitate mai mare a celor patru tipuri de biomasă la parametri optimi stabiliți în capitolul 2, pentru obținerea cărbunelui;
- Analiza fizico-chimică a celor patru tipuri de cărbuni de piroliză obținuți: conținutul de umiditate, volatile, carbon fix și cenușă;
- Determinarea capacității calorifice la cele patru tipuri de cărbuni.

Capitolul 5 este dedicat concluziilor generale și contribuțiilor personale teoretice, experimentale și aplicative, inclusiv prezentarea unor perspective de cercetare și îmbunătățire a tehnologiilor de piroliză în sistemele industriale.

Studiile realizate prin aplicațiile desfășurate pe procesul de piroliză lentă, deschid noi posibilități privind dezvoltarea unor sisteme eficiente pentru piroliza industrială a biomasei, inclusiv pentru posibilități de conversie a deșeurilor de biomasă neexploatate în bio-combustibili.

# 1. ANALIZA STADIULUI ACTUAL AL SISTEMELOR DE VALORIFICARE INDUSTRIALĂ A BIOMASEI

## 1.1 Clasificarea și perspectivele resurselor de biomasă

### 1.1.1 Analiza critică a principalelor tipuri de biomasă

Biomasa este considerată ca fiind simultan, o sursă regenerabilă de energie și de neutralizare a dioxidului de carbon, rezultată prin procesul de fotosinteză.

Datorită conținutului ridicat de umiditate și, uneori, a densității energetice scăzute, biomasa este, în multe cazuri, o sursă nefezabilă economic pentru utilizarea ca materie primară în sistemele energetice. Utilizând procese de conversie ca piroliza, biomasa poate fi transformată în bio-combustibili lichizi sau solizi cu o densitate energetică de până la cinci ori mai mare [75].

Din cele mai vechi timpuri, la nivel mondial, biomasa reprezintă cea mai importantă sursă regenerabilă, la începuturile civilizației fiind utilizată, cu precădere, pentru prepararea hranei și pentru încălzire. Înainte de începerea revoluției industriale (sec. XVII), energia din biomasă a constituit, în întreaga lume, sursa dominantă de energie a lumii [46].

La ora actuală, biomasa reprezintă un procent important (7% din consumul mondial de energie primară, potrivit [46]) sau, aproximativ, o treime din energia neconvențională [93].

Celelalte două surse mari de energie neconvențională (cu ponderi de utilizare superioare biomasei), sunt energia nucleară și hidroenergia [42].

În altă ordine de idei, energia eoliană și solară, însumează în prezent o pondere de utilizare mai mică de 1% din cererea globală de energie [43].

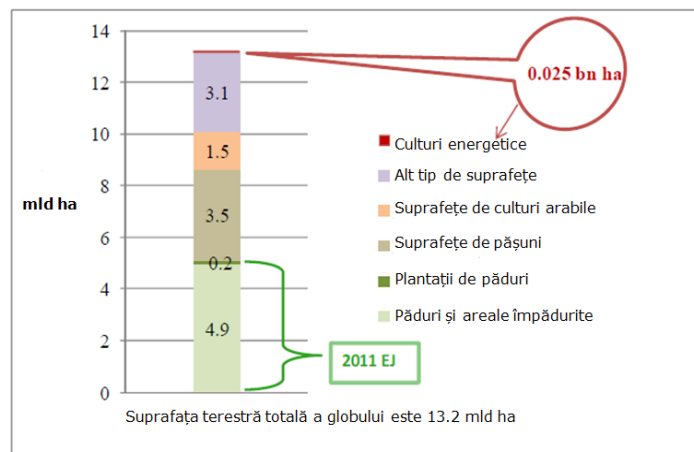


Fig.1.1 Distribuția culturilor de biomasă la nivel global [44]

## 20 Analiza stadiului actual al sistemelor de valorificare industrială a biomasei - 1

În contextul actual, biomasa se prezintă drept una dintre cele mai interesante și de perspectivă resurse din categoria resurselor regenerabile de energie, cu tehnologii de valorificare energetică intens studiate și, de multe ori, subvenționate [48].

Aceasta și deoarece, biomasa are un potențial real de a spori securitatea energetică în regiunile fără rezerve abundente de combustibili fosili, de a oferi alternative la necesarul de combustibili lichizi și de a reduce emisiile nete de carbon în atmosferă pe unitate de energie livrată [47].

În figura 1.1 este prezentată utilizarea terenurilor și potențialul de biomasă la nivel global.

Din punct de vedere constitutiv biomasa este un material organic și biologic, derivat din plante și/sau animale sau diferite deșeuri.

Resursele de biomasă, prezentate în figura 1.2, pot fi clasificate în funcție de sursa din care provin: culturi energetice, fond forestier, agricultură, deșeuri.

Indiferent de specie, biomasa este alcătuită dintr-o mixtura de celuloză, hemiceluloză, lignină și procente mici de extractive, sub forma unor compuși organici alcătuiți din carbon, hidrogen, oxigen, azot.

Celuloza ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> este componenta principală a plantelor, alcătuită din anhidro-glucoză și glicozide [102].

Hemiceluloza este alcătuită din microfibre de celuloză, în diverse structuri și compoziții, cu o stabilitate termică redusă.

Lignina este cea mai stabilă componentă din peretele celular al biomasei, alcătuită din polimeri de hidroxi- și metoxi-propil fenol [1, 33, 34].

În tabelul 1.1 sunt prezentate compozițiile mai multor surse de biomasă.

Tab.1.1 Compoziția unor surse selectate de biomasă [124]

Sursa de biomasă	Lignină (%)	Celuloză (%)	Hemiceluloză (%)
Lemn	25-30	35-50	20-30
Paie de grâu	15-20	33-40	20-25
Trestie de zahăr	23-32	19-24	32-48
Miscantus	17	24	44
Coji de măsline	48.4	24	23.6
Știuleți de porumb	15	50.5	31
Coja de alună	52.3	25.6	22.7
Floarea soarelui	17	48.4	34.6
Coja de nucă	30-40	25-30	25-30
Paie de orez	18	32.1	24
Frunze	0	15-20	80-85
Semințe de bumbac	0	80-95	5-20
Paie de orz	14-15	31-34	24-29
Paie de secară	16-19	33-35	27-30
Paie de ovăz	16-19	31-37	24-29

La ora actuală biomasa este o sursă deosebit de versatilă, care oferă alternative pentru combustibilii utilizați în industria de transport, industria producătoare de energie electrică, energie termică, precum și materiale sau substanțe utilizate în industria chimică [38].

Estimările privind potențialul energetic al biomasei diferă, în literatura de specialitate, fiind raportate valori ce pleacă de la zero la peste 500 EJ [95].

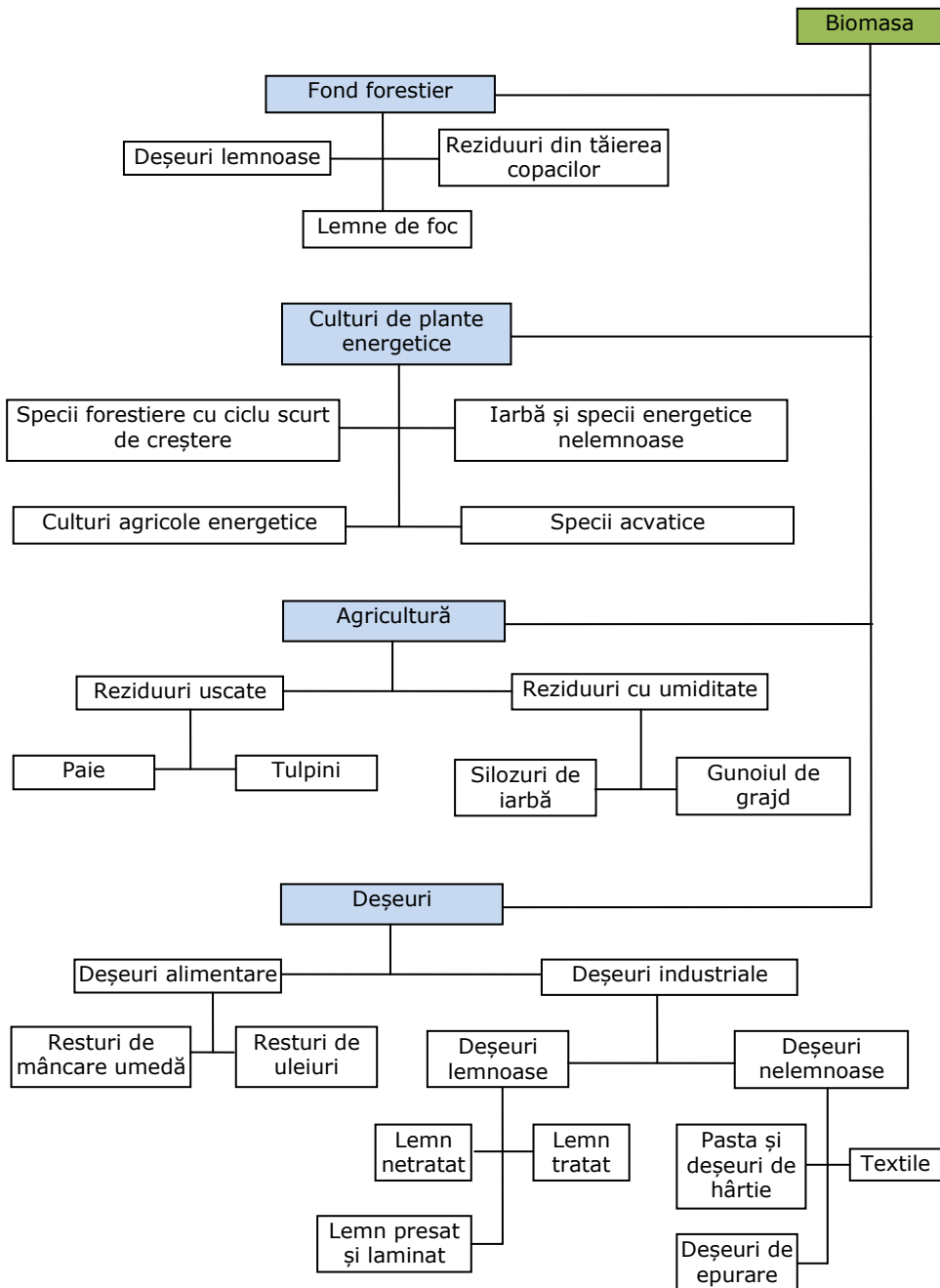


Fig.1.2 Clasificarea principalelor surse de biomasă

## 22 Analiza stadiului actual al sistemelor de valorificare industrială a biomasei - 1

Cu toate acestea, o exploatare intensă a biomasei implică o serie de riscuri, cum ar fi:

- riscul de a sacrifica zonele naturale cu monoculturile gestionate;
- riscul de a contamina căile navigabile cu agenți poluanți agricoli;
- competiția pentru terenuri poate afecta funcționarea și statutul fermelor, al producătorilor și al industriei alimentare și poate aduce amenințări producției de hrană la nivel local și global.

La nivel global, anual, procesul biologic de creștere al plantelor de pe suprafețele agricole, absoarbe o cantitate de 7 miliarde de tone de carbon. Deși pare impresionant, este mai puțin decât totalul eliberat prin arderea de combustibili fosili.

Acest declin, evidențiază necesitatea de înlocuire a sistemelor energetice industriale care utilizează combustibili fosili și implementarea unor tehnologii de valorificare a energiei din biomasă, denumită în literatura de specialitate bioenergie [47, 88].

Creșterea producției de bioenergie trebuie analizată atent și integrată în contextul tendinței globale de reducere a emisiilor de carbon în atmosferă. Este binecunoscut faptul că înființarea unor culturi noi de biomasă va reduce emisiile de carbon prin procesul de fotosinteză, însă creșterea defrișărilor sau utilizarea tehnologiilor de conversie a materiei prime în biocombustibili, pot crește emisiile de carbon.

La nivel național, România deține surse importante de biomasă, datorită fondului forestier bogat, al suprafețelor întinse de terenuri agricole, în care sunt exploatate diverse culturi cu bogat conținut energetic și nu în ultimul rând datorită aglomerărilor urbane, care atrag după sine dezvoltarea industriei și consumul alimentar, în urma cărora rezultă cantități importante de deșeuri urbane de biomasă.

În tabelul 1.1, este prezentat potențialul energetic din biomasă, împărțit pe diferite regiuni din România

Tab.1.2 Potențialul energetic din biomasă [49, 80]

NR	REGIUNE	Fond forestier [t/an]	Culturi de plante energetice [t/an]	Biomasă din Agricultură [t/an]	Deșeuri [t/an]	Total [t/an]
1	Dobrogea	54	19	844	182	1099
2	Moldova	166	58	2332	474	3030
3	Munții Carpați	1873	583	1101	328	3885
4	Platoul Transilvaniei	835	252	815	548	2450
5	Câmpia de vest	347	116	1557	356	2376
6	Subcarpații	1248	388	2569	1314	5519
7	Câmpia de sud	204	62	3419	1350	5035
8	TOTAL	4727	1478	12637	4561	23403

Putem observa că la nivel național, rezultă un potențial energetic anual al biomasei de aproximativ 23403 TJ.

Cu toate acestea, potențialul de biomasă este slab valorificat energetic, în comparație cu celelalte tipuri de surse de energie, un exemplu în acest sens rezultă din figura 1.3, unde este prezentată producția instantanee de energie electrică la nivel național, cu ponderea celor mai importante 7 surse de energie (potrivit website Transelectrica).

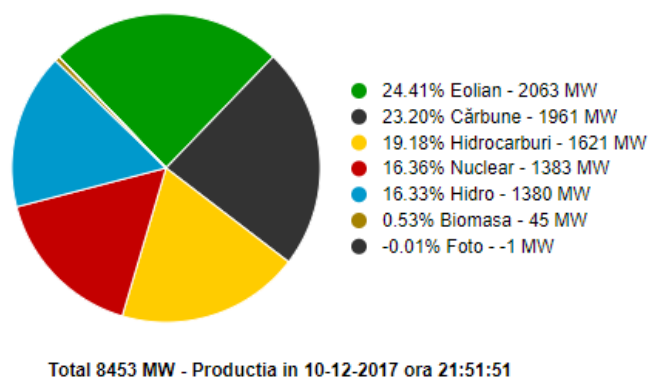


Fig.1.3 Principalele surse utilizate pentru producerea energiei din România [124]

### 1.1.2 Metode și tehnologii pentru valorificarea energetică a biomasei

La ora actuală, creșterea consumului de energie și a prețului pentru combustibilii fosili, generează o tendință globală de creștere a producției de biomasă și a utilizării biocombustibililor ca alternativă.

Datorită perspectivelor ireversibile generate de riscul schimbărilor climatice, este necesară o tranziție rapidă către sisteme energetice sustenabile, care să genereze un conținut scăzut de emisii de carbon.

Bioenergia reprezintă cea mai importantă categorie de energie regenerabilă, care pe termen mediu și lung, va juca un rol important în dezvoltarea viitoarelor sisteme integrate de producere a energiei [69].

În sistemele industriale integrate de producție a bioenergiei, trebuie ținut cont de trei factori importanți în evaluarea sustenabilității sistemului (prezentată în figura 1.4) în ceea ce privește emisiile de carbon și a LCA-ului (evaluarea ciclului de viață).

Primul factor care trebuie analizat, este costul de producție al culturilor pentru bioenergie, pentru care, în general, se utilizează combustibili fosili la operațiunile de cultivare, transport, recoltare și fabricare a bio-combustibililor [45].

Cel de-al doilea factor este conținutul de carbon dintr-un anumit areal, care trebuie monitorizat datorită defrișărilor și recoltărilor intense, care generează un transfer al carbonului din sol și plante către atmosferă [25, 63].

## 24 Analiza stadiului actual al sistemelor de valorificare industrială a biomasei - 1

Cel de-al treilea factor ce trebuie evaluat, este echilibrul factorilor de mediu, cuantificat prin raportul dintre cantitatea de CO<sub>2</sub> absorbită de biomasă și cea rezultată în urma proceselor de generare a energiei, respectiv cuantificarea altor reziduuri sau surse poluante pentru aer, sol sau apă ce pot rezulta în urma proceselor industriale de valorificare a biomasei.

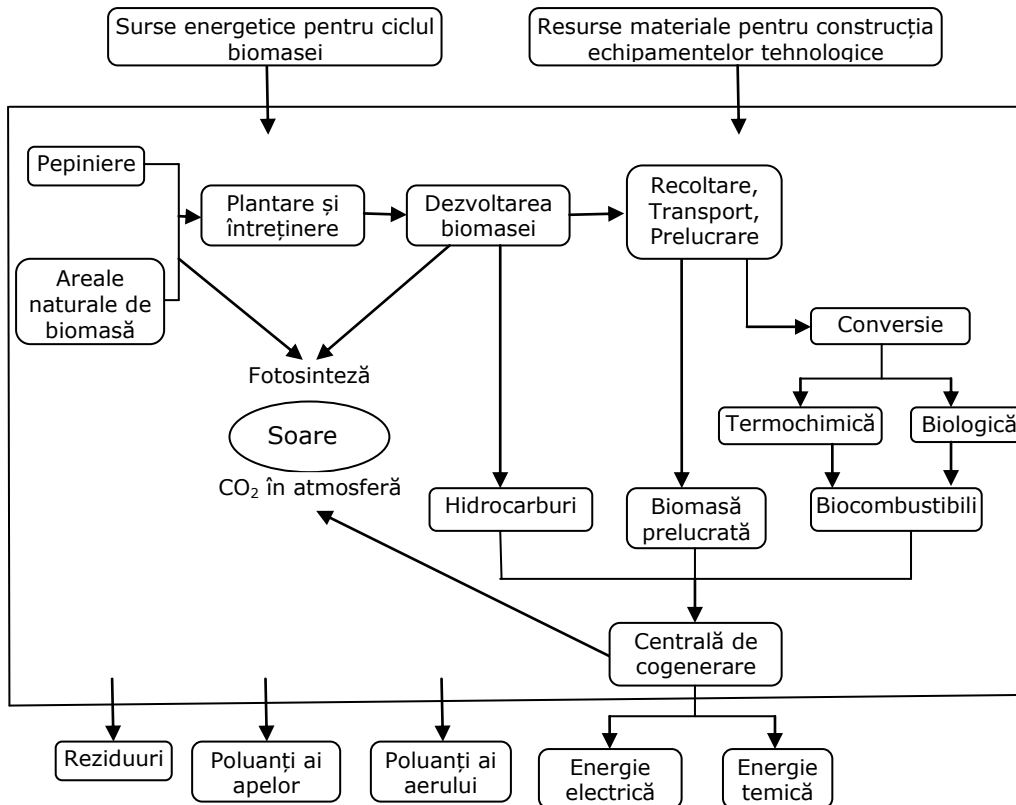


Fig.1.4 Schema ciclului de valorificare energetică a biomasei

Pentru cercetători, mediul guvernamental și mediul de afaceri, reprezintă o provocare importantă identificarea surselor alternative de energie printr-o valorificare sustenabilă a potențialului local de resurse.

Biomasă oferă un potențial energetic, ce poate fi valorificată prin diverse metode de transformare biologică sau termochimică, în bio-combustibili, care în final ajung să genereze energie prin procesul de ardere în prezența oxigenului.

Într-un scenariu ideal, utilizarea energetică a biomasei, nu determină schimbări climatice datorită efectului de seră, întrucât cantitatea de dioxid de carbon rezultată din valorificarea energetică a unei plante, ar trebui să fie absorbită în timpul creșterii și dezvoltării plantei prin procesul de fotosinteză.

Conversia biomasei în energie, se poate realiza prin mai multe căi, care implică diferite procese dependente de factorii de temperatură, presiune, condițiile de proces și microorganisme. Principalele metode de valorificare energetică a biomasei sunt:



- Combustia
- Conversia biologică (biochimică)
- Conversia termochimică

**Combustia** este una din cele mai vechi metode de valorificare a biomasei, utilizată de-a lungul secolelor pentru prepararea hranei sau pentru încălzirea locală și industrială. *Combustia este un proces chimic exoterm prin care are loc oxidarea combustibilului, însoțită de degajare de căldură și lumină* [100, 86].

Procesul de combustie este cel mai utilizat proces pentru obținerea de energie termică și electrică, proces care prezintă avantajul utilizării unei diversități de combustibili incluzând biomasa solidă, ca materie primă de ardere.

Principalul dezavantaj al acestui proces este generarea unui nivel ridicat de poluare, datorat arderii directe, prin care se degajă cantități mari de dioxid de carbon și alte substanțe care contribuie la efectul de seră.

În acest domeniu, există la ora actuală diverse echipamente, la scară mică sau industrială, pentru valorificarea energetică a biomasei prin procesul de combustie, fie ca sursă elementară, fie în amestec cu alți combustibili fosili.

Diversitatea echipamentelor a apărut din necesitatea de eficientizare a randamentului energetic al conversiei energetice a biomasei prin combustie, care, pentru reducerea costurilor de depozitare, transport și operare, a fost comprimată în peleți, bricheți, sau alte forme în care densitatea termică este superioară materialului brut.

Cele mai utilizate tehnologii pentru valorificarea biomasei sunt centralele termice convenționale, utilizate pentru încălzire.

Schema generală și principalele etape ale procesului de combustie care se desfășoară în cadrul unui sistem industrial de încălzire cu biomasă sunt ilustrate în figura 1.5.

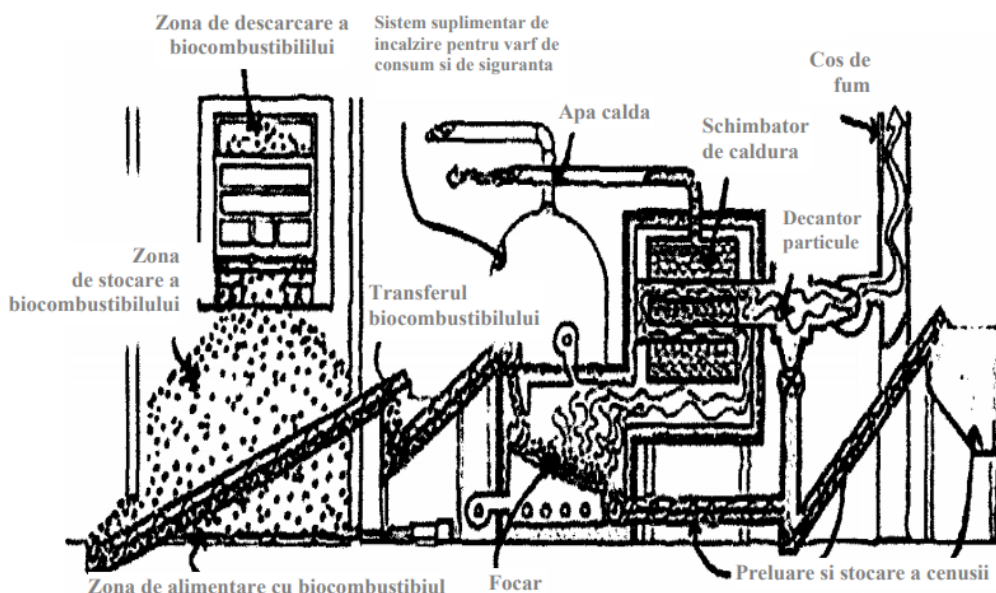


Fig.1.5 Schema funcțională a unei instalații de combustie a biomasei [112]

Utilizând același principiu constructiv, centralele de combustie a biomasei, pot fi integrate la scară mai mare în sisteme de cogenerare (termocentrale cu abur), pentru încălzirea și producerea energiei electrice.

*Conversia biochimică a biomasei în biogaz*, cunoscută sub denumirea de digestie anaerobă, este procesul microbiologic de descompunere a materiei organice, în absența oxigenului, din care rezultă două produse finale: biogazul și digestatul [115].

*Biogazul este un amestec de gaze, compus din metan, dioxid de carbon, hidrogen sulfurat, azot ș.a., cu o putere calorică superioară de aproximativ 39 kJ/Nm<sup>3</sup>* [120].

Cel de-al doilea produs, *digestatul*, este elementul descompus anaerob, bogat în nutrienți, ce poate fi valorificat ca și fertilizator.

Principalul avantaj al digestiei anaerobe, îl reprezintă varietatea de surse utilizate ca materie primă pentru obținerea de biogaz.

Prin conversia biologică, se creează posibilitatea valorificării de reziduuri de biomasă, reziduuri provenite din procesele industriale, din nămolurile de epurare, obținându-se o sursă de energie regenerabilă fără a polua mediul înconjurător.

La nivel European, producerea de biogaz, reprezintă o tehnologie intens promovată datorită influenței pozitive asupra mediului, a costurilor reduse de operare și a politicilor europene și guvernamentale de subvenționare.

Numărul mare de sisteme industriale pentru producerea biogazului implementate în Europa, demonstrează sustenabilitatea acestor sisteme, care aduc o serie de beneficii, atât la nivel de fermier, cât și la nivelul societății, contribuind la dezvoltarea economică și tehnologică a societății.

În funcție de potențialul de materie primă și tehnologia aplicată, fabricile de biogaz pot fi de nivel familiar, de nivelul fermei sau ca sisteme industriale, integrate și centralizate.

În figura 1.6 este prezentat fluxul tehnologic cu cele mai importante componente ale unei fabrici de biogaz.

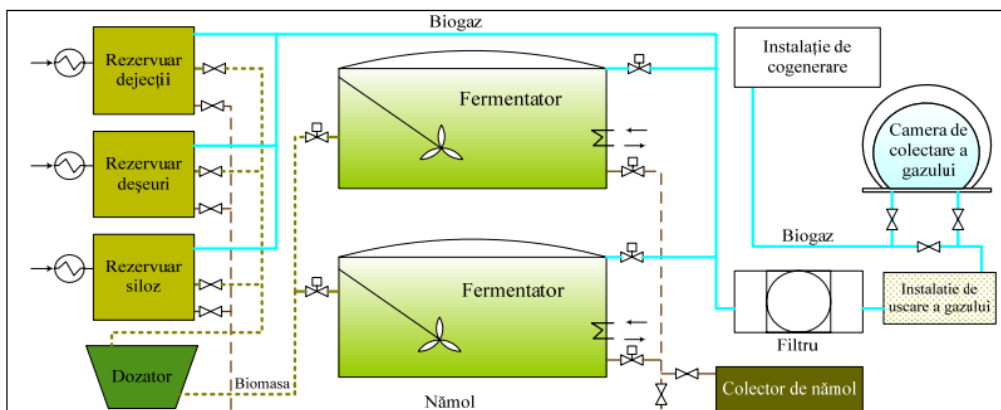


Fig.1.6 Schema funcțională a unei instalații de biogaz [116]

*Conversia biochimică a biomasei în bio-etanol* este realizată prin fermentarea materiei prime, urmată de procese de distilare și deshidratare [122].

Schema procesului de transformare a biomasei în bio-etanol este prezentată în figura 1.7.

La fabricarea etanolului se utilizează trei tipuri fundamentale de materii prime [122]:

- direct fermentescibile (zaharuri): sirop de zahăr, trestie de zahăr, sfeclă de zahăr, zer, fructoză, sorg dulce;
- amidonoase: porumb, grâu, cartofi, orez, secară, etc.;
- lignocelulozice : deșeuri vegetale, resturi agricole etc.

La ora actuală cea mai importantă sursă de materie primă pentru etanol, o reprezintă materiile lignocelulozice, provenite din deșeuri agricole, forestiere sau vegetație nevalorificată, însă datorită consumului de energie ridicat, necesar procesului de hidroliză, nu este rentabil.

Materiile prime utilizate pentru producția de bio-etanol sunt sfecla de zahăr și alte materii prime fermentescibile. Etanolul obținut are o toxicitate redusă, este ușor de transportat și poate fi convertit în hidrogen pentru pile de combustie, utilizând apa ca materie primă.

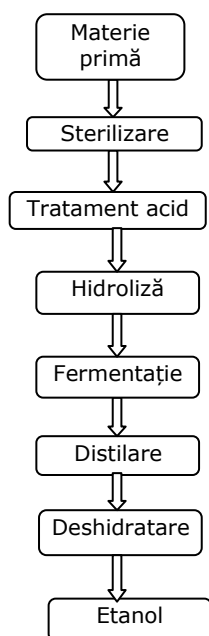


Fig.1.7 Conversia biomasei în bio-etanol

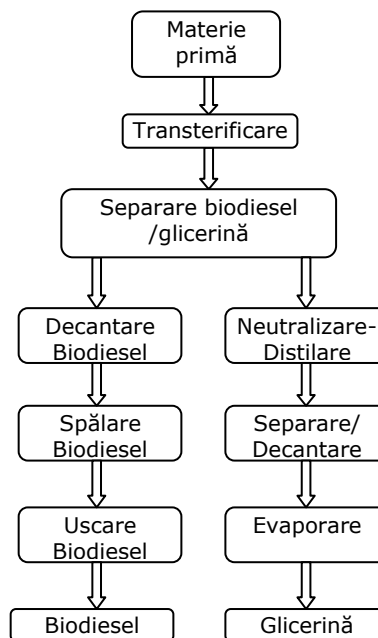


Fig.1.8 Conversia biomasei în biodiesel

Bio-etanolul poate fi utilizat și ca substituent al benzinei, echivalentul pentru 1 litru de benzină fiind circa 1.5 litri de bio-etanol [110].

*Conversia biochimică în biodiesel*, se obține prin reacția dintre alcool și diferite uleiuri, grăsimi sau reziduuri de origine vegetală, animală, alimentară sau industrială (numită și reacție de esterificare) [29].

Prima etapă a procesului, de trans-esterificare, este o reacție chimică între trigliceride și metanol ce are loc în prezența unui catalizator, rezultând metil-esteri și glicerină.

Schema tehnologiei de obținere a biodieselului este prezentată în figura 1.7.

## 28 Analiza stadiului actual al sistemelor de valorificare industrială a biomasei - 1

Deseori biodieselul este utilizat în amestecuri cu motorina în orice proporții, în unele cazuri combustibilul păstrează proporția de 100% biodiesel.

Biodieselul prezintă numeroase avantaje în comparație cu motorina prezentate în lucrarea [117]:

- reduce emisiile de dioxid de carbon și dioxid de sulf cu 80%, contribuind la reducerea efectului de seră;
- este biodegradabil (bio-degradabilitatea prezintă o durată de maxim 28 de zile), de patru ori mai repede decât motorina;
- este o sursă de energie regenerabilă ce poate fi utilizată ca alternativă la combustibili convenționali;
- contribuie la reducerea poluării fonice, prin funcționarea mai silențioasă a motorului în comparație cu dieselul obișnuit.

*Gazeificarea*, tehnologie de conversie termochimică utilizată de mai bine de un secol pentru aplicații de generare a energiei sau pentru producerea de combustibili și obținerea de produse chimice.

Conversia are loc prin reacția combustibilului solid cu un agent oxidant cum ar fi: aerul, dioxidul de carbon, aburul sau un amestec al acestora, în condiții de temperatură ridicată (1200-1500°C) [57].

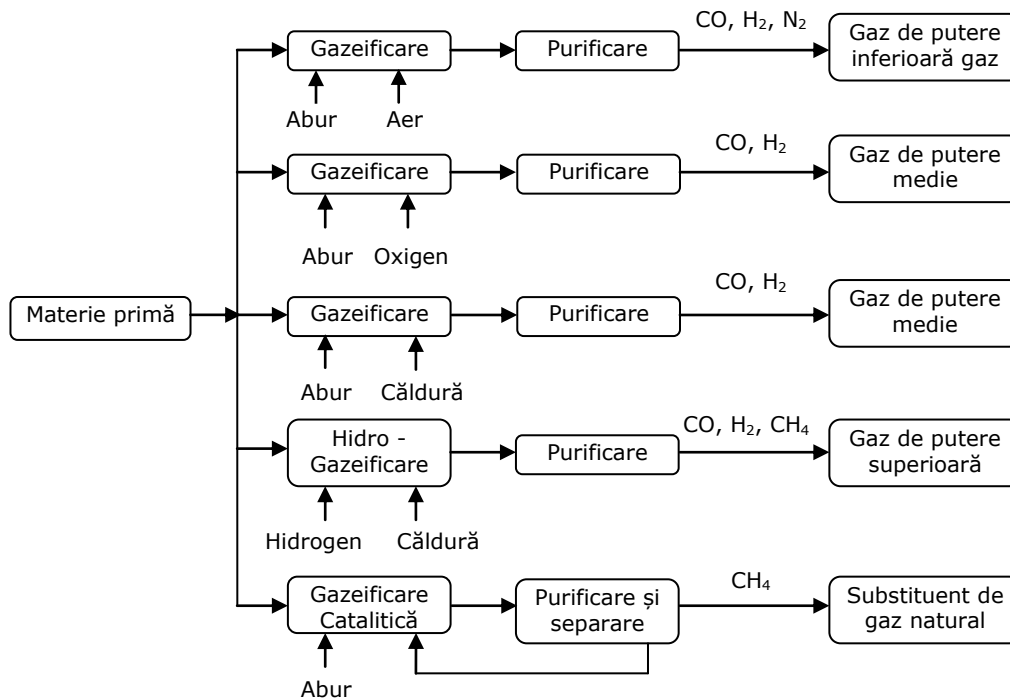


Fig.1.9 Tehnologii de gazeificare [89]

Cele mai importante avantaje ale procesului de gazeificare sunt:

- Posibilitatea de a procesa o varietate de materii prime, incluzând biomasa, cărbunile, uleiurile grele, reziduurile de rafinărie, solurile contaminate cu hidrocarbon;

- Posibilitatea de a elimina elementele contaminate din materia primă, producând un gaz de sinteză curat;
- Posibilitatea de a valorifica deșeuri fără valoare economică, prin transformarea lor în combustibil cu valoare economică superioară;
- Comparativ cu procesul de combustie, tehnologia de gazeificare, are emisii mai reduse de oxid de sulf și oxid de azot, eliminate în mare parte în timpul procedurii de curățare a gazului de sinteză.

Un alt avantaj al procesului de gazeificare, în comparație cu procesul de combustie, îl reprezintă eliminarea prin temperaturile ridicate ale procesului a conținutului de furan și dioxină, considerate substanțe poluante cancerigene [89].

În figura 1.9 sunt prezentate principalele tehnologii de gazeificare.

În funcție de configurarea sistemului de gazeificare, a condițiilor de operare și a agentului de gazeificare, se obțin patru tipuri de gaz sintetic:

- Gaz sintetic de putere calorică inferioară între 3.5 și 10 MJ/m<sup>3</sup>;
- Gaz sintetic de putere calorică medie între 10 și 20 MJ/m<sup>3</sup>;
- Gaz sintetic de putere calorică superioară între 10 și 35 MJ/m<sup>3</sup>;
- Substituent de gaz natural cu putere calorică de peste 35 MJ/m<sup>3</sup>.

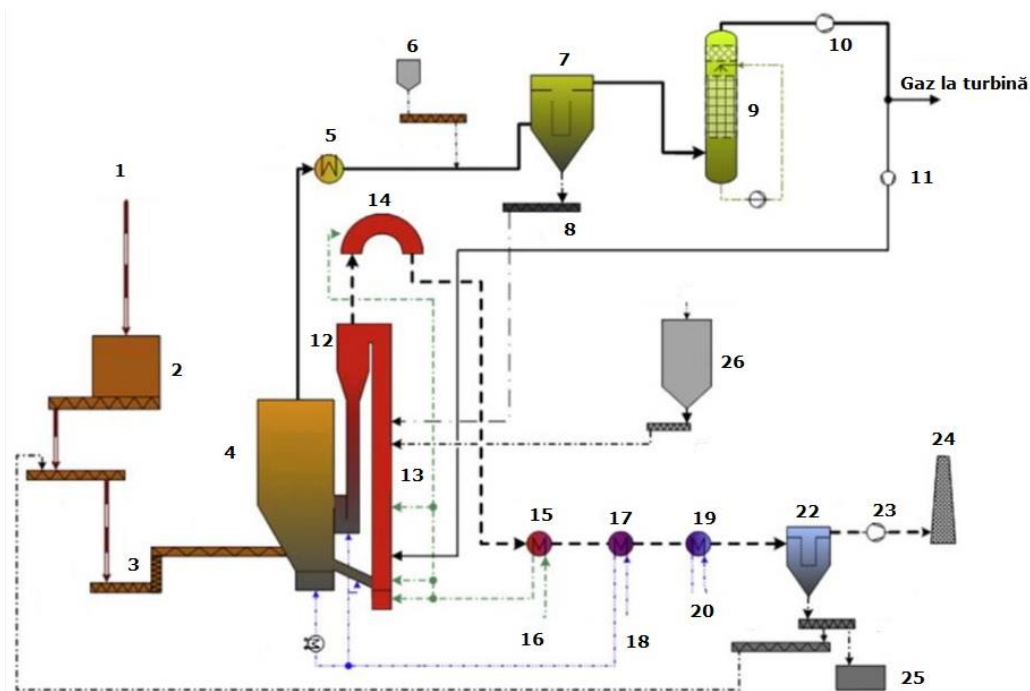


Fig.1.10 Schema instalației de gazeificare cu cogenerare în Gussing, Austria [28]

Este un proces de conversie a materialelor cu un conținut important de carbon, în gaz de sinteză (singaz).

Gazul sintetic obținut din proces, are diferite aplicații industriale, de exemplu poate fi utilizat ca și combustibil în turbinele sistemelor IGCC, în centralele de cogenerare pentru producerea aburului, ca substituent al gazului natural, pentru

producția de hidrogen, pentru procesele funcționale din celulele de combustie sau la alți combustibili sintetici.

Instalațiile de gazeificare au ca și componentă principală reactorul de gazeificare, care se clasifică în trei categorii principale: reactor în contracurent, reactor în strat fluidizat și reactor în echicurent [62, 37, 74].

Gazeificarea biomasei este considerată o tehnologie curată, ce utilizează materie primă regenerabilă, fiind intens promovată la nivel European, mai ales pentru dezvoltarea sistemelor integrate din zonele rurale. La scară industrială, gazeificatoarele utilizează aproximativ 1500 de tone de biomasă pe zi, pentru a genera 120 megawați, suficienți pentru a asigura necesarul de energie pentru 120000 de gospodării. [1.32].

În figura 1.10 se prezintă un exemplu de instalație de gazeificare cu cogenerare din Gussing, Austria, unde: 1- introducere biomasă; 2 - buncăr pentru biomasă; 3- sistem de alimentare automată biomasă; 4 - reactor de gazeificare; 5- condensator gaze de sinteză; 6 - aditivi; 7 - filtru gaze produse; 8 - conveior pentru cocs; 9 - condensator cu lichid pentru gazele de sinteză; 10 - suflantă de gaze; 11 - suflantă de recirculare a gazelor; 12 - ciclon; 13 - Combustie; 14 - Post combustie; 15 - Preîncălzitor de aer; 16 - Aer pentru combustie; 17 - Supraîncălzitor de abur; 18 - Abur; 19 - Condensator cu apă; 20 - Apă; 22 - Filtru de gaz; 23 - Suflantă de gaze; 24 - Horn; 25 - Colectare de cenușă; 26 - Alimentare combustibil convențional.

## **1.2 Analiza stadiului actual privind utilizarea și valorificarea biomasei în sistemele industriale de piroliză**

### **1.2.1 Introducere**

În cadrul acestui capitol sunt prezentate principiile teoretice, tehnologiile și produsele obținute din procesul de piroliză, bazate în special pe aplicațiile biomasei în vederea obținerii de biocombustibili, cu predilecție pentru aplicații în procesele industriale.

Așa cum s-a explicat anterior, piroliza este un proces de descompunere termică a materiilor organice, desfășurat în condiții de atmosferă inertă sau lipsă parțială de oxigen.

Între procesul de piroliză și procesul de combustie există două diferențieri majore, în ceea ce privește tipul de proces termic și producția procesului.

În primul rând, combustia este un proces exoterm care generează căldură, în timp ce piroliza este un proces endotermic care necesită căldură pentru activarea procesului.

În al doilea rând, producția procesului de combustie sunt CO<sub>2</sub>, apa și cenușa, iar producția procesului de piroliză sunt biocombustibili sau produse pentru valorificare chimică [89].

Denumirea cuvântului vine din limba greacă și este alcătuită din două părți: „pyro” care înseamnă foc și „lysis”, care înseamnă dezintegrare totală.

Tehnologia pirolizei a fost utilizată din cele mai vechi timpuri, în urmă cu 5500 de ani în Europa de sud și de est.

Primele aplicații au fost pentru producerea de cărbune.

Egiptenii utilizau o tehnică pentru obținerea de gudron, necesară la ambarcațiuni [35, 81].

În secolul al XVIII-lea s-a utilizat procedeul de piroliză a cărbunelui pentru obținerea cocsului (care era folosit în industria metalurgică ca substituent al mangalului).

La începutul anilor 1800, s-a inventat și aplicat tehnologia de piroliză a cărbunelui pentru obținerea gazului de sinteză, utilizat pentru iluminatul stradal din Londra, New York și alte orașe mari din lume [89].

În ultima perioadă, datorită tendințelor de epuizare a resurselor de materii prime pentru produse petroliere și a creșterii prețului pentru acestea, s-au dezvoltat tehnologii la scară industrială pentru conversia deșeurilor nevalorificate, prin piroliză sau alte procedee.

Tehnologia de piroliză este o alternativă viabilă pentru criza energetică dar și pentru reducerea poluării, fiind considerată una din cele mai eficiente tehnologii pentru tratarea și eliminarea diferitelor deșeuri.

Combustibili obținuți din procesul de piroliză au o densitate energetică ridicată, au avantajul de a fi ușor de transportat și depozitat, fiind o alternativă viabilă de combustibil pentru turbine, aplicații industriale ale combustiei, termocentrale sau motoare.

Conversia biomasei prin procesul industrial de piroliză este o tehnologie aflată în atenția a numeroși specialiști din cercetare deoarece poate oferi o alternativă pentru necesarul energetic și pentru protejarea mediului.

Cercetarea din această nișă se află într-un stadiu preliminar și necesită rezolvarea a numeroase probleme de ordin tehnologic, legislativ și economic, pentru a fi dezvoltată la scară industrială și pentru a reduce dependența față de tehnologiile convenționale utilizate în cazul combustibililor fosili [36, 41]. Din această cauză, deși există soluții și tehnologii de producție a combustibililor prin piroliză la scară industrială, la ora actuală există doar câteva aplicații în sisteme de capacitate mare, la care tehnologiile au fost promovate și implementate pentru comercializarea la nivel global.

### **1.2.2 Prezentarea conceptuală a metodei și analiza critică a principalelor procedee, tehnologii și produse de piroliză**

Piroliza este una dintre cele mai importante metode de conversie a biomasei.

Prin acest proces industrial, biomasa este supusă unui tratament termic de 300-1000°C, în absența oxigenului, producând trei combustibili cu valoare energetică: cărbune, ulei și gaz sintetic.

Piroliza este prima etapă întâlnită în procesele de conversie termică, unde este urmată de combustie și gazeificare [89].

Piroliza biomasei este un proces complex, datorită diversității, eterogenității și echilibrului termic pentru anumite componente.

Biomasa are ca și componentă principală celuloza, descompunerea acestei componente fiind cea mai studiată în literatura de specialitate, fiind mecanismul cel mai ușor de înțeles [102].

În tabelul 1.3 este prezentată stoichiometria celulozei în reacțiile de piroliză [97, 26].

Tehnologia de piroliză poate fi clasificată în funcție de condițiile asigurate în proces, atât pentru piroliză lentă, cât și pentru piroliză rapidă.

### 32 Analiza stadiului actual al sistemelor de valorificare industrială a biomasei - 1

*Procesul de piroliză lentă* se desfășoară la viteze de încălzire mici și temperaturi scăzute, cu un timp de vaporizare de 5-10 minute [109].

Componentele organice volatile suferă reacții de descompunere, formând cărbunele ca și componentă principală, alături de gaz și ulei bio în compoziție mai redusă [14].

Totodată, procesul de piroliză lentă nu necesită condiții speciale de prelucrare a materiei prime (uscare, sortare, mărunțire), fluxul de energie transmis este mai mic decât în cazul pirolizei rapide, însă se determină o durată mare a procesului, între zeci de minute și câteva ore.

Tab.1.3 Stoichiometria celulozei

Stoichiometria	Temperatura (K)	Entalpia (kJ)
$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 5CO + 5H_2 + C$	300	180
	1000	209
$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 5CO + CH_4 + 3H_2$	300	105
	1000	120
$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 4CO + CH_4 + C + 2H_2 + H_2O$	300	-26
	1000	-16
$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 3CO + CO_2 + 2CH_4 + H_2$	300	-142
	1000	-140
$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 3CO + CH_4 + 2C + H_2 + H_2O$	300	-158
	1000	-152
$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 2CO + CO_2 + CH_4 + C + H_2O$	300	-274
	1000	-276

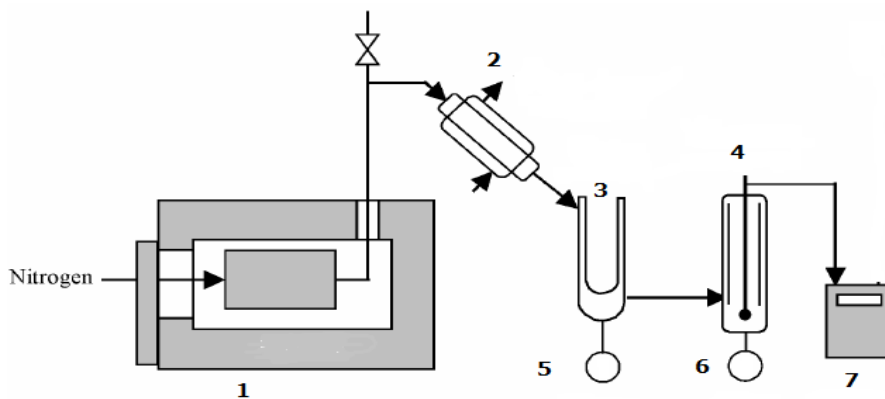


Fig.1.11 Schema unei instalații de piroliză lentă [13]

În figura 1.11 este prezentată schema bloc a unei instalații de piroliză lentă, cu principalele componente integrate pentru obținerea de cărbune, ulei și gaz sintetic.



Semnificația numerotării este următoarea:

1. Reactorul de piroliză;
2. Condensator răcit cu apă;
3. Condensator secundar, pentru o răcire suplimentară a gazelor necondensate (până la  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) și recuperarea de ulei;
4. Dispozitiv de filtrare a gazelor necondensabile;
5. Recipient de colectare a uleiului de piroliză;
6. Recipient de colectare a uleiului de piroliză secundar;
7. Dispozitiv de colectare a gazului.

*Procesul de piroliză rapidă* are loc la viteze mari de încălzire de până la  $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , favorizând în mare parte obținerea de ulei bio în proporții de 60-75 %.

Cărbunile și gazul rezultat sunt în proporții de 15-25% [30].

Piroliza rapidă se caracterizează printr-un timp de vaporizare scurt și o răcire rapidă a gazelor pentru favorizarea unui procent ridicat de ulei bio.

Pentru îndeplinirea condițiilor de proces la piroliza rapidă în sistemele industriale integrate pentru piroliză rapidă, cele mai utilizate tipuri de reactoare sunt cele cu strat fluidizat, care oferă posibilitatea de întreținere a condițiilor de proces necesare.

Condițiile necesare pentru obținerea unei pirolize rapide sunt:

- Viteze mari de încălzire însoțite de transfer rapid al căldurii pentru particulele de biomasă;
- Mărunțirea materiei prime de biomasă în particule cu diametru echivalent mai mic de 3 mm, întrucât biomasa are o conductivitate termică redusă;
- Asigurarea unui timp de vaporizare mai scurt de 2 secunde, pentru a limita reacțiile secundare;
- Controlul temperaturii în jurul valorii de  $500^{\circ}\text{C}$ , pentru a maximiza procentul de ulei bio;
- Răcirea rapidă a vaporilor de piroliză, pentru obținerea de ulei bio și colectarea rapidă a cărbunelui de piroliză, pentru a minimiza cracarea vaporilor;
- Uscarea biomasei până la un conținut de umiditate mai mic de 10% [15].

O variantă îmbunătățită a pirolizei rapide, este piroliza ultra rapidă, ce necesită viteze de încălzire foarte mari, de peste  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$  și un timp de vaporizare mai scurt de 1 secundă.

Principalul dezavantaj al acestui proces îl reprezintă efectul catalitic al cărbunelui, din cauza căruia uleiul de piroliză devine vâscos și conține reziduuri solide [23].

În figura 1.12 este prezentată o instalație de piroliză rapidă, cu principalele componente integrate pentru obținerea de cărbune, ulei și gaz sintetic:

1. Preîncălzitor al gazului inert;
2. Sistem automat de alimentare al biomasei;
3. Reactor de piroliză încălzit de la o sursă electrică sau termică;
4. Recipient de colectare a cărbunelui de piroliză secundar;
5. Recipient de colectare a cărbunelui principal de piroliză;

### 34 Analiza stadiului actual al sistemelor de valorificare industrială a biomasei - 1

6. Ciclon și filtru pentru recuperarea particulelor fine de cărbune în mediu încălzit;
7. Condensator secundar, pentru o răcire a gazelor necondensate și recuperarea uleiului de piroliză;
8. Filtre pentru purificarea gazelor de necondensate;
9. Stație de analiză a gazelor necondensate;
10. Suflantă pentru transportul gazelor către îmbuteliere sau reutilizare în sursa termică de generare a căldurii.

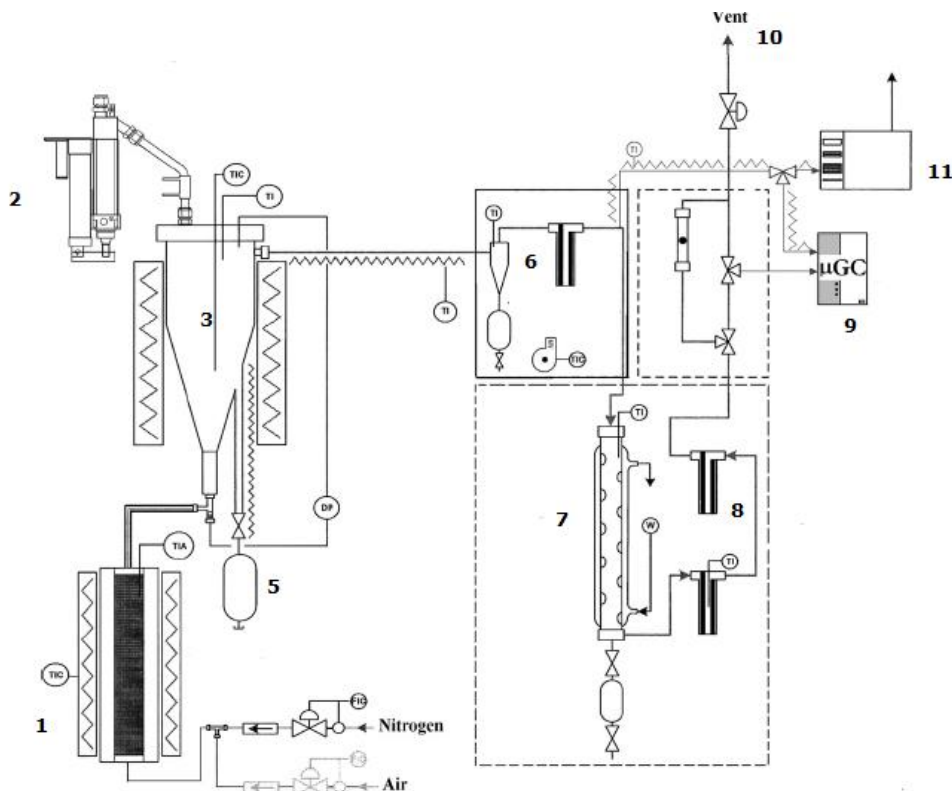


Fig.1.12 Schema unei instalații de piroliză rapidă [3]

Biomasa este supusă la o serie de transformări fizico-chimice prin intermediul componentelor descrise mai sus, fiind convertită în cei trei biocomustibili ca urmare a circuitului tehnologic parcurs.

Aducerea biomasei în instalație se realizează printr-un sistem de alimentare automată, care o introduce într-un reaktor cu pat fluidizat. Fluidizarea este întreținută cu ajutorul gazului inert preîncălzit la temperatura de proces. În interiorul reaktorului se formează cărbunele primar, care este antrenat în recipientul principal de colectare.

Substanțele volatile formate în interiorul reaktorului împreună cu gazul inert vor părăsi reaktorul și vor trece printr-un ciclon încălzit (pentru a preveni condensarea), unde datorită vitezelor mari, materia se va ciocni de mai multe ori de

pereții acestuia și va separa particulele fine de cărbune, care vor fi colectate de recipientul secundar. Materia volatilă va continua circuitul spre condensator, unde o mare parte din gaze vor condensa, generând uleiul de piroliză, stocat într-un recipient aflat sub condensator. Gazele necondensate vor continua circuitul prin două filtre de purificare, fiind astfel pregătite ca și gaze de sinteză. Gazele pot fi transportate prin intermediul unei suflante spre un arzător care completează căldura necesară sistemului de piroliză, sau pot fi stocate.

În literatura de specialitate (detalii în referința [4]) piroliza s-a diferențiat în diferite tehnologii, în funcție de parametrii de temperatură, viteză de încălzire și rezistența la vaporizare, conform tabelului 1.4.

Tab.1.4 Tehnologiile de piroliză, în funcție de parametrii procesului [109]

Tehnologia	Viteză de încălzire	Rezistența la vaporizare	Temperatura[°C]	Produs principal
Carbonizare	Foarte mică	Zile	400	Cărbune
Convențională	Mică	300-1800s	600	Ulei, gaz, cărbune
Rapidă	Foarte Mare	0.5-5 s	650	Ulei bio, gaz
Ultra rapidă	Foarte mare	<1 s	1000	Chimicale și gaz
Vacuum	Medie	2-30 s	400	Ulei bio
Hidro-piroliza	Mare	<10 s	<500	Ulei bio
Metanol-piroliza	Mare	<10 s	>700	Chimicale

Din tabelul 1.4 se observă că în funcție de tehnologiile de piroliză aplicate, se obțin în diverse procente pentru cei trei produși ai pirolizei: Cărbunele, uleiul bio și gazul sintetic.

*Cărbunele de piroliză* (cărbune bio) este un produs solid, obținut din degradarea ligninei și a hemicelulozei din timpul procesului de piroliză [109].

Proprietățile fizico-chimice ale cărbunelui de piroliză sunt dependente de o serie de factori care trebuie analizați: tipul de reactor, specia și proprietățile biomasei, dimensiunile particulelor, cinetica, viteza de încălzire, debitul de gaz inert ș.a. [17, 58, 40, 22, 72, 27].

Cărbunele de piroliză are în compoziție un conținut ridicat de carbon fix, combinat cu materie volatilă, umiditate, hidrogen și alți constituenți [90].

Structura aromatică a cărbunelui de piroliză are în componență elemente precum H, S, O, N și P, care se regăsesc în proporții diferite, în funcție de specia de biomasă pirolizată [12, 101, 2, 54].

Comparând rezultatele din cele două tipuri de procese de piroliză - lentă și rapidă - se observă o calitate superioară pentru cărbunele obținut prin piroliza rapidă.

Studiile de specialitate, au demonstrat că pentru condiții diferite de temperatură s-au obținut procente variate de cărbune, la temperaturi mari procentul de cărbune fiind minim, de aproximativ 8-10% [90].

Cărbunele de piroliză poate fi utilizat direct în sistemele industriale pentru generarea căldurii și electricității, fiind un combustibil cu o putere termică superioară și un conținut scăzut de sulf și azot.

Cărbunele de piroliză este un produs care poate fi utilizat pentru îmbunătățirea calității solului.

Cărbunele bio poate elibera în sol nutrienți care ajută la dezvoltarea plantelor și poate decontamina solurile prin capacitatea de absorbție a substanțelor poluante, favorizând productivitatea culturilor [9, 70].

*Uleiul de piroliză* este un produs atractiv al procesului de piroliză, întrucât este un combustibil ușor de transportat, depozitat și îmbunătățit. Cel mai mare procent de ulei de piroliză este obținut în condițiile unei vaporizări rapide în mai puțin de 1 secundă, la o temperatură de reacție de aproximativ 775 K [32].

Uleiul de piroliză este vâcos, coroziv și instabil, fiind alcătuit dintr-un mixt de aproximativ 300-400 de componente [66].

Datorită unui conținut ridicat de oxigen și apă, puterea calorică este de 16-19 MJ/kg aproape la jumătate față de petrol cu 40-45 MJ/kg.

Pentru a-l putea utiliza ca și combustibil, este necesară o îmbunătățire a calităților uleiului prin metode precum fracționarea cu solvent sau cracare catalitică.

Conținutul ridicat de apă (15-30%) generează probleme la aprindere, o flacără scăzută și o densitate scăzută a lichidului. Conținutul de apă poate fi eliminat prin metode convenționale precum distilarea [32].

În ciuda unor avantaje pe care le prezintă ca și producătoare de combustibil, tehnologiile de obținere și tratare a uleiului bio implică costuri ridicate și necesită rezolvarea unor probleme critice în ceea ce privește influența compoziției acestuia [87].

La ora actuală există o preocupare importantă pentru extragerea componentelor chimice din uleiul bio, cu aplicații în industria chimică sau industria farmaceutică.

Cel de-al treilea produs al procesului de piroliză, *gazul de sinteză* are ca și componente principale  $H_2$  și  $CO$  în combinație cu  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ , alcani și alchene [105].

Un conținut ridicat de singaz este obținut la temperaturi mai ridicate, unde are loc descompunerea gudronului și implicit o reducere a procentului de cărbune și ulei.

Cel mai ridicat procent de gaz de sinteză (76,64%) din procesul de piroliză se poate obține în reactoarele de tip plasmă, utilizând frecvențe radio [109, 105].

Utilizarea gazului de sinteză ca și combustibil are avantajul de a produce cantități reduse de hidrocarburi și monoxid de carbon.

Pe de altă parte, componentele principale ale gazului de sinteză produc o flacără de ardere intensă și temperaturi ridicate în cadrul motoarelor [24, 60, 85, 78, 94].

### **1.2.3 Prezentarea conceptuală a principalelor tipuri de reactoare de piroliză**

Această prezentare a principalelor tipuri de reactoare proiectate și implementate în sistemele industriale de piroliză are scopul de a face cunoscute condițiile specifice de proces caracteristice tehnologiilor respective, cu scopul de a identifica cele mai potrivite tehnologii pentru aplicația dorită.

Investitorii și toți cei interesați de dezvoltarea tehnologiilor de producție a biocombustibililor prin piroliză, deseori nu sunt informați la zi în legătură cu diversitatea de proiecte tehnologice existente, atât de necesare în contextul actual,

în care aplicațiile diferă datorită varietății de materii prime, cantității resurselor, necesarului de energie dorit, capacității necesare sau produselor finale care se doresc a fi obținute.

Dezvoltarea industriei de piroliză a biomasei este împiedicată la ora actuală de următorii factori:

- (1) multe din tehnologiile existente au fost dezvoltate de ingineri sau cercetători având cunoștințe limitate ale condițiilor de proces specifice acestor tehnologii;
- (2) tehnologiile aplicate nu au fost alese în corelație cu materiile prime specifice și arealul;
- (3) cunoștințele despre tehnologiile de piroliză disponibile la ora actuală în literatura de specialitate sunt insuficiente și/sau superficiale;
- (4) lipsa rafinărilor din zonele rurale în care există un potențial ridicat pentru obținerea de ulei de piroliză, care poate fi stabilizat și utilizat apoi în rafinările existente de petrol; există puține tehnologii curate, dezvoltate pentru utilizarea uleiului de piroliză la producerea de căldură sau electricitate [53].

Pachetul *Principiilor de proiectare sustenabilă Hanover* [77], a trasat o serie de idei și îndrumări pentru proiectarea unor reactoare de piroliză fără impact negativ asupra mediului, după cum urmează:

- (1) Instalațiile de piroliză trebuie să exporte energie și să funcționeze cu surse de energie regenerabilă, fără dependența de surse convenționale;
- (2) Căldura necesară procesului, trebuie integrată eficient în sistemul proiectat și trebuie generată de la surse regenerabile de energie;
- (3) Întregul proces trebuie să utilizeze rațional apa;
- (4) Beneficiile apei de ploaie trebuie integrate în proiectarea sistemului;
- (5) Impactul de mediu pe termen scurt și lung trebuie analizat în timpul procesului de proiectare;
- (6) Proiectul trebuie să aibe o flexibilitate și adaptabilitate la diverse necesități ale producției;
- (7) În evaluarea proiectului se va lua în considerare disponibilitatea aerului, apei și a solului pentru a elimina reziduurile poluante.

Reactoarele de piroliză au fost proiectate pentru a satisface condiții specifice de proces, în scopul de optimizare și creștere a procentului de biocombustibil dorit a fi obținut.

Tinând seama de considerentele enumerate mai sus, se pot deosebi mai multe tipuri de reactoare ce vor fi prezentate în continuare.

*Reactoarele cu pat fix*, au fost utilizate în mod tradițional pentru producerea cărbunelui. Transferul lent de căldură determină cantități scăzute de lichid în urma procesului de piroliză. Tehnologia lor este simplă și s-a dovedit a fi fiabilă pentru materialele care prezintă o uniformitate în dimensiuni.

Un dezavantaj al reactorului cu pat fix, este dat de faptul că datorită mișcării verticale a materialului solid, gazul produs reține componenta gudronului, fiind

necesară o cracare a acestuia prin intermediul altor dispozitive de tipul ciclonilor [111].

Un alt dezavantaj, îl reprezintă depunerile de gudron în interiorul acestuia, fapt ce necesită o întreținere complexă după utilizare, pentru a nu micșora eficiența sistemului.

*Reactoarele cu pat fluidizat* (fig. 1.12), sunt cele mai utilizate tipuri de reactoare din sistemele de piroliză rapidă.

Se caracterizează printr-o presurizare a gazului inert la partea inferioară sau laterală a reactorului, ce antrenază particulele mărunțite de biomasă (1-2 mm).

Reactoarele cu pat fluidizat prezintă următoarele avantaje:

- (1) transfer rapid și uniform de căldură la particulele de biomasă;
- (2) facilitează reacțiile rapide de piroliză și controlează timpul de vaporizare;
- (3) asigură o suprafață mare de contact între cele două mixturi;
- (4) asigură viteze mari la schimbările de stare ale materialului.

*Reactoarele cu pat fluidizat circulant* (fig. 1.13) se caracterizează prin două elemente definitorii pentru această tehnologie:

- (1) introducerea în reactor a unei componente secundare – nisipul - menit să efițentizeze transferul de căldură către biomasă;
- (2) recircularea gazului produs din piroliză, prin reintroducerea lui în sistem pentru menținerea mediului inert.

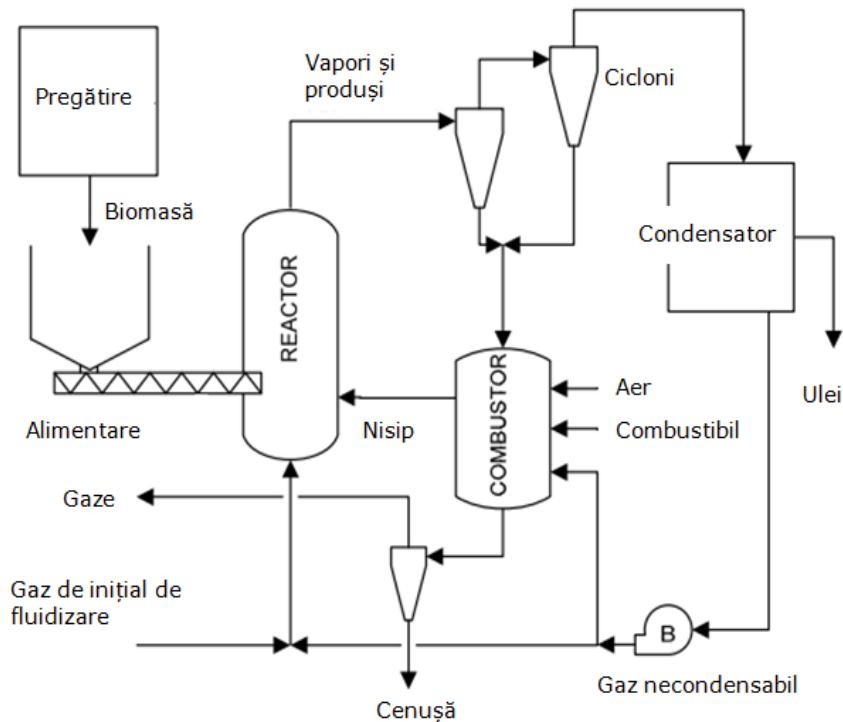


Fig.1.13 Instalație de piroliză cu reactor cu pat fluidizant circulant [16]

Cele trei componente, gazul recirculat, nisipul fierbinte și biomasa, sunt antrenate concomitent, facilitând un transfer foarte rapid de căldură pentru biomasă.

Această tehnologie are avantajul unui control foarte bun al temperaturii din interiorul reactorului.

Un astfel de sistem necesită costuri ridicate de operare și este limitat din punct de vedere al capacității operaționale [111].

*Reactorul ablativ* este un sistem complex, ce conține un agitator în interiorul său. Prin intermediul acestuia, se imprimă biomasei o viteză mare de mișcare în interiorul reactorului, care generează contacte cu pereții reactorului.

În comparație cu reactoarele fluidizate, prezintă o serie de avantaje:

- (1) nu necesită o mărunțire a biomasei, întrucât particulele se pirolizează prin contactul direct cu suprafața fierbinte;
- (2) generează un transfer rapid de căldură;
- (3) au o eficiență energetică bună și necesită costuri reduse de exploatare, întrucât nu necesită un gaz de fluidizare;
- (4) necesită unități de condensare cu volum redus [111].

*Reactorul conic rotativ* utilizat pentru oținerea pirolizei ultrarapide, în urma căreia rezultă o cantitate neglijabilă de cărbune, la viteze mari de încălzire și un timp foarte scurt de vaporizare, cu o cantitate minimă de gaz inert în interiorul sistemului.

În figura 1.14 este prezentată tehnologia conului rotativ utilizat în reactoarele de piroliză.

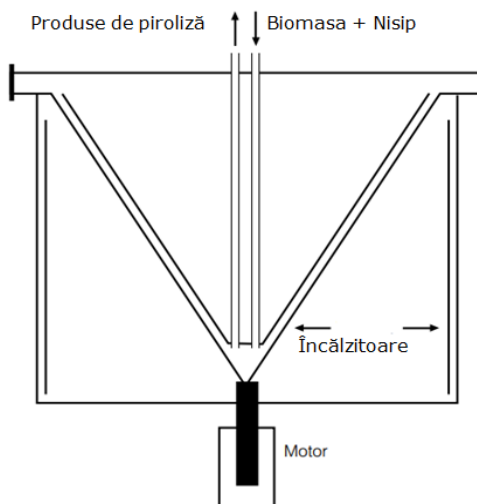


Fig.1.14 Conul rotativ [103]

Alimentarea cu biomasă și nisip se face la partea inferioară, de unde este transportată vertical, spre partea superioară, prin intermediul unui dispozitiv centrifugal, timp în care are loc vaporizarea și continuarea traseului spre vaporizator [111].

#### 40 Analiza stadiului actual al sistemelor de valorificare industrială a biomasei - 1

Cărbunele, nisipul și vaporii formați sunt dirijate spre cicloane, de unde cărbunele și nisipul ajung în interiorul unui combustor pentru ardere.

Nisipul rămas se preîncălzește și se amestecă apoi cu materialul proaspăt introdus.

Sistemul este ideal pentru producerea de ulei bio (randament 60-70%) și gaz de sinteză.

Un sistem de piroliză cu reactor conic rotativ a fost dezvoltat și comercializat de Biomass Technology Group (BTG), un sistem de procesare a 50 de tone pe zi în Malaysia [91]

*Reactorul Auger* (fig. 1.15) este de asemenea un concept ce utilizează proprietăți mecanice de amestec a biomasei și a nisipului utilizat pentru un transfer rapid de căldură.

Nisipul este în general preîncălzit într-un alt dispozitiv înainte de a fi introdus în reactor.

Biomasa amestecată cu nisipul fierbinte, devolatilizează, iar cărbunele format, împreună cu vaporii rezultați în reactor, datorită diferenței de presiune vor trece din reactor spre cicloni, unde va fi reținut cărbunele și nisipul.

La fel ca și în cazul sistemului conic, cărbunele va fi ars în interiorul unui combustor, realizând o preîncălzire a nisipului.

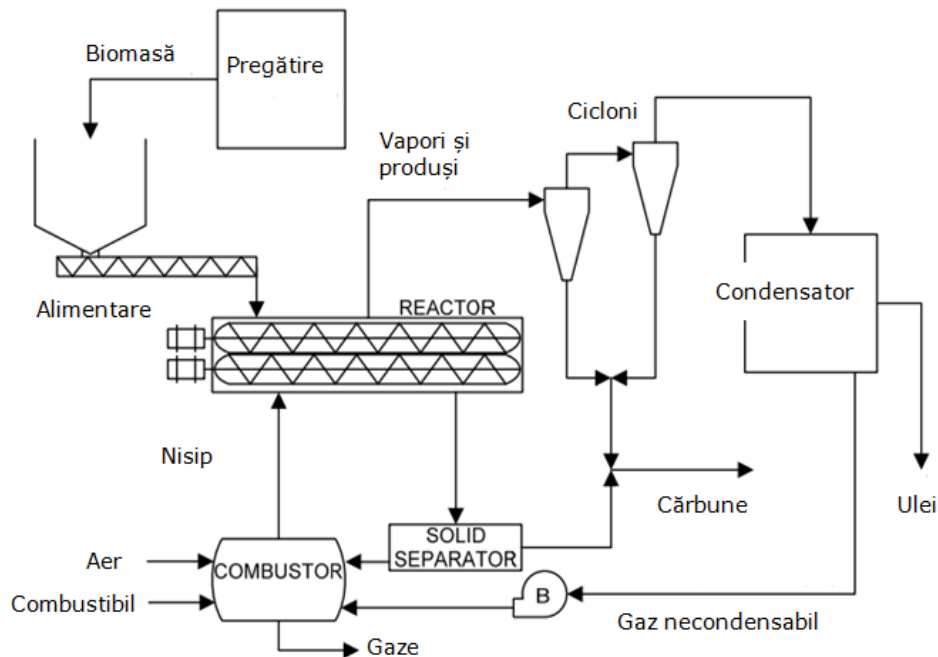


Fig.1.15 Instalație de piroliză cu reactor Auger [16]

Combustorul utilizează în general ca și combustibil gazul necondensabil rezultat din piroliză.



Reactorul Auger este un echipament industrial cu eficiență ridicată în producția uleiului de piroliză.

*Reactorul de vacuum* este o tehnologie aplicată pentru piroliza lentă cu un transfer mic de căldură, în condiții de presiune redusă. În cadrul acestui reactor, biomasa este descompusă la presiune redusă, ce prezintă avantajele utilizării unor materii prime de dimensiuni mari [109].

Tehnologia de proiectare și fabricare este complicată, iar costurile de investiție și mentenanță sunt ridicate, nefiind o soluție sustenabilă economic. În urma procesului de piroliză prin tehnologia de vacuum, se obține ulei bio în proporție de 35-50% [91].

#### **1.2.4 Analiza potențialului aplicativ al pirolizei în sistemele industriale**

De-a lungul istoriei, tehnologia de piroliză a fost utilizată cu precădere pentru valorificarea comercială a biomasei sau cărbunelui de calitate inferioară prin combustibili obținuți.

Odată cu apariția revoluției industriale, au fost resimțite efectele negative datorită problemelor de poluare a mediului, fapt care a condus la elaborarea unor directive care să limiteze utilizarea tehnologiilor poluante și promovarea unor tehnologii pentru tratarea deșeurilor și valorificarea curată a resurselor de energie.

Procesul industrial de piroliză oferă o alternativă competitivă pentru valorificarea a numeroase surse de energie regenerabilă, dar și pentru tratarea și valorificarea energetică a deșeurilor municipale, industriale sau medicale provenite din diverse ramuri industriale poluante.

Procesul de piroliză este considerat cel mai prietenos proces termochimic pentru mediul înconjurător, în raport cu procesele de combustie și incinerare, deoarece are emisii scăzute.

În continuare vor fi prezentate câteva exemple de instalații de piroliză dezvoltate și utilizate în diferite ramuri ale producției industriale.

Compania Mitsui Engineering and Shipbuiding Co., Ltd. (MES) din Japonia a dezvoltat și a comercializat mai multe instalații de piroliză pentru procesarea și valorificarea deșeurilor municipale.

Procesul de piroliză este menținut la o temperatură de 450 °C timp de o oră, interval în care are loc o separare a conținutului de aluminiu și fier.

Cărbunile și gazul de piroliză rezultate din deșeurile urbane au o capacitate calorică ridicată, fiind utilizate pentru combustie la o temperatură de 1300 °C pentru a genera energie electrică.

Materialele necombustibile sunt separate din camera de ardere, formând zgură topită fără conținut de metale [114].

În Japonia au fost construite diverse modele de stații de piroliză cu aplicații comerciale și industriale cu volum de procesare cuprins între 58 000 și 150 000 de tone pe an [89].

În figura 1.16 este prezentată schema tehnologică a instalației R21 de reciclare a deșeurilor municipale.

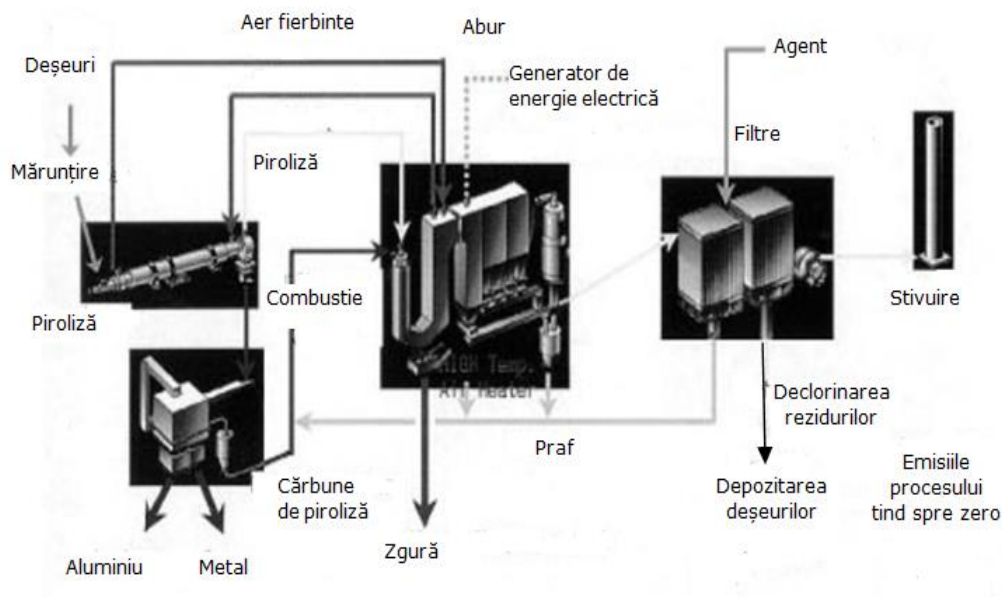


Fig.1.16 Instalație de piroliză tip R21 [114]

În industrie sunt dezvoltate și alte aplicații ale pirolizei, pentru procesarea deșeurilor de anvelope, a deșeurilor medicale și a biomasei.

Cea mai mare instalație de piroliză din Europa este amplasată lângă Dortmund și are o capacitate de procesare de 100 000 de tone pe an, fiind un sistem integrat cu o termocentrală, ce utilizează atât combustibili de piroliză cât și combustibili fosili.

În Statele Unite, cea mai mare instalație de piroliză este ENCOAL Crop.'s, cu o capacitate de 1000 tone pe zi, care funcționează din anul 1992 sub acordul departamentului american pentru energie [79].

Dyna Motive Energy Systems din Canada a dezvoltat și integrat mai multe sisteme pe teritoriul țării pentru producția de ulei bio prin piroliza biomasei.

Stațiile de piroliză au o capacitate de conversie de 100 de tone pe zi, producând aproximativ 16 000 galoni de ulei obținut prin piroliză rapidă.

Aceste sisteme utilizează reactoare cu strat fluidizat, în atmosferă inertă, cu o temperatură de operare de 450-500°C.

Gazul sintetic obținut este reutilizat în procesul de piroliză pentru generarea de energie, în timp ce uleiul bio și cărbunele rezultat sunt utilizate ca și combustibili pentru o termocentrală [89].

În ceea ce privește tratarea deșeurilor medicale, cele mai utilizate metode sunt incinerarea sau autoclavarea.

Aceste tehnologii generează surse importante de poluare a mediului și deseori sunt constrânse în utilizare, datorită reglementărilor venite din partea organismelor guvernamentale sau nonguvernamentale care supraveghează standardele de mediu.

Piroliza a devenit o alternativă importantă pentru tratamentul deșeurilor medicale, prin utilizarea tehnologiei cu plasmă (PESP).

Tehnologia se bazează pe un curent care ionizează gazul inert, formându-se practic un arc electric ce poate asigura temperaturi înalte până la 6000°C.

Deșeurile medicale sunt tratate în sistem la temperaturi de 1300-1700°C, distrugându-se agenții patogeni și convertind deșeurile în sticlă sau zgură, metale feroase și gaze inerte [89].

## 2. STUDIUL COMPORTAMENTULUI UNOR TIPURI DE BIOMASĂ ÎN PROCESUL DE PIROLIZĂ

### 2.1 Obiectivele cercetării

Obiectivele cercetării, se axează pe studiul comportamentului mai multor specii de biomasă în procesul de piroliză lentă, la diferite condiții de proces.

*Prin planul experimental propus, se studiază evoluția temporală a biomasei pirolizate la parametri diferiți de temperatură, viteză de încălzire sau timp de menținere, pentru a fi determinate schimbările de natură fizică și chimică ale probelor.*

*Din evoluția temporală vor fi identificate principalele trepte de conversie care au loc în timpul procesului de piroliză și, respectiv, componentele care se regăsesc în acestea.*

*Totodată, va fi analizat, în ansamblu, procesul de conversie din materia primă în bio-combustibili, respectiv rata procentuală a conținutului de cărbune obținut la finele fiecărui experiment.*

Determinările s-au efectuat utilizând termogravimetria ca metodă de analiză termică a procesului de piroliză.

### 2.2 Materialele studiate

**Materialele** analizate în procesul de piroliză lentă în prezentul studiu sunt: sorg, salcie energetică, Pauwlonia, rumegușul de lemn din procesarea industrială și paie (resturi vegetale din agricultură, cultura mare).

În prezent, se constată un interes ridicat în cercetarea, dezvoltarea și implementarea unor soluții viabile pentru a acoperi cererea tot mai mare de energie, condițiile complexe determinate de epuizarea combustibililor fosili sau prevenirea (atenuarea), schimbărilor climatice [84].

Interesul deosebit este determinat (influențat) și de potențialul ridicat și neexploatat de biomasă și de materii recuperabile (rezultate din procesele de exploatare din păduri și agricultură).

În această categorie, a resurselor de biomasă, pot fi incluse și materialele din studiul nostru, care pot fi considerate cu potențial ridicat la nivel național, dar și global.

#### Salcia energetică (Salix Viminalis var. Energo)

Este o plantă cu dezvoltare rapidă de aproximativ 3 cm/zi, care la maturitate ajunge la o înălțime de 6-7 metri, având diametrul de până la 3-4 cm.

Avantajele acestei specii ca sursă de biomasă, sunt numeroase, deoarece poate fi cultivată inclusiv pe terenuri inundabile și se poate utiliza în zonele stațiilor de epurare în secțiunile pentru decantarea apei menajere (are o capacitate foarte bună de evaporare a apei și de creștere, consumând o mare parte din substanțe biologice – impurități în apa uzată (reducerea cantității de nămol)) [99].

Tulpinile de salcie au caracteristici energetice similare lemnului (4300-4500 Kcal/kg), iar specia are o productivitate foarte bună, datorată ritmului alert de creștere (aproximativ 25 tone la hectar) [118].

În cadrul experimentelor au fost prelevate probe de la plantația de salcie energetică aparținând Rebina Group din Ghilad, județul Timiș (poziția marcată în imaginea din fig. 2.1).

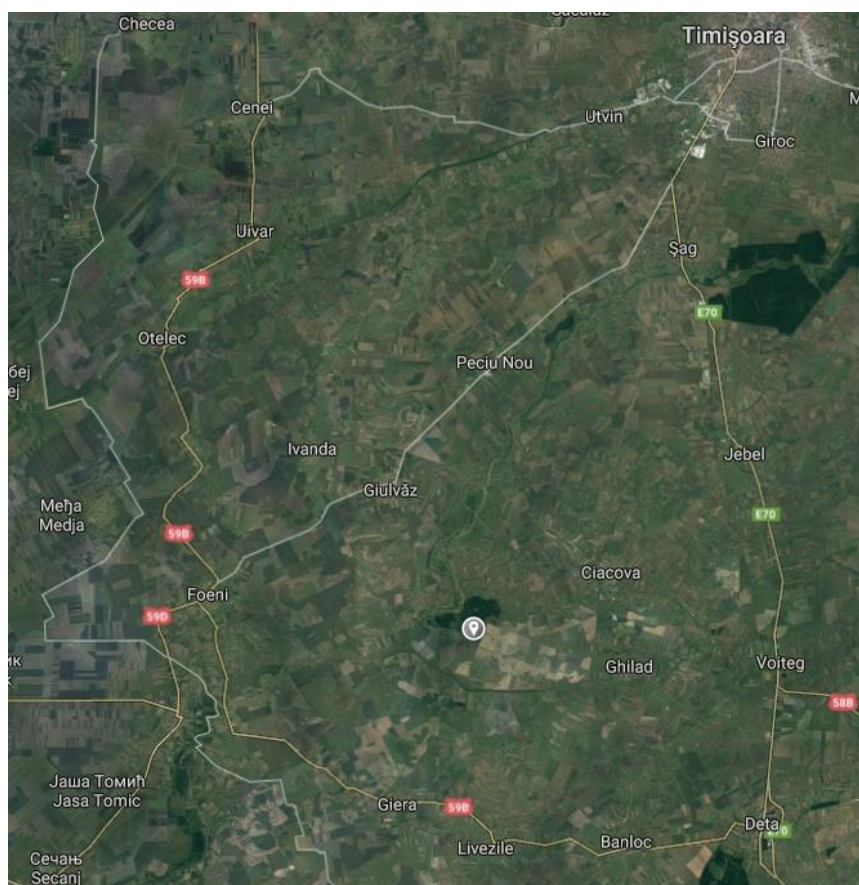


Fig. 2.1 Poziția arealului din care a fost recoltată salcia energetică

Probele prelevate au fost din tulpinile speciei Inge, ajunsă la vârsta de 3 ani. După recoltare (cultura înainte de recoltare se prezintă în imaginea din fig. 2.2), tulpinile materialului lemnos au fost aduse în cadrul laboratorului și au fost păstrate la temperatură ambientală 30 zile pentru uscare.

După această etapă, probele au fost măcinate la un diametru de 2-5 mm, pentru a forma o structură omogenă a materiei prime pentru procesul de piroliză lentă (imaginea probelor prelucrate în fig. 2.3).



Fig. 2.2 Plantația de salcie energetică recoltată (sursa colecție Tucu D, 2012)



Fig. 2.3 Proba de sacie prelucrată pentru piroliză

*Sorgul (sorgul dulce, Sorghum Bicolor)*

Este o plantă cu dezvoltare rapidă, cu adaptabilitate bună la diferite condiții climatice și de sol, care, pentru o productivitate ridicată, nu necesită cantități mari de apă și nutrienți.

Sorgul are în compoziție un conținut ridicat de zahăr (peste 16%), cea mai cunoscută utilizare energetică a sorgului dulce, fiind conversia în etanol [107].

Aceste caracteristici îi oferă un potențial extraordinar pentru generarea de bio-combustibil [92].

Sorgul dulce are o perioadă scurtă de creștere, de 120-150 zile, producând în jur de 20-30 Mg·ha<sup>-1</sup> de materie primă de biomasă [73, 57, 106].

Sorgul comercial, crește în medie de la 60 la 120 de cm, speciile sălbatice tind să ajungă până la o înălțime de 1,5-2 metri, fapt ce îngreunează procesul de recoltare [119].



Fig.2.4 Proba de sorg recoltată și uscată



Fig.2.5 Proba de sorg prelucrată (sursa colecție personală)

Datorită conținutului ridicat de umiditate (70-80%), sorgul dulce trebuie recoltat corespunzător și stabilizat pentru a evita o deteriorare rapidă a conținutului, ce poate avea loc imediat după recoltare dacă temperatura ambientală depășește 15°C [11].

Principalul avantaj al sorgului, este rezistența la secetă.

Plantațiile de sorg oferă o producție bună, chiar și în zone secetoase, datorită capacității sorgului de a reține apa în frunze și tulpină, chiar și în condiții de temperaturi ridicate.

După recoltare, unele părți ale plantei, precum tulpinile și frunzele, rămân pe câmp neexploatate, în cel mai bun caz fiind folosite ca produse de combustie.

În cadrul experimentelor, au fost prelevate probe de sorg dulce de la o plantație de sorg din Lovrin (poziționare marcată în imaginea din figura 2.6).

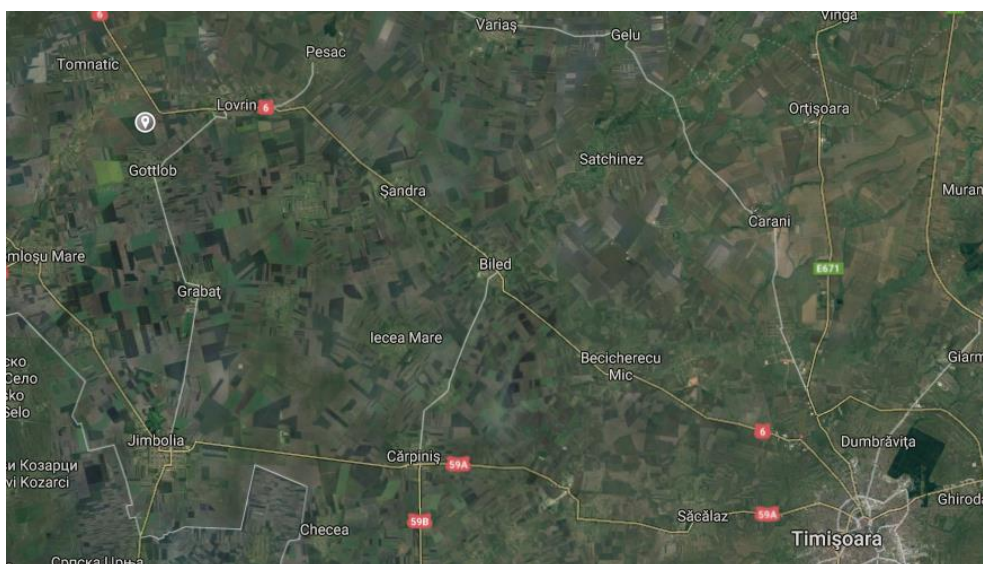


Fig. 2.6 10 Poziția arealului din care a fost recoltat sorgul

După recoltare, resturile de sorg au fost aduse în cadrul laboratorului și au fost păstrate la temperatură ambientală 30 de zile pentru uscare (imaginea din figura 2.4).

După această etapă, materiile prime uscate au fost măcinate la un diametru de 1 mm, pentru a forma o structură omogenă a materiei prime pentru procesul de piroliză lentă (figura 2.5).

#### *Paulownia (Paulownia Tomentosa)*

Este cea de-a treia plantă utilizată în experimentele de piroliză.

Este o plantă adaptabilă mai multor tipuri de soluri în condiții de climă temperată până la tropicală, cu răspândire mai largă în zona Asiei.

În ultimii ani, datorită tendințelor de cercetare similare, s-au dezvoltat hibrizi cu rata de creștere rapidă și au fost înființate numeroase plantații de Paulownia în Europa și țara noastră.

Paulownia este o plantă care poate atinge 20 de metri înălțime la maturitate, având o bună rezistență la condițiile de mediu. Lemnul are însă o

densitate scăzută ( $300\text{-}310\text{ Kg/m}^3$ ) și un conținut de umiditate de 15%, ceea ce influențează costurile de transport.

În cadrul experimentelor, au fost prelevate probe din tulpina unui arbore de Paulownia, crescut experimental în Timișoara, ajuns la o vârstă de 10 ani (poziția este marcată în figura 2.7, iar imaginea tulpinii se poate observa în figura 2.8).



Fig. 2.7 Poziția arealului din care a fost recoltată Paulownia

După recoltare, probele de material lemnos din tulpină au fost aduse în cadrul laboratorului și au fost păstrate la temperatură ambientală 30 zile pentru uscare.

După această etapă au fost măcinate la un diametru de 2-5 mm, pentru a forma o structură omogenă a materiei prime pentru procesul de piroliză lentă (imaginea probei măcinate în figura 2.9).



Fig.2.8 Trunchiul copacului de Paulownia utilizat ca probă



Fig.2.9 Proba de Paulownia prelucrată pentru piroliză



### Paie

Cel de-al patrulea material utilizat în piroliză a fost un eșantion din paie rezultat din culturile de grâu.

Paiele au un potențial energetic ridicat și pot fi utilizate ca materie primă pentru producția de biocombustibili. Principalul dezavantaj îl reprezintă densitatea scăzută, iar principalul avantaj este că sunt ușor de procesat [39].

În cadrul experimentelor, au fost prelevate probe de paie din tulpinile unei plantații agricole de grâu din Polonia, din arealul regiunii Wrocław (marcată în imaginea din figura 2.10

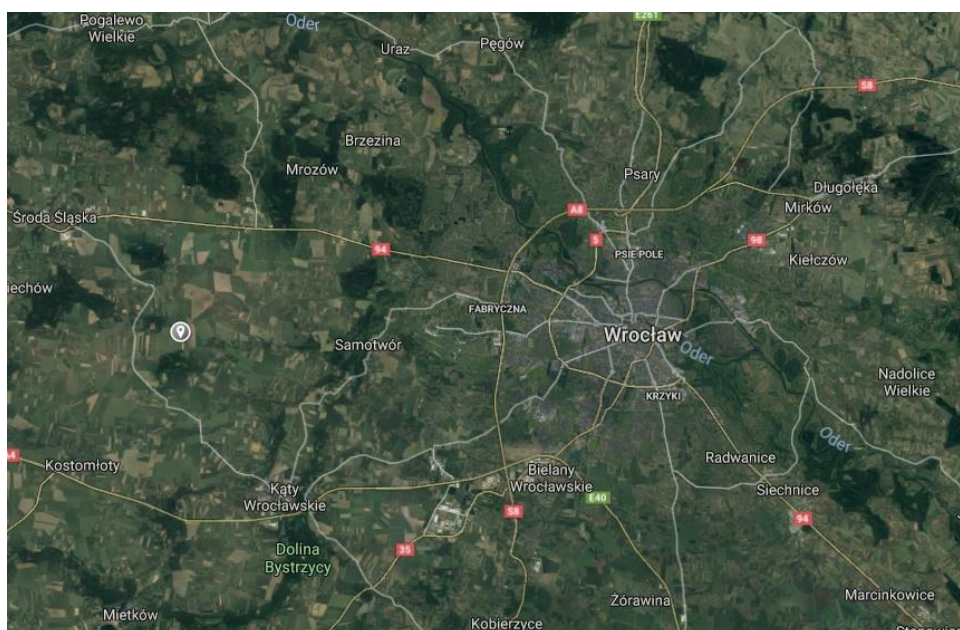


Fig. 2.10 Poziția arealului din care au fost recoltate paiele

După recoltare, tulpinile au fost aduse în cadrul laboratorului și au fost păstrate la temperatură ambientală 30 de zile pentru uscare.

După această etapă au fost măcinate la un diametru de 2-5 mm, pentru a forma o structură omogenă a materiei prime pentru procesul de piroliză lentă (figura 2.11).

### Rumegușul

Este cel de-al cincilea material utilizat în experimentele de piroliză lentă.

Rumegușul a devenit o componentă importantă a resturilor provenite din industria de prelucrare a lemnului. Actualmente este insuficient și ineficient valorificat, deși poate fi convertit, prin procedee industriale în bio-combustibili cu valoare energetică ridicată.

În cadrul experimentelor au fost prelevate probe de rumeguș de la prelucrarea lemnului de fag provenite din cadrul unei societăți comerciale din

Polonia -Wroclaw, lemnul provenind din arealul regiunii Wroclaw.

După prelucrarea lemnului de fag, au fost colectate resturile de masă lemnoasă sub forma de rumeguș și au fost aduse în cadrul laboratorului de încercări de la Wrocław University of Environmental and Life Sciences, unde au fost păstrate la temperatura ambiantă 30 zile, pentru uscarea naturală.

După această etapă au fost măcinate la un diametru de 2-5 mm, pentru a forma o structură omogenă a materiei prime pentru procesul de piroliză lentă (figura 2.12)



Fig.2.11 Proba de paie prelucrată pentru piroliză



Fig.2.12 Proba de rumeguș prelucrată pentru piroliză

### 2.3 Echipamentele utilizate

Cercetarea experimentală a inclus mai multe etape.

În prima etapă, au fost utilizate echipamentele pentru măcinarea biomasei și sortarea materialului granular provenit din aceste probe, prezentate în figurile 2.13.a și 2.13.b



Fig.2.13.a Echipament pentru măcinare grosieră



Fig.2.13.b Echipament pentru măcinare fină

Pentru măcinarea grosieră a fost utilizat echipamentul prezentat în figura 2.13.a, „Stand de laborator pentru testarea aptitudinilor la mărunțire a materiilor prime agroalimentare”, aflat în Laboratorul de analiză și optimizare a calității materiilor prime agroalimentare de la Facultatea de Mecanică a UPT.

Echipamentul este alcătuit dintr-un buncăr de măcinare cu o gură de alimentare, o cameră de măcinare cu cuțite fixe longitudinale și frontale și sită interschimbabilă pentru granulare.

Pentru măcinarea fină, cu rezultat particule având diametrul echivalent de 1 mm, a fost utilizată moara cu cuțit Grindomix Retsch GM 200, echipament care reduce dimensiunile și omogenizează proba de materie primă, prezentat în figura 2.13.b, care poate efectua următoarele funcții: turație reglabilă continuu, în 17 trepte, cuprinse între 2.000 și 10.000 rot/min, cu afișare digitală; timp de lucru reglabil continuu, cu afișare digitală; buton pentru memorarea a trei valori ale parametrilor de lucru, în vederea asigurării reproductibilității; capacitatea utilă de măcinare este cuprinsă între 100-700 ml.

Cea de-a doua etapă experimentală, experimentul de piroliză propriu-zisă, a fost realizată utilizând un stand experimental din cadrul institutului de cercetare pentru energii regenerabile al “Wrocław University of Environmental and Life Sciences” pentru studiu procesului de piroliză și analiză termogravimetrică prezentat în figurile 2.14.a (amplasare) și 2.14.b (schema funcțională a structurii).

Componentele principale ale standului experimental prezentat în figura 2.14.a, b sunt următoarele:

1. Balanța analitică, de tip nul, prevăzută cu un element sensibil de detectare a devierii de la poziția neutră (de echilibru, nulă), prin intermediul unui senzor și un sistem care încearcă să restabilească echilibrul către poziția nul prin intermediul unei forțe direct proporționale cu modificarea de masă; balanța are o precizie de 0,01 grame;

2. Reactorul, este proiectat pentru a întreține o creștere liniară de temperatură pe întreaga plajă de funcționare; reactorul poate asigura o bună funcționare pentru un domeniu de temperatură între 0 - 1000°C;

3. Unitatea de măsură și control a temperaturii este utilizată pentru a preseta temperatura de proces, viteza de încălzire și treptele de izotermă; senzorii pentru măsurarea temperaturii sunt de tip termocuplă;



Fig.2.14.a Amplasarea standului experimental pentru procesul de piroliză lentă

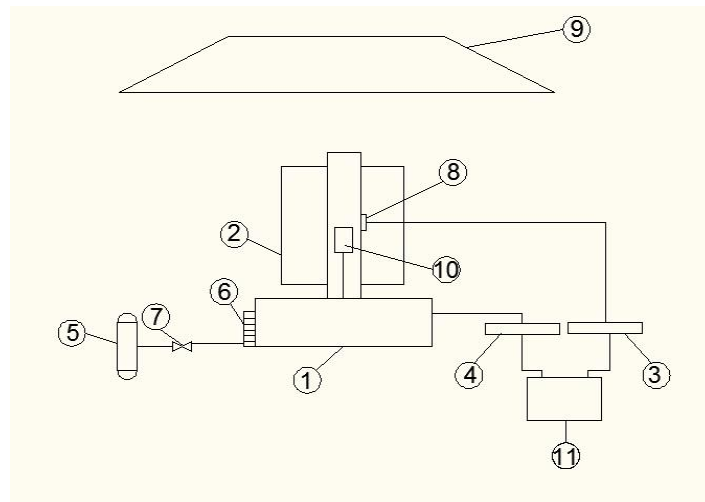


Fig.2.14.b Schema funcțională a standului experimental de piroliză

4. Unitatea de măsurare și înregistrare a masei probei este un dispozitiv care înregistrează evoluția masei materialului supus pirolizei, pe intervale de timp presetate prin programul computerului;
5. Tubul de gaz inert;
6. Debitmetru pentru gaz inert, este un dispozitiv pentru reglaj al debitului de ordinul ml;
7. Valvă de reglare presiune și debit gaz inert.
8. Senzor de temperatură pentru reactor (termocuplă), amplasat în apropierea compartimentului de stocare a probei;
9. Tubulatura de extragere, este amplasată deasupra reactorului și este conectată la un ventilator de extragere, pentru a evacua gazele de ardere în exterior.
10. Compartiment de stocare a probei;
11. Unitate centrală de comandă și control (computer).

## 2.4 Influența temperaturii și a vitezei de încălzire asupra procesului de piroliză

### 2.4.1 Metodologia experimentală

Metodologia experimentală, s-a bazat principial pe analiza termică în condiții specifice procesului de piroliză lentă.

Schimbările de natură fizică și chimică ale probei în funcție de temperatura programată și de timpul total al procesului s-au studiat prin intermediul unei analize termice.

Analiza termogravimetrică (TGA), este o variantă metodologică operațională a analizei termice, prin care se reprezintă variația masei din probă în raport cu temperatura sau timpul, în condițiile unui program de temperatură bine stabilit, mediul de reacție fiind o atmosferă controlată.

Sinteza procesului este graficul TGA, care se reprezintă sub forma unei curbe a pierderii de masă (considerată variabilă dependentă, pe ordonată), în funcție de temperatură sau timp, considerate ca variabile independente, reprezentate pe abscisă.

În lucrare se folosește și graficul DTG, interpretat că reprezintă prima derivată a TGA și realizat ca funcție a pierderii de masă în intervalul de timp, utilizând următoarea ecuație:

$$F_{(x)} = \frac{x_i - x_{i-1}}{t_{i+1} - t_i},$$

unde:

$i = 1, n$  numărul de date înregistrate;

$X_i$  – masa măsurată la determinarea  $i$ ;

$t_i$  - timpul înregistrat de la începutul procesului până la determinarea  $i$ .

Practic, graficul DTG reprezintă viteza de descompunere a materialului pirolizat, exprimată în % față de starea inițială, în unitatea de timp.

În cadrul prezentului studiu, s-au efectuat 33 de experimente de analiză termică în condiții de piroliză pentru cele 5 materiale studiate. Pentru materialele sorg (Sorghum), salcie energetică (Salix), paie și rumeguș, s-au realizat câte 7 experimente pentru fiecare material, iar pentru Paulownia s-au efectuat 5 experimente.

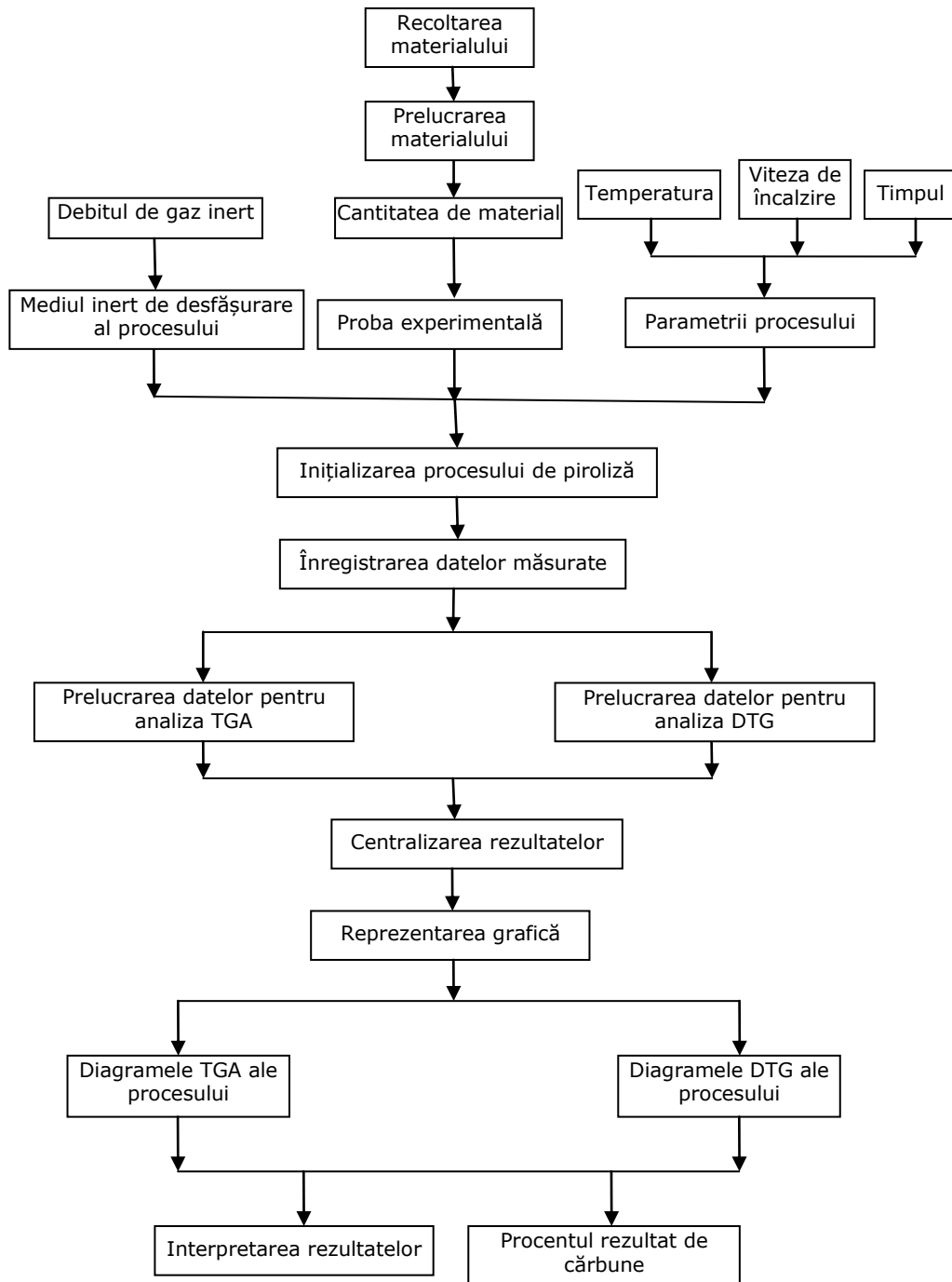


Fig.2.15 Schema metodologiei de cercetare experimentală a procesului de piroliză lentă

Fiecare experiment s-a realizat utilizând algoritmul de cercetare, reprezentat în figura 2.15, pentru presetarea unor parametri de proces specifici.

În cadrul procedurii experimentale, s-au utilizat două tipuri de experimente, pentru a determina influența temperaturii și influența vitezei de încălzire în procesul de descompunere termică:

(i) Pentru determinarea influenței temperaturii, în fiecare experiment s-a utilizat o probă de 1,2 g biomasă, care a fost introdusă în reactor și a fost supusă unui proces de încălzire la temperaturi finale de: 400°C, 500°C, 600°C, și 800°C, pentru cazul fiecărui experiment.

Viteza de încălzire pentru fiecare experiment a fost de 10°C·min<sup>-1</sup>.

După ce s-a atins temperatura setată în reactor, proba de material a fost menținută în aceleași condiții de mediu (inert sau parțial activ), timp de 20 minute.

(ii) Pentru determinarea influenței vitezei de încălzire, în fiecare experiment s-a utilizat o probă de 1,2 g biomasă, care a fost introdusă în reactor și a fost supusă unui tratament termic la temperatura finală de 800 °C la viteze de încălzire de 10°C·min<sup>-1</sup>, 20°C·min<sup>-1</sup>, 40°C·min<sup>-1</sup> și 65°C·min<sup>-1</sup>, pentru fiecare experiment.

După ce temperatura setată a fost atinsă în reactor, proba de material a fost menținută sub aceleași condiții de mediu (inert sau parțial activ), timp de 5 minute.

Masa probei vegetale  $m$  și temperatura  $t$  din centrul reactorului, au fost înregistrate pe durata experimentului ca variabilă dependentă de timp.

În interiorul reactorului, a fost asigurat un mediu inert cu ajutorul CO<sub>2</sub>, prin asigurarea unei suprapresiuni față de presiunea atmosferică.

În cazul fiecărui experiment, s-a menținut un debit constant de 80 ml·min<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub>.

Pentru a calcula procentul de cărbune (bio-char) rezultat din piroliză, s-a utilizat următoarea formulă:

$$X_{char} = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\% \quad (1)$$

unde:

$X_{char}$  – procentul de cărbune, [% masă];  
 $m_1$  – materia primă (uscată) nepirolizată, [g];  
 $m_2$  – masa de bio-char după piroliză, [g].

### 2.4.2 Rezultate și discuții

#### Rezultatele procesului de piroliză la salcia energetică (Salix)

*Reprezentarea grafică a procesului de piroliză pentru salcia energetică*

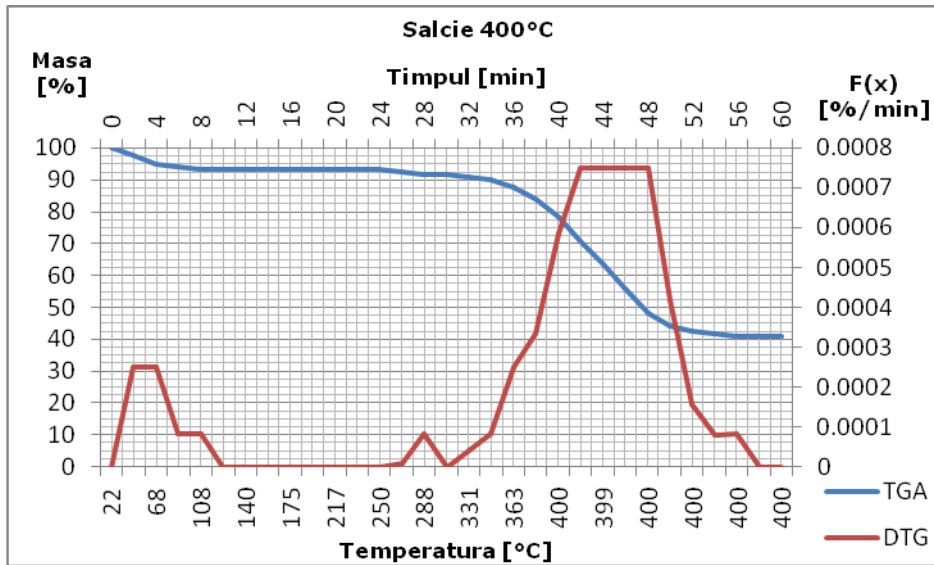


Fig.2.16 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru salcia energetică la temperatura de 400°C și viteză de încălzire 10°C·min<sup>-1</sup>

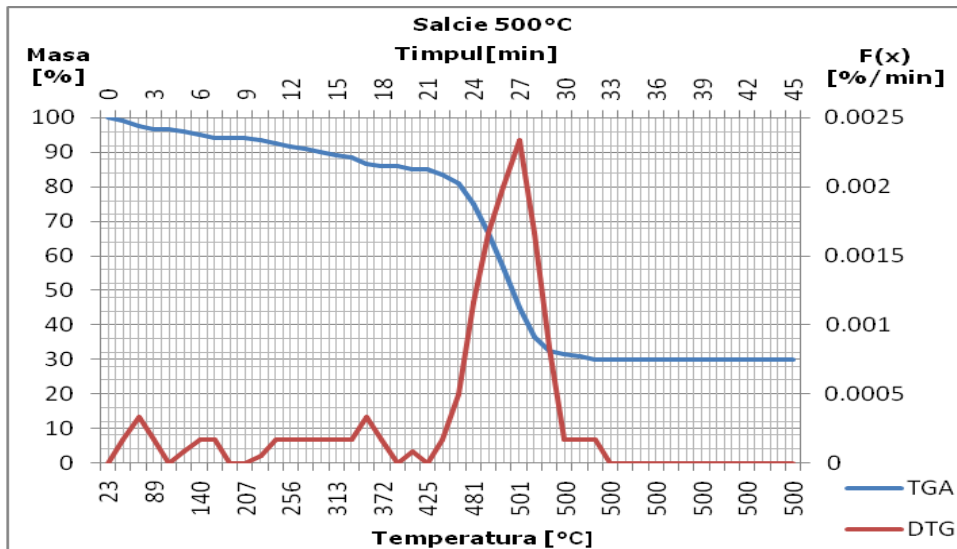


Fig.2.17 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru salcia energetică la temperatura de 500°C și viteză de încălzire 10°C·min<sup>-1</sup>



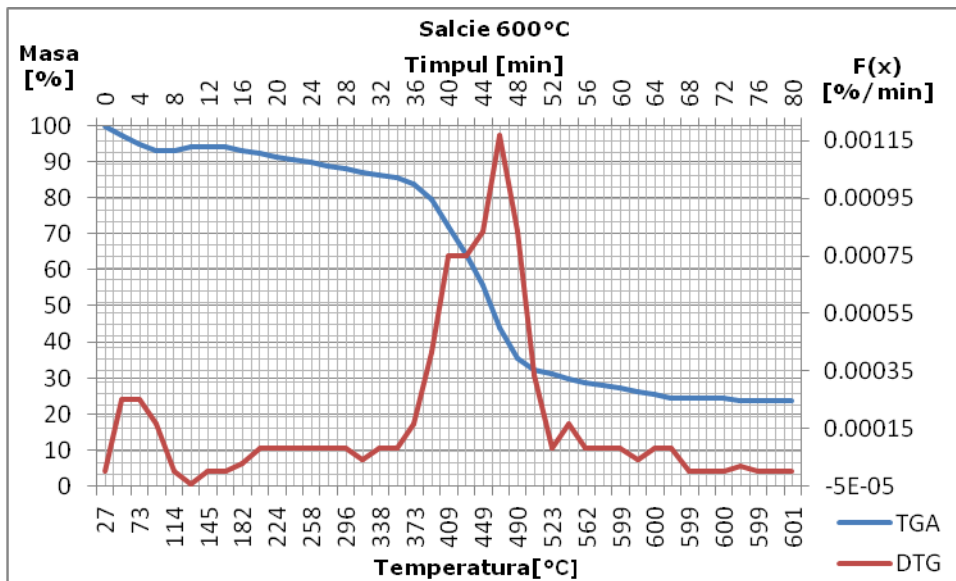


Fig.2.18 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru salcia energetică la temperatura de 600°C și viteză de încălzire 10°C·min<sup>-1</sup>

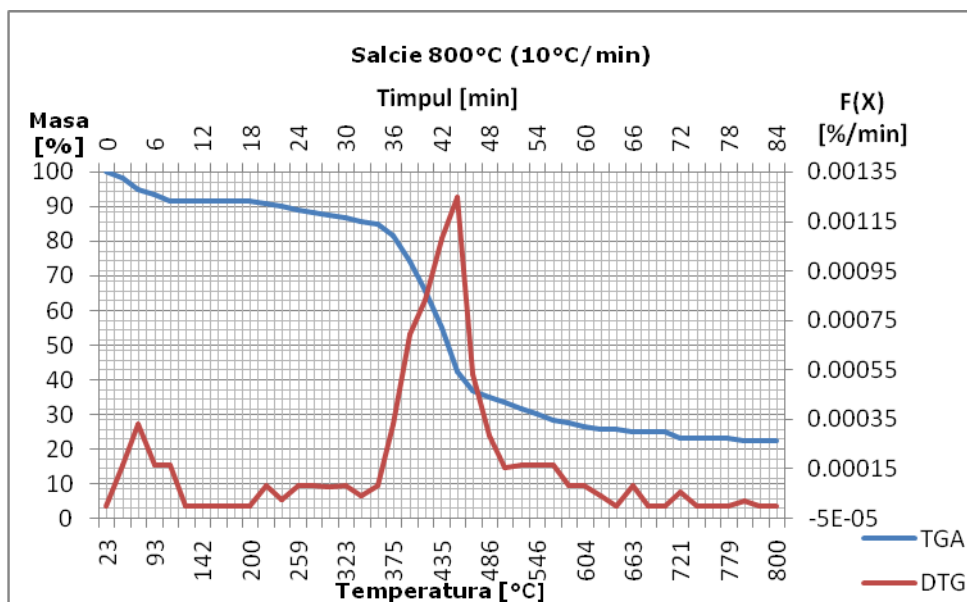


Fig.2.19 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru salcia energetică la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 10°C·min<sup>-1</sup>

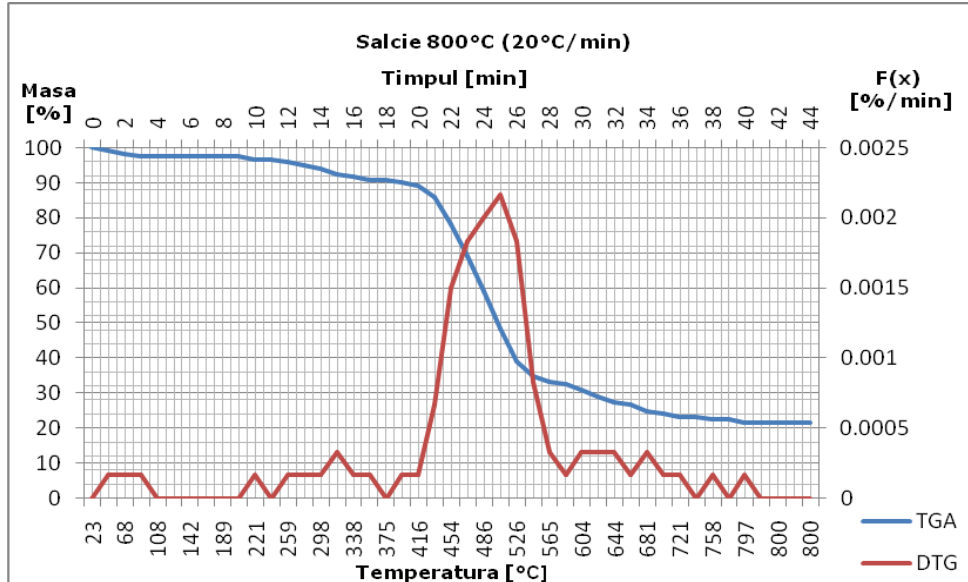


Fig.2.20 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru salcia energetică la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 20°C·min<sup>-1</sup>

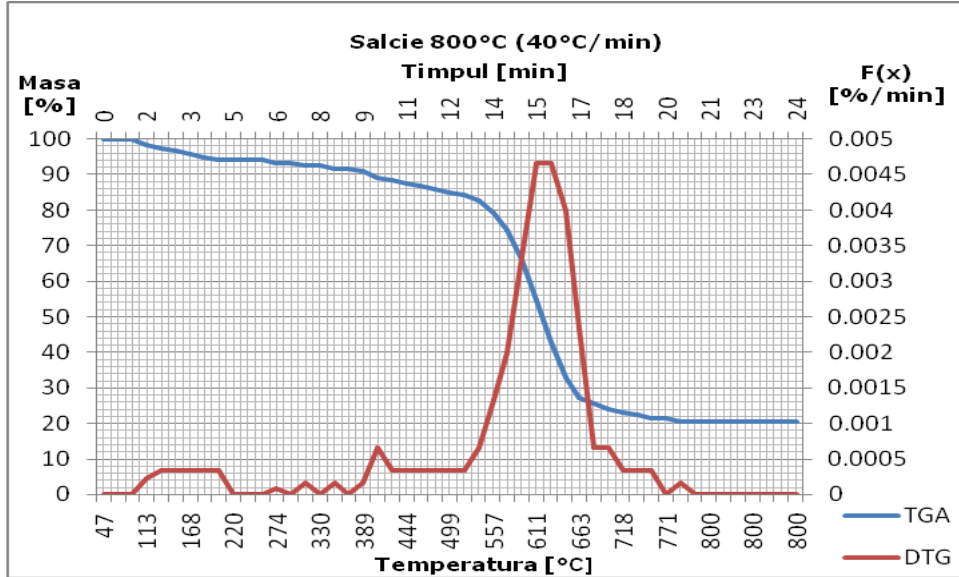


Fig.2.21 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru salcia energetică la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 40°C·min<sup>-1</sup>

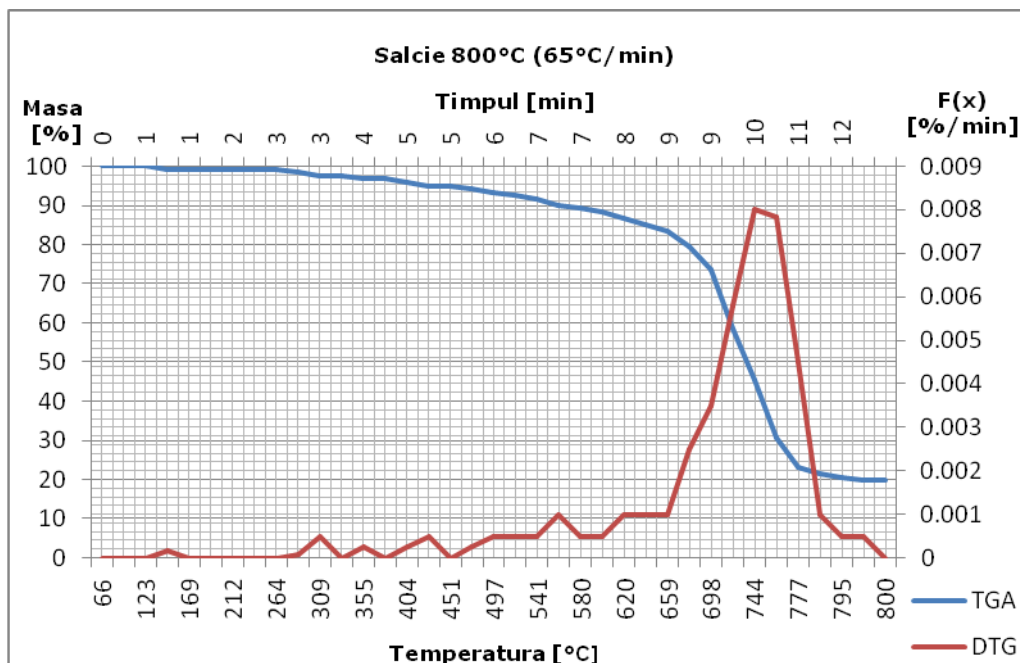


Fig.2.22 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru salcia energetică la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 65°C·min<sup>-1</sup>

În tabelul 2.1 se prezintă sinteza rezultatelor din procesul de piroliză lentă a salciei energetice.

Tabelul 2.1 Analiza termică a procesului de piroliză lentă pentru salcia energetică

Exp.	Temperat. finală [°C]	Durată proces [min]	Viteza [°C/min]	Uscare [°C]	Torefiere [°C]	Devolatilizare [°C]	Carbonizare, Gazeificare [°C]	Cărbune [%]
1	400	60	10	0-121	121-306	306-400	Nu apare	40.88
2	500	70	10	0-121	121-306	306-500	Carbonizare	30.00
3	600	80	10	0-121	121-306	306-523	523-600	23.73
4	800	85	10	0-121	121-306	306-523	523-800	22.5
5	800	45	20	0-121	121-375	375-584	584-800	21.66
6	800	24	40	0-201	201-401	401-718	718-800	20.66
7	800	12	65	0-164	264-539	539-800	800	19.84

### Rezultatele procesului de piroliză la sorg

*Reprezentarea grafică a procesului de piroliză pentru sorg*

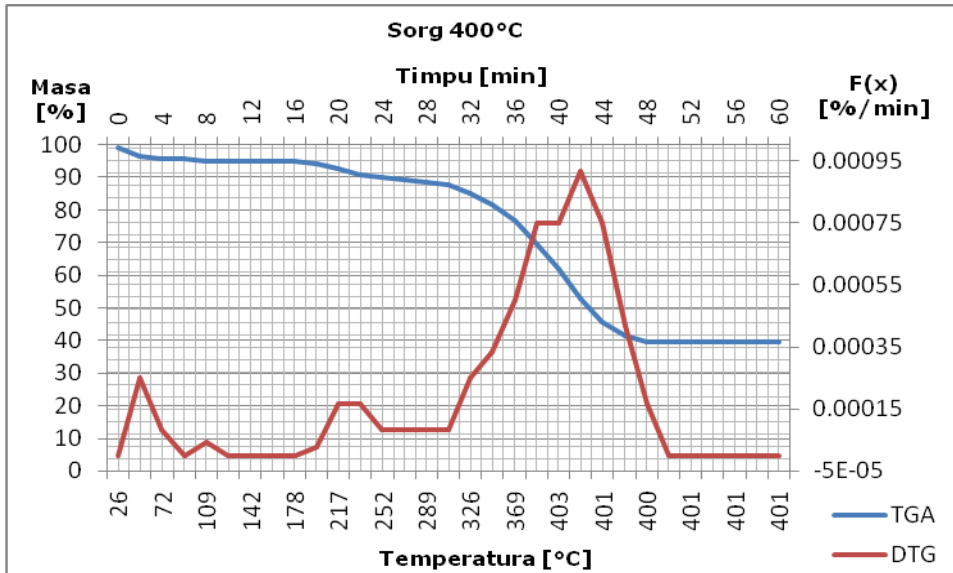


Fig.2.23 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru sorg la temperatura de 400°C și viteză de încălzire 10°C·min<sup>-1</sup>

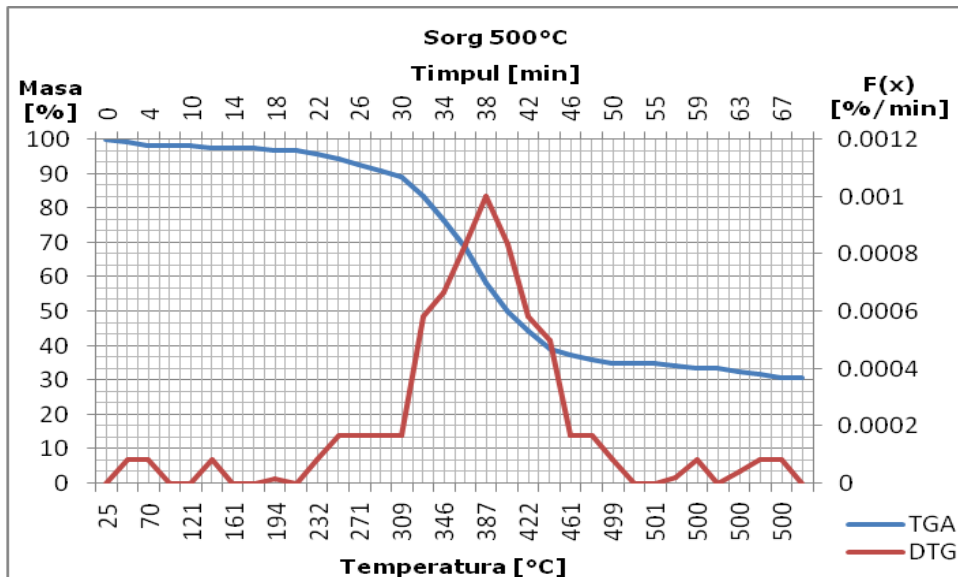


Fig.2.24 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru sorg la temperatura de 500°C și viteză de încălzire 10°C·min<sup>-1</sup>

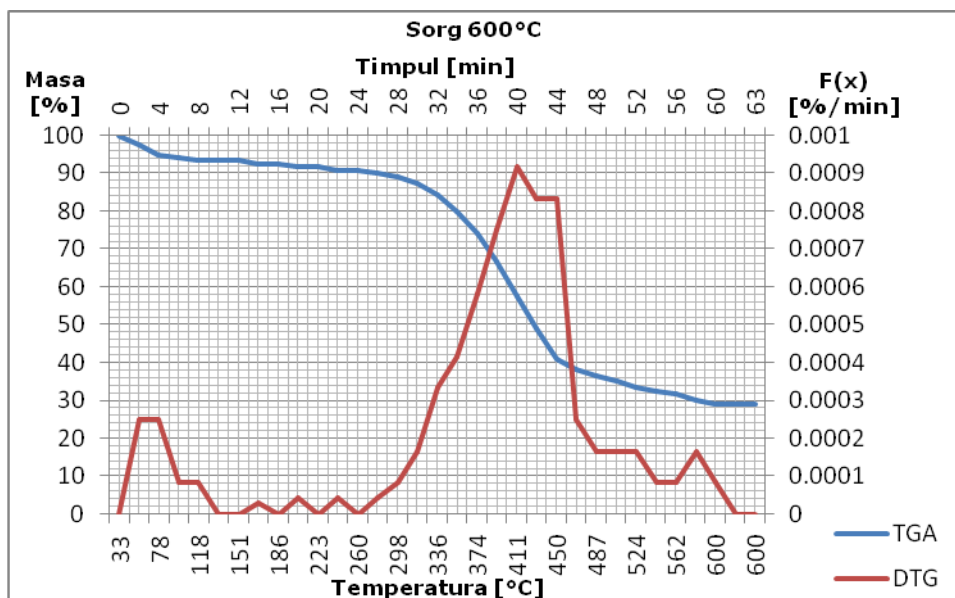


Fig.2.25 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru sorg la temperatura de 600°C și viteză de încălzire 10°C·min<sup>-1</sup>

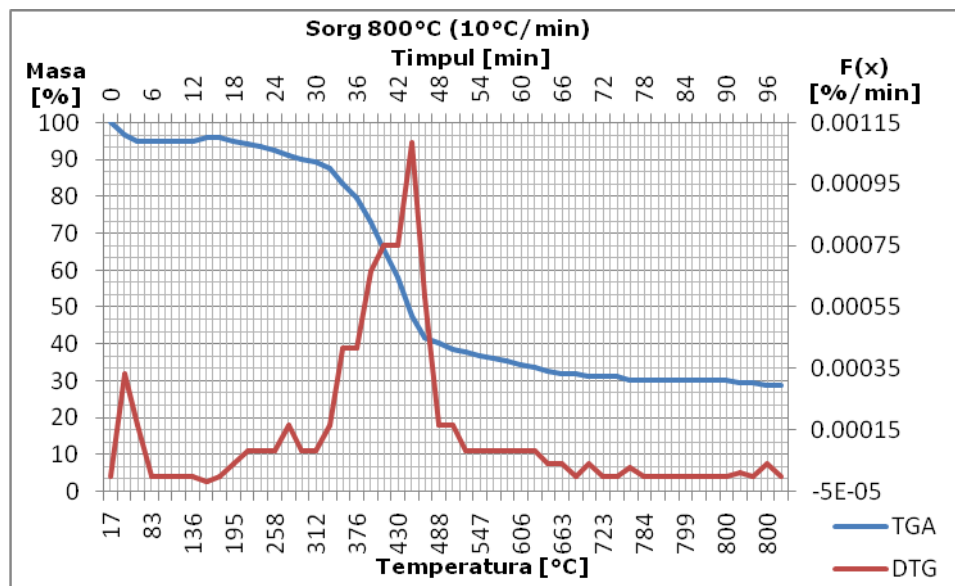


Fig.2.26 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru sorg la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 10°C·min<sup>-1</sup>

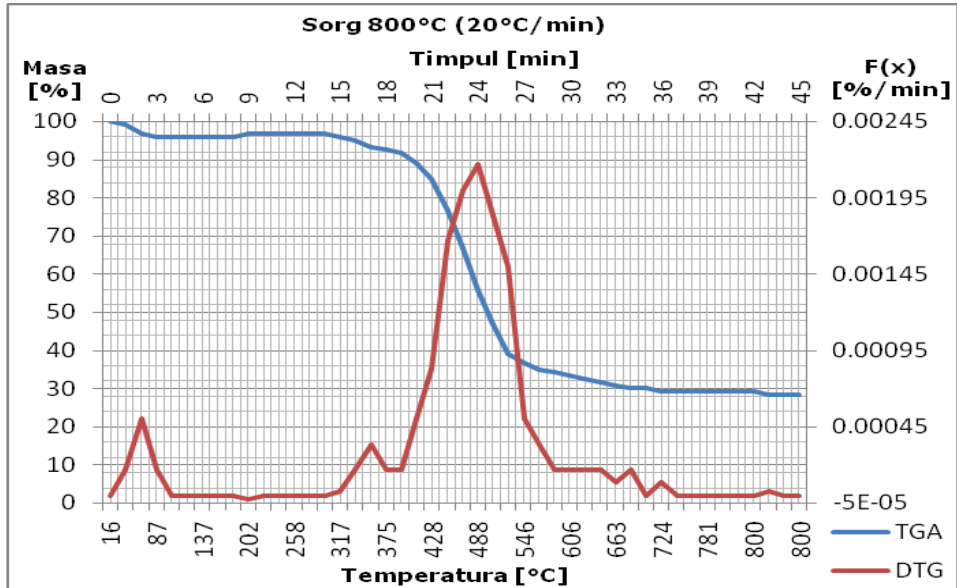


Fig.2.27 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru sorg la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 20°C·min<sup>-1</sup>

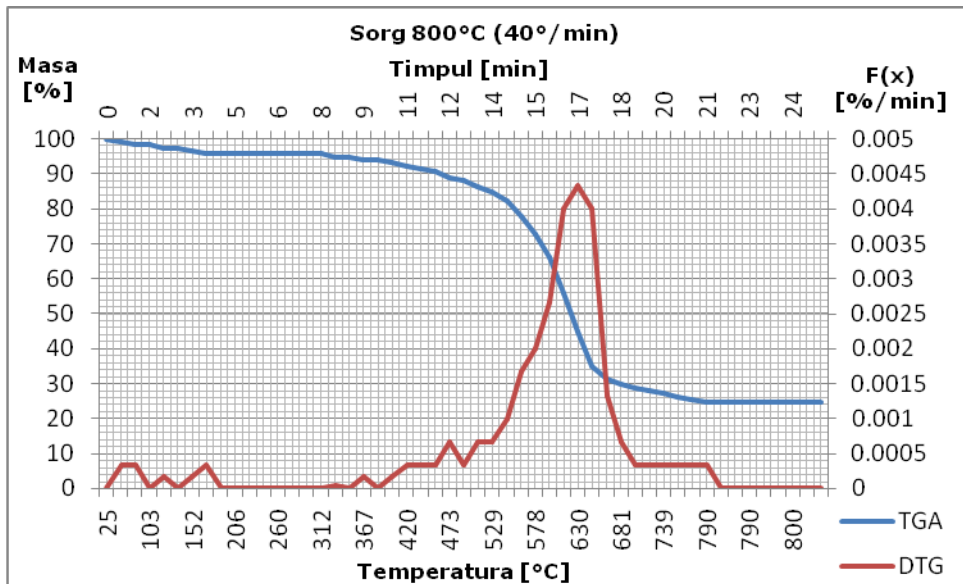


Fig.2.28 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru sorg la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 40°C·min<sup>-1</sup>

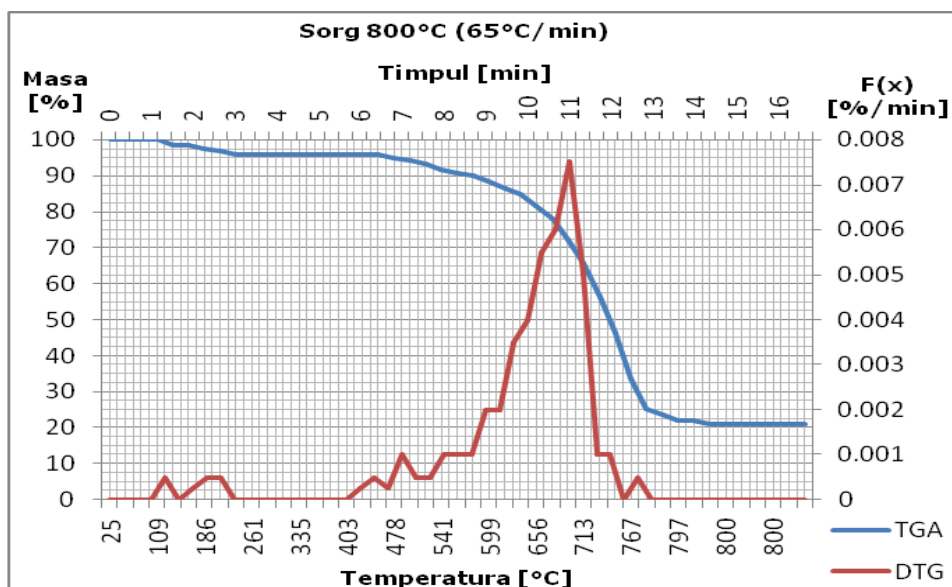


Fig.2.29 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru sorg la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 65°C·min<sup>-1</sup>

Tabelul 2.2 Analiza termică a procesului de piroliză lentă pentru sorg

Exp.	Temperatura finală [°C]	Durata procesului [min]	Viteza [°C/min]	Uscare [°C]	Torefiere [°C]	Devolatilizare [°C]	Carbonizare, Gazeificare [°C]	Cărbune [%]
1	400	60	10	0-121	121-307	307-400	Nu apare	39.67
2	500	70	10	0-121	121-307	307-500	Carbonizare	30.83
3	600	80	10	0-121	121-307	307-524	524-600	29.17
4	800	100	10	0-121	121-307	307-524	524-800	28.69
5	800	45	20	0-121	121-317	317-606	606-800	28.33
6	800	22	40	0-172	201-384	384-707	707-800	24.57
7	800	17	65	0-215	215-539	451-767	767-800	21.01

### Rezultatele procesului de piroliză la Paulownia

*Reprezentarea grafică a procesului de piroliză pentru Paulownia*

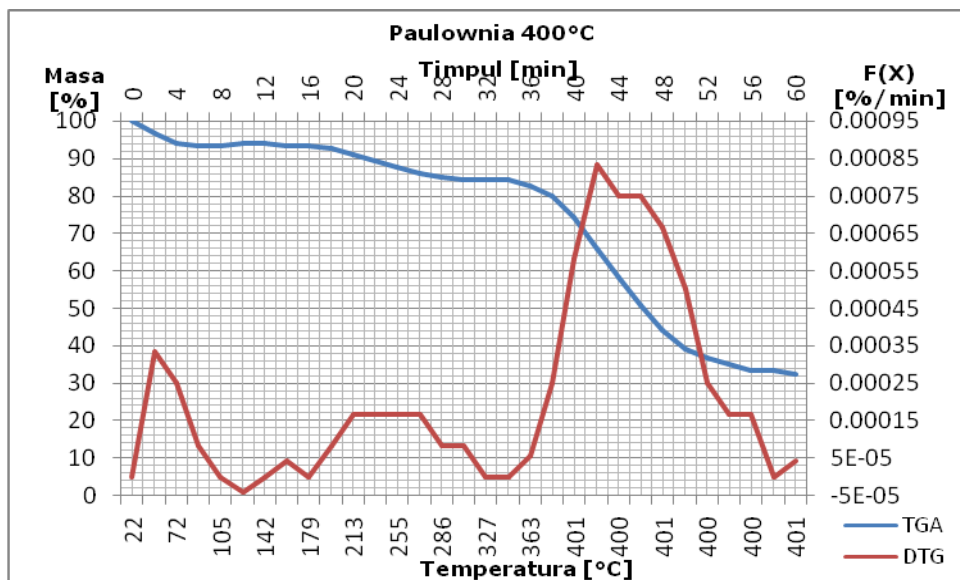


Fig.2.30 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru Paulownia la temperatura de 400°C și viteză de încălzire 10°C·min<sup>-1</sup>

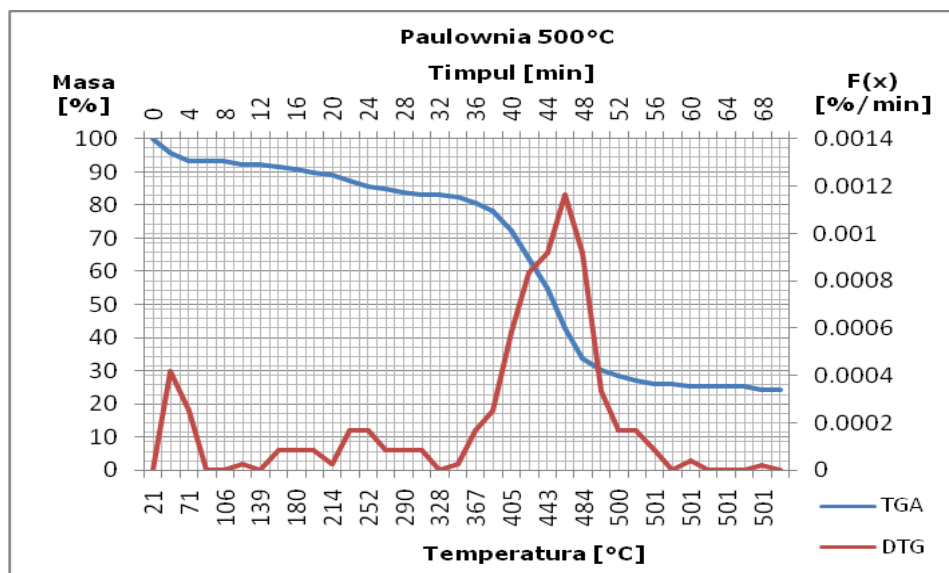


Fig.2.31 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru Paulownia la temperatura de 500°C și viteză de încălzire 10°C·min<sup>-1</sup>



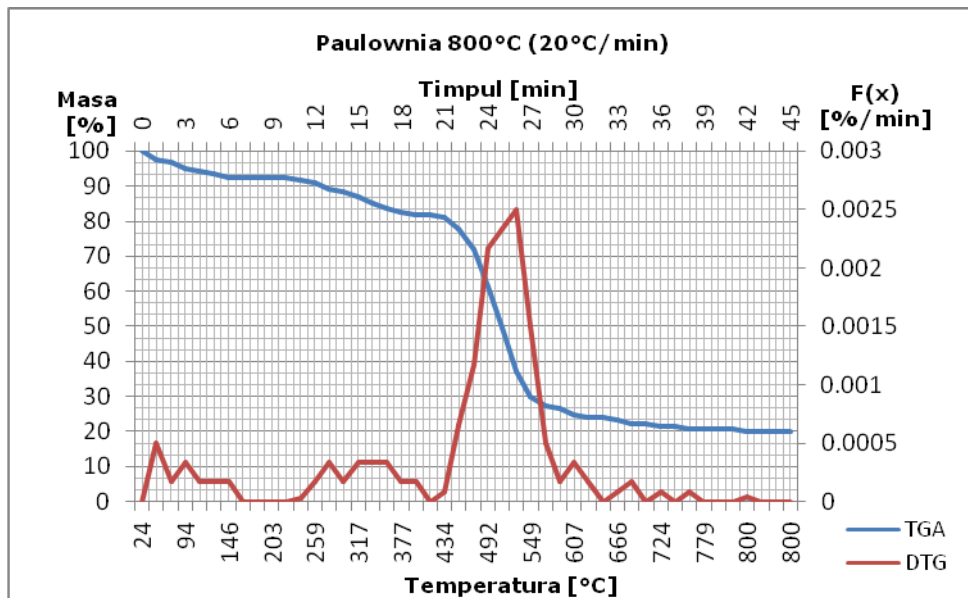


Fig.2.32 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru Paulownia la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 20°C·min<sup>-1</sup>

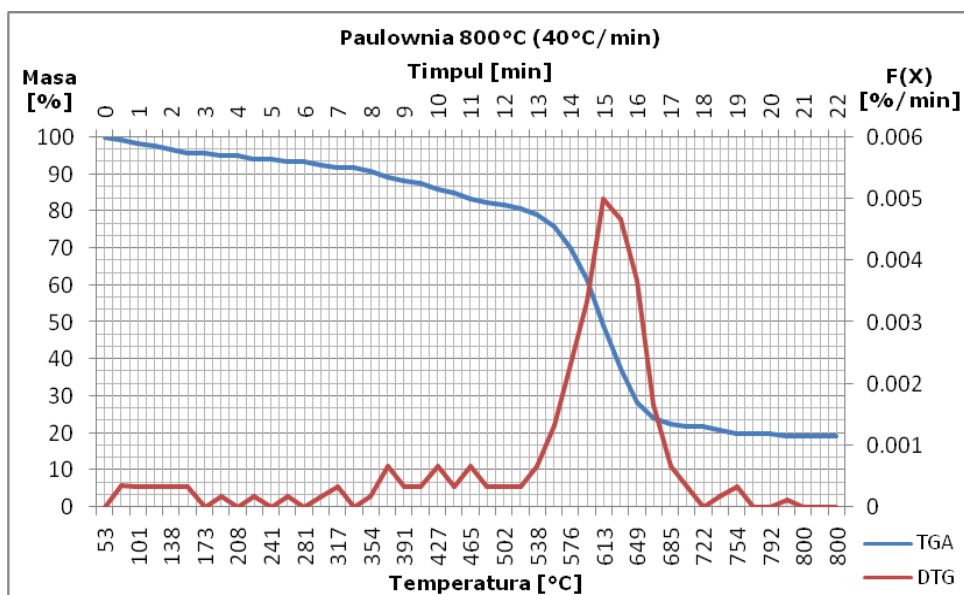


Fig.2.33 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru Paulownia la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 40°C·min<sup>-1</sup>

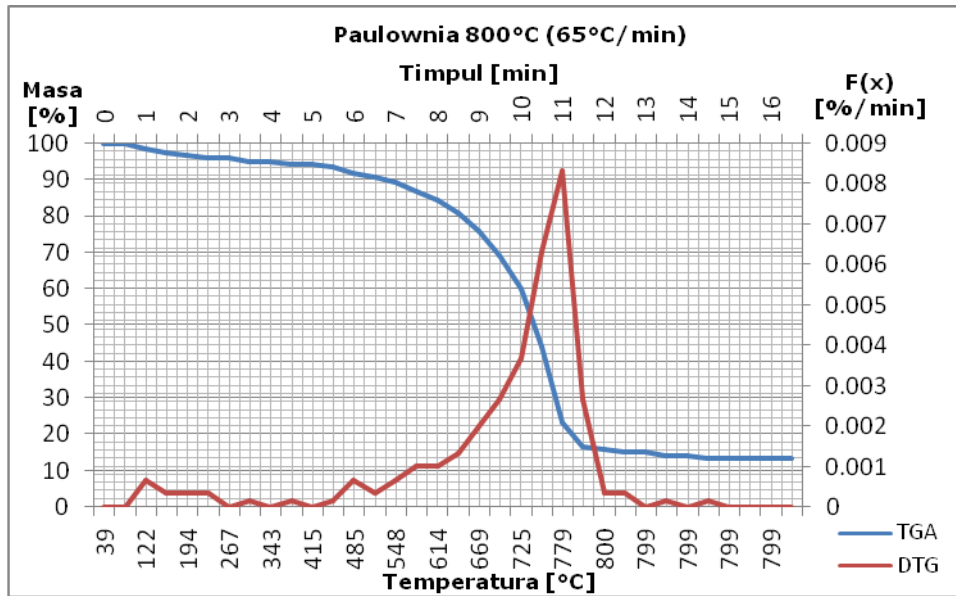
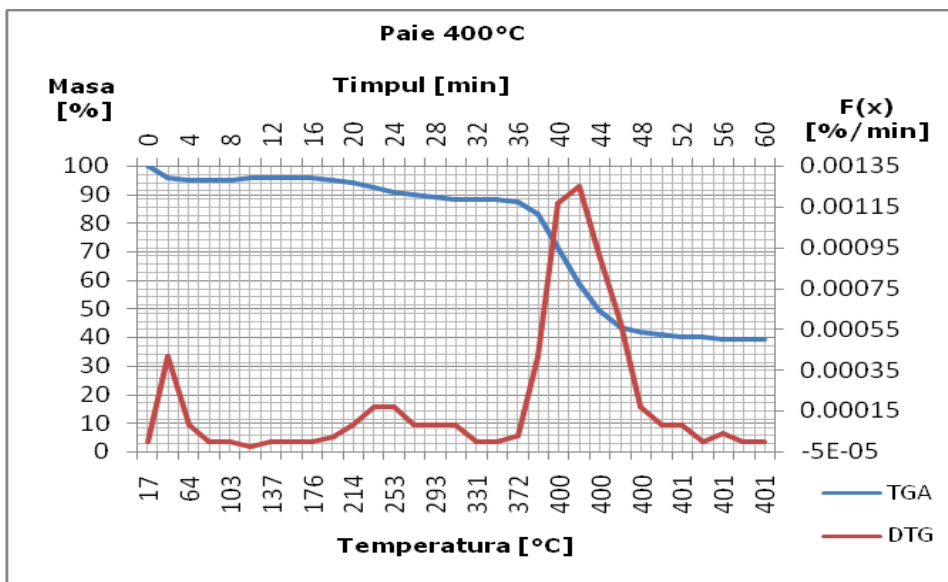
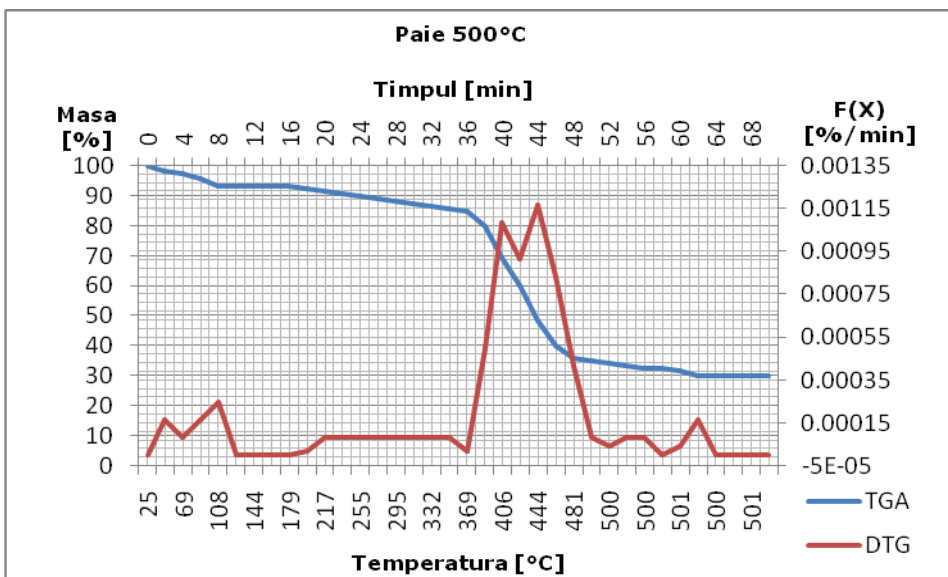


Fig.2.34 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru Paulownia la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 65°C·min<sup>-1</sup>

Tabelul 2.3 Analiza termică a procesului de piroliză lentă pentru Paulownia

Exp.	Temperatura finală [°C]	Durata procesului [min]	Viteza [°C/min]	Uscare [°C]	Torefiere [°C]	Devolatilizare [°C]	Carbonizare, Gazeificare [°C]	Cărbune [%]
1	400	60	10	0-121	121-307	345-400	Nu apare	32.50
2	500	70	10	0-121	121-307	307-500	Carbonizare	24.37
3	800	45	20	0-146	146-414	414-607	607-800	19.83
4	800	25	40	0-173	173-502	502-722	707-800	19.17
5	800	17	65	0-236	236-485	485-800	800	13.33

**Rezultatele procesului de piroliză la paie***Reprezentarea grafică a procesului de piroliză pentru paie*Fig.2.35 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru paie la temperatura de 400°C și viteză de încălzire 10°C·min<sup>-1</sup>Fig.2.36 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru paie la temperatura de 500°C și viteză de încălzire 10°C·min<sup>-1</sup>

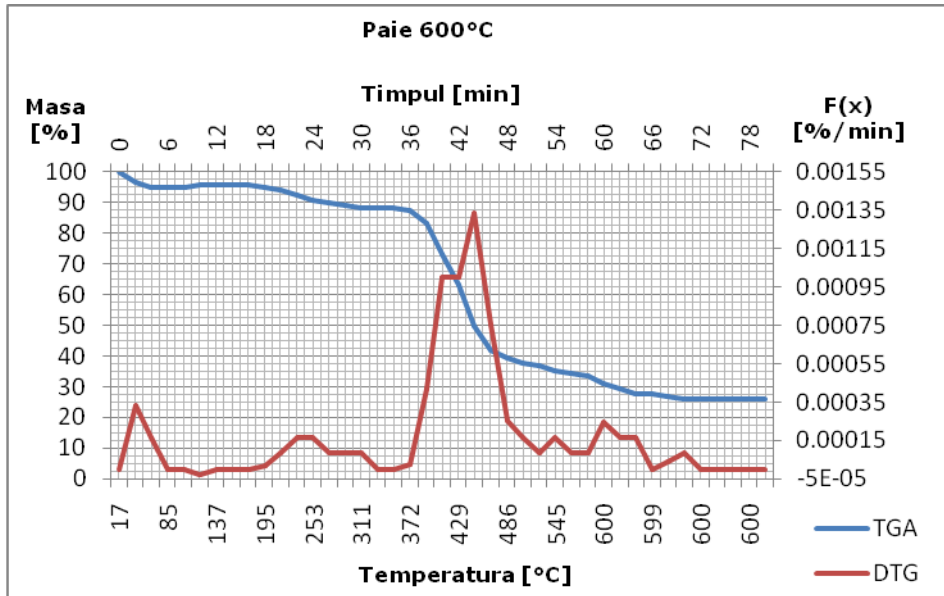


Fig.2.37 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru paie la temperatura de 600°C și viteză de încălzire 10°C·min<sup>-1</sup>

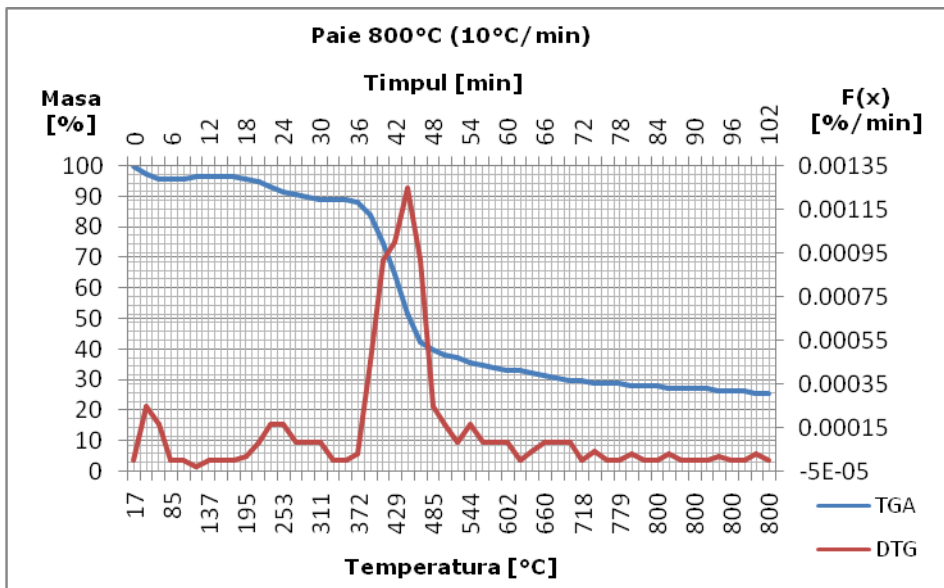


Fig.2.38 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru paie la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 10°C·min<sup>-1</sup>

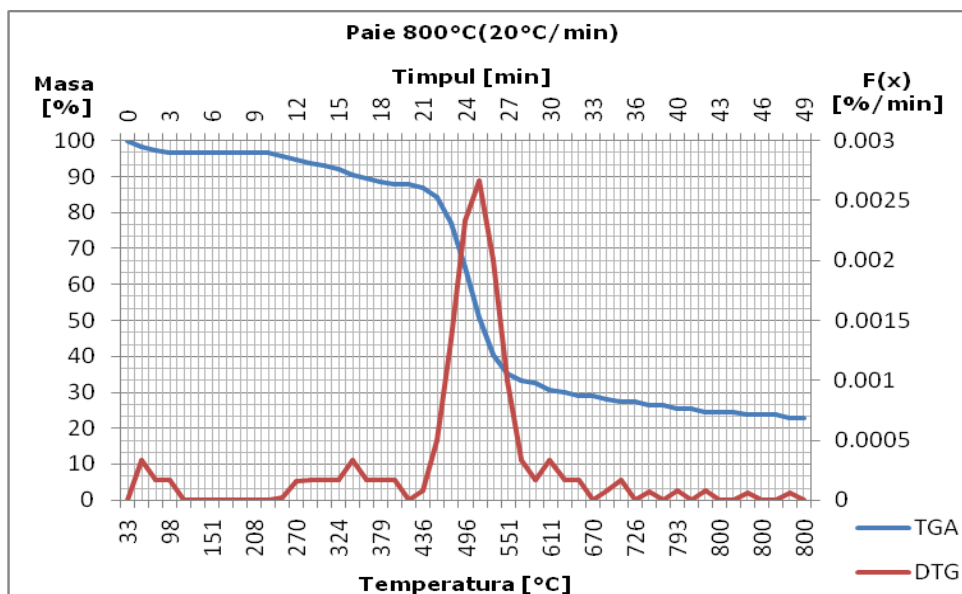


Fig.2.39 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru paie la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 20°C·min<sup>-1</sup>

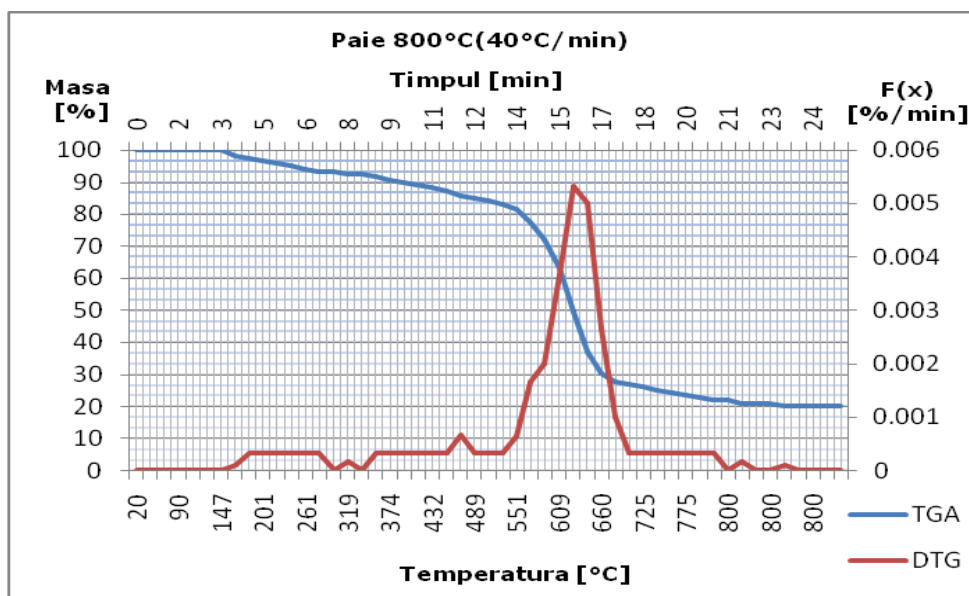


Fig.2.40 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru paie la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 40°C·min<sup>-1</sup>

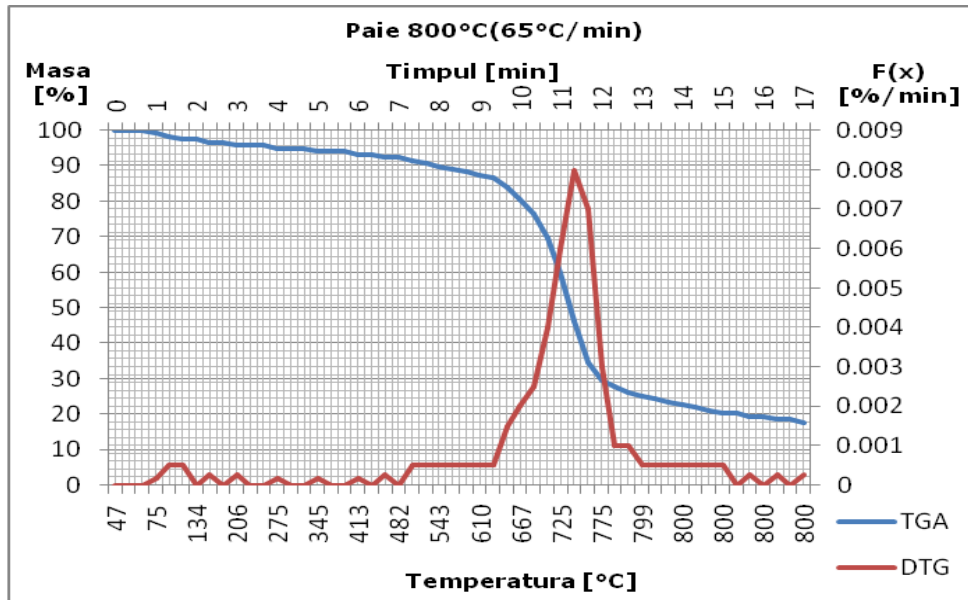


Fig.2.41 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru paie la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 65°C·min<sup>-1</sup>

Tabelul 2.4 Analiza termică a procesului de piroliză lentă pentru paie

Exp.	Temperatura finală [°C]	Durata procesului [min]	Viteza [°C/min]	Uscare [°C]	Torefiere [°C]	Devolatilizare [°C]	Carbonizare, Gazeificare [°C]	Cărbune [%]
1	400	60	10	0-110	110-331	331-400	Nu apare	39.45
2	500	70	10	0-110	110-331	331-500	Carbonizare	30.83
3	600	80	10	0-110	110-331	331-525	525-600	26.05
4	800	100	10	0-110	110-331	331-525	525-800	25.42
5	800	45	20	0-110	110-418	418-593	593-800	22.81
6	800	25	40	0-140	140-508	508-698	698-800	20.17
7	800	17	65	0-135	135-610	610-786	786-800	17.65

### Rezultatele procesului de piroliză la rumeguș

*Reprezentarea grafică a procesului de piroliză pentru rumeguș*

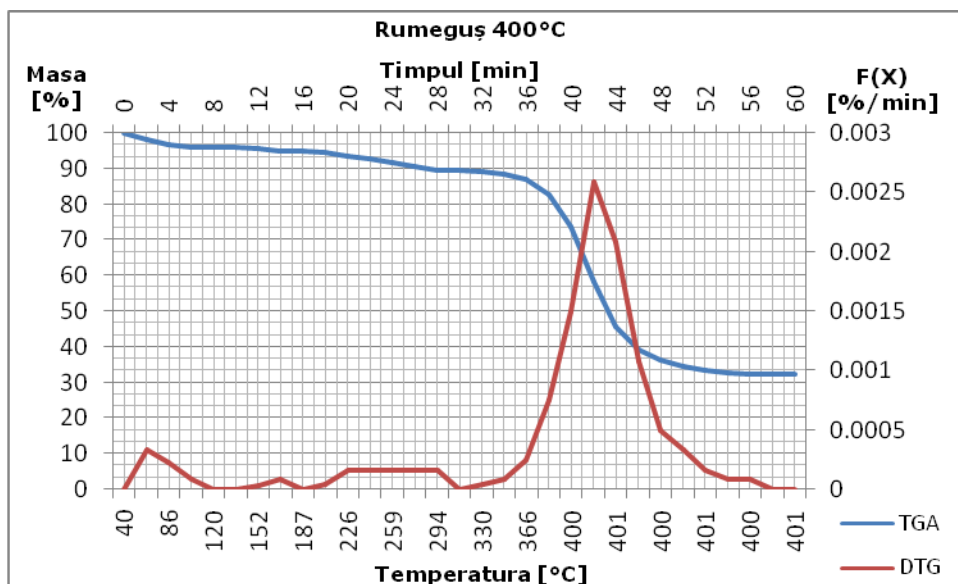


Fig.2.42 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru rumeguș la temperatura de 400°C și viteză de încălzire 10°C·min<sup>-1</sup>

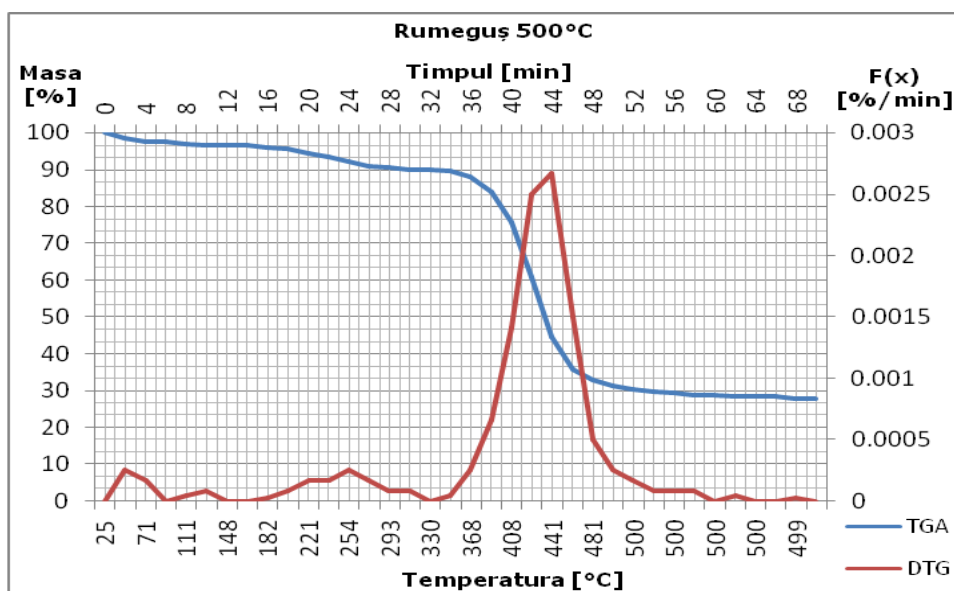


Fig.2.43 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru rumeguș la temperatura de 500°C și viteză de încălzire 10°C·min<sup>-1</sup>

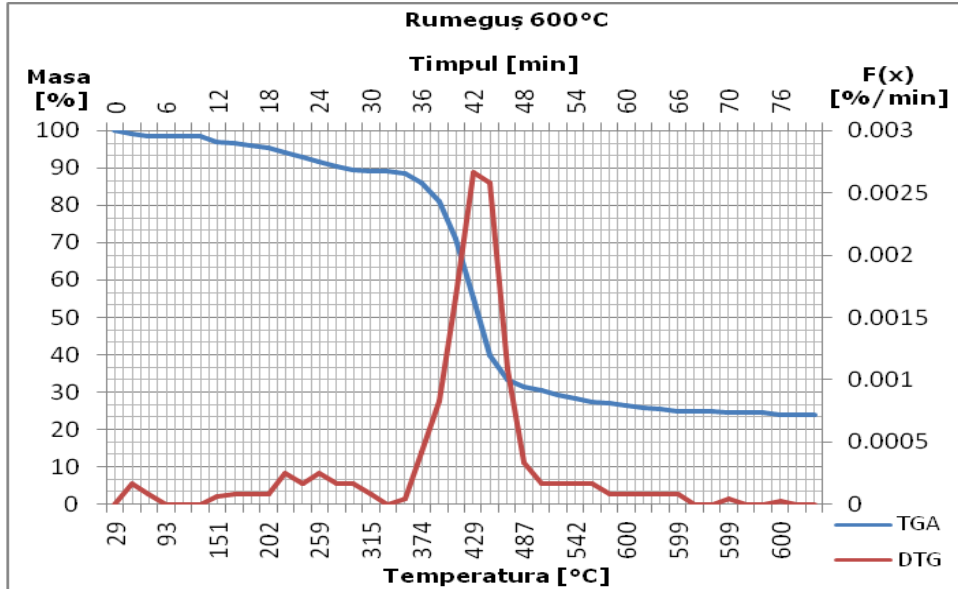


Fig.2.44 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru rumeguș la temperatura de 600°C și viteză de încălzire 10°C·min<sup>-1</sup>

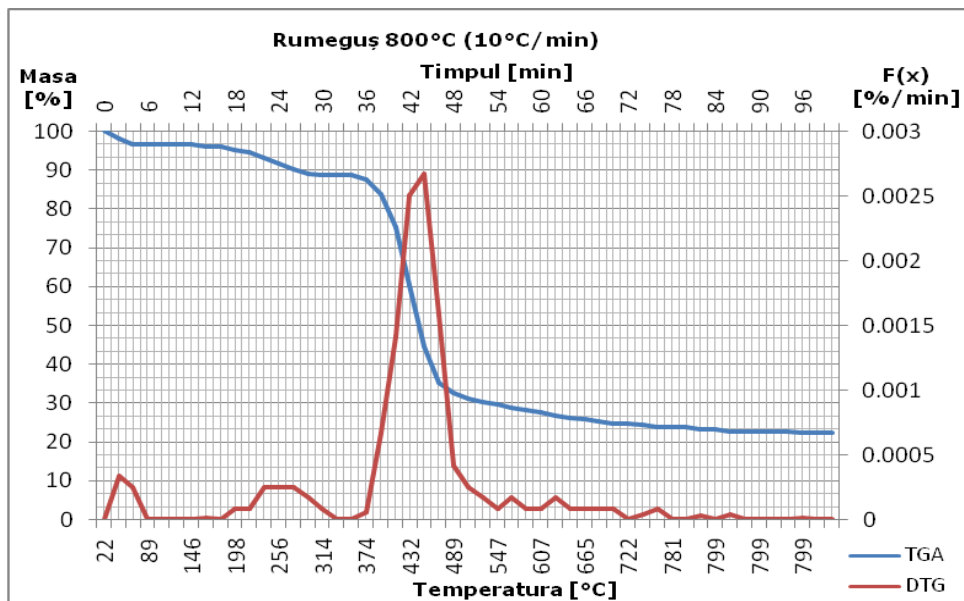


Fig.2.45 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru rumeguș la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 10°C·min<sup>-1</sup>



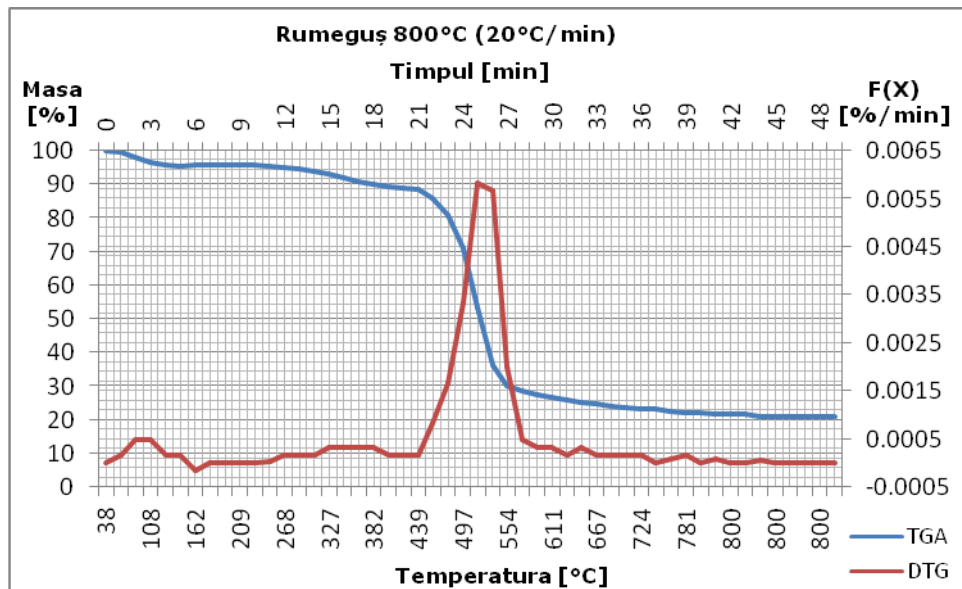


Fig.2.46 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru rumeguș la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 20°C·min<sup>-1</sup>

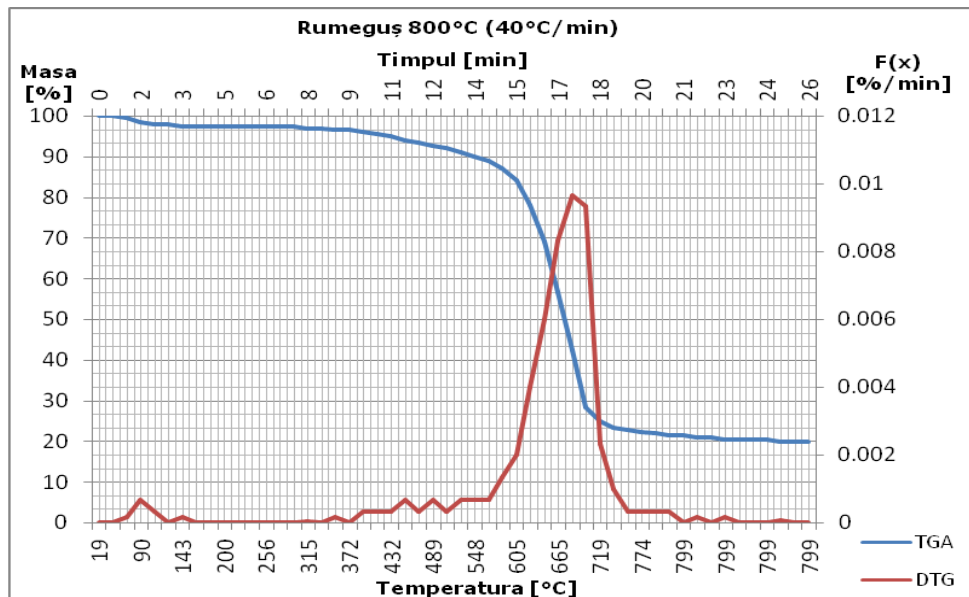


Fig.2.47 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru rumeguș la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 40°C·min<sup>-1</sup>

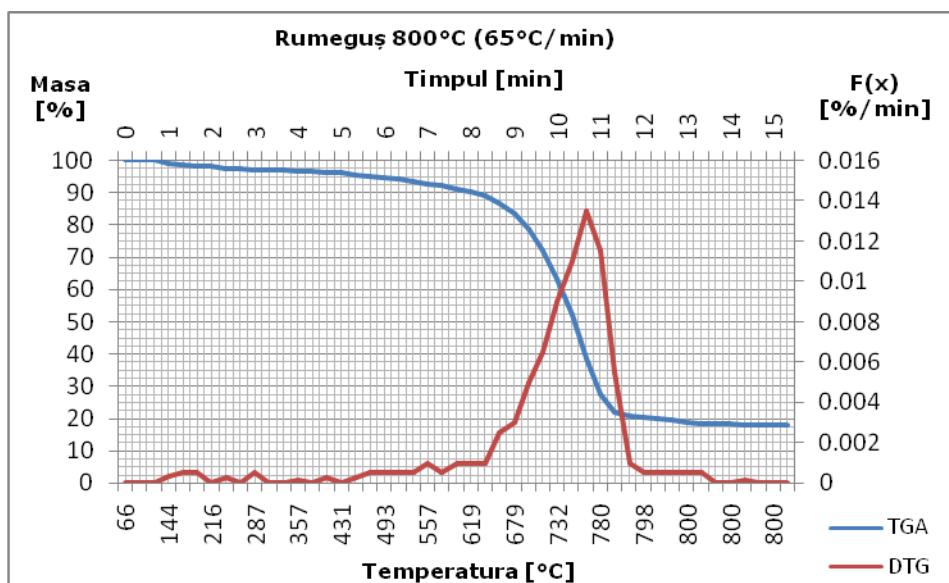


Fig.2.48 Diagramele TGA și DTG ale procesului de piroliză lentă pentru rumeguș la temperatura de 800°C și viteză de încălzire 65°C·min<sup>-1</sup>

Tabelul 2.5 Analiza termică a procesului de piroliză lentă pentru rumeguș

Exp.	Temperatura finală [°C]	Durata procesului [min]	Viteza [°C/min]	Uscare [°C]	Torefiere [°C]	Devolatilizare [°C]	Carbonizare, Gazeificare [°C]	Cărbune [%]
1	400	60	10	0-110	110-312	312-400	Nu apare	32.34
2	500	70	10	0-110	110-312	312-500	Carbonizare	27.86
3	600	80	10	0-110	110-312	312-500	500-600	23.88
4	800	85	10	0-110	110-312	312-500	500-800	22.28
5	800	45	20	0-120	120-421	421-571	571-800	21.11
6	800	25	40	0-143	143-548	548-739	739-800	19.19
7	800	17	65	0-144	144-599	599-797	797-800	17.91

Din analiza în timp a transformărilor suferite de materialele vegetale supuse pirolizei, se pot identifica principalele etape ale procesului de piroliză specific, prin care se realizează conversia biomasei în biocombustibili.

Prima pierdere de masă are loc prin eliminarea H<sub>2</sub>O din materialul brut și constituie etapa de uscare. Uscarea apare, de regulă, la temperaturi mai mici de 120°C, când viteza de încălzire a materialului este de 10-20°C·min<sup>-1</sup>, iar în cazul vitezelor de încălzire mai mari, se poate atinge o temperatură până la valori de 220°C.

În cea de-a doua etapă, continuă scăderea masei materiei de pirolizat, datorită reacțiilor specifice care au loc prin torefracție și depolimerizare, rezultând compuși precum CO, CO<sub>2</sub>, acid acetic sau componente de extracție. În cadrul experimentelor, pentru viteze de încălzire de 10°C·min<sup>-1</sup>, torefierea s-a produs în

intervalul de temperatură 110°C – 330°C, iar pentru viteze de încălzire de 20°C·min<sup>-1</sup>, reacția s-a manifestat sporadic până la temperatura de 420°C. În cazul utilizării vitezelor de încălzire mai mari, reacția poate merge până la temperaturi în jurul valorii de 600°C.

În cea de-a treia etapă a procesului de piroliză experimentat are loc devolatilizarea materiei, proces ce presupune reacții endotermice specifice, rezultând CO, CO<sub>2</sub>, gudron și alte componente organice. În această etapă se înregistrează cel mai mare procent de conversie a materiei prime, procesul se desfășoară într-un interval de timp scurt, în condiții de realizare a celei mai mari viteze de descompunere din proces.

Din experimentele efectuate, s-au observat următoarele:

- la atingerea temperaturii de 400°C nu are loc o devolatilizare completă, fiind necesară o menținere în treapta de temperatură izotermă;
- în cazul vitezelor de încălzire de 10°C·min<sup>-1</sup>, pentru toate materialele testate, descompunerea materiei volatile a avut loc la temperaturi de până la 500°C.
- în cazul vitezelor de încălzire mai mari devolatilizarea completă s-a produs în jurul valorii de 600°C, pentru o viteză de încălzire de 20°C·min<sup>-1</sup>, respectiv 700°C pentru 40°C·min<sup>-1</sup> și 800°C pentru viteze de încălzire de 65 °C·min<sup>-1</sup>.

În cea de-a patra etapă a avut loc o scădere a masei, datorită proceselor de carbonizare și gazeificare. În cazul experimentelor efectuate la viteze de încălzire de 10 °C·min<sup>-1</sup> și temperatura de 400°C, această etapă nu apare. La experimentele cu temperaturi de încălzire de 500°C, respectiv 600°C, are loc carbonizarea, iar la temperaturi de peste 700°C apare și gazeificarea, proces care va reduce procentul de cărbune obținut. La fel ca și în cazul celorlalte etape, o creștere a vitezei de încălzire, va determina atingerea unor temperaturi mai ridicate pentru declanșarea ultimei etape, respectiv peste 700°C.

Din prezentarea rezultatelor cercetării efectuată anterior rezultă că viteza de încălzire are o influență esențială asupra procesului de piroliză, după cum urmează:

- la viteze mari, timpul de transmitere a energiei către particule scade, fapt ce întârzie inițializarea etapelor de descompunere și determină implicit conversia incompletă în cazul temperaturilor scăzute;
- la temperaturi ridicate și viteze mari de încălzire, se produce evaporarea unei cantități mai scăzute de apă, ceea ce duce la reacții de gazeificare intense, rezultatul final fiind un procent mai scăzut de cărbune de piroliză și creșterea procentului de gaz obținut.

Din experimentele efectuate se poate spune că temperatura de încălzire are o influență esențială asupra procesului de piroliză, după cum urmează:

- pentru procesele desfășurate la temperaturi mai mici de 500°C și viteză mică de încălzire, descompunerea materiei volatile este aproape completă, obținându-se procente mari de cărbune;
- în cazul proceselor de piroliză desfășurate la temperaturi de peste 500°C și viteze mari de încălzire, materia primă s-a devolatilizat, însă nu s-a ajuns la etapa de gazeificare, fapt ce a condus la obținerea unei cantități însemnate de gaze condensabile, care duc la formarea unui conținut mare de bio-oil;
- în condițiile desfășurării experimentelor la temperaturi de peste 800°C și la viteză mică de încălzire, etapa de carbonizare și gazeificare a fost completă și a rezultat un procent mai ridicat de cărbune și gaze necondensabile de piroliză.

## 2.5 Estimarea producției de cărbune la diferiți parametri de proces, prin modelarea matematică a rezultatelor obținute din procesul de piroliză lentă

### 2.5.1 Metoda experimentală

Pentru a putea realiza în viitor o estimare a producției de cărbune, s-a propus o analiză cantitativă a cărbunelui pirolizat la diferite condiții de proces.

În urma celor 33 de experimente, rezultatele analizei privind procentul de cărbune obținut (prezentate în figurile 2.49 și 2.50), prelucrate utilizând modelul matematic de regresie multiplă, au stat la baza elaborării unui model pentru predicția producției de cărbune obținute prin procesele industriale de piroliză a materiilor prime de tip biomasă.

Regresia multiplă a fost utilizată pentru a determina relațiile de dependență dintre procentul de cărbune (variabilă dependentă) și temperatura finală a procesului, respectiv viteza de încălzire (considerate ca variabile independente), prin determinarea unor coeficienți ai modelului matematic de reprezentare, specifici pentru fiecare tip de materie primă (tip de biomasă) [50].

S-a pornit de la modelul matematic general pentru regresia liniară multiplă de doua variabile:

$$X = p_1 + p_2 \cdot X_t + p_3 \cdot X_r \quad (2)$$

unde:

$X$  – procentul de bio-cărbune, [% masă].

$X_t$  – temperatura finală a procesului, [°C].

$X_r$  – viteza de încălzire, [°C · min<sup>-1</sup>].

$p_1, p_2, p_3$  – parametrii estimați ai regresiei.

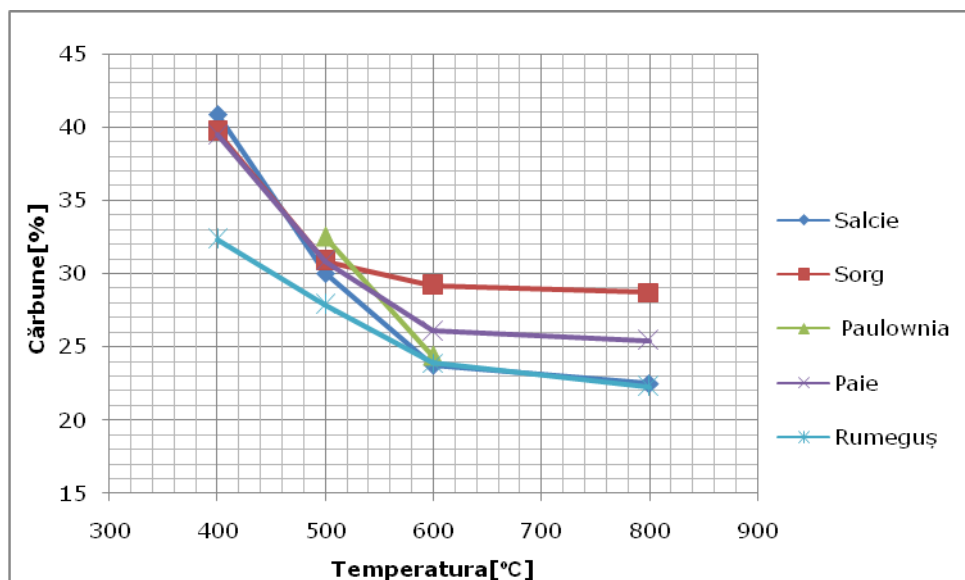


Fig.2.49 Dependenta procentului de cărbune de temperatura de piroliză

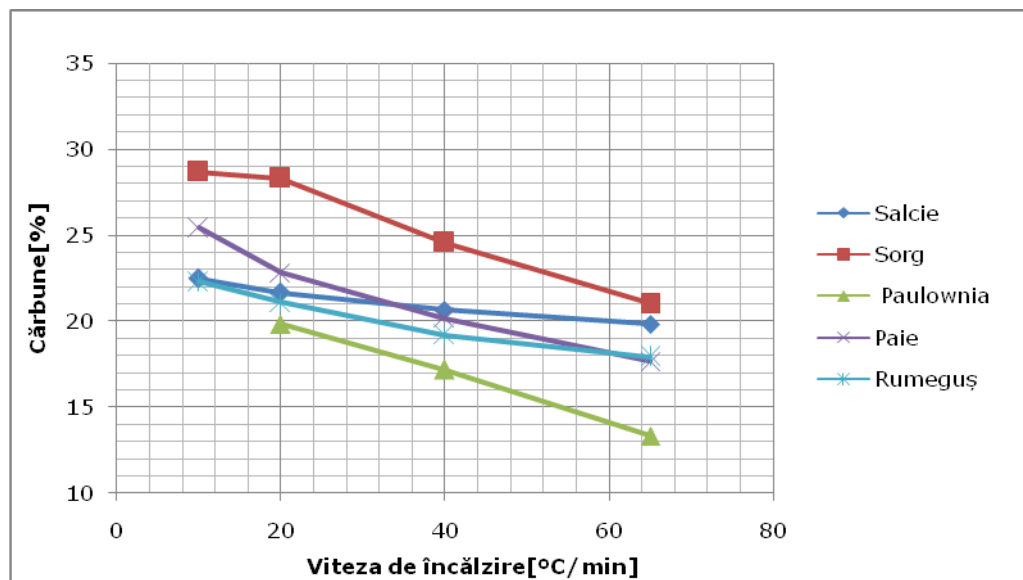


Fig.2.50 Dependența procentului de cărbune de viteza de încălzire

### 2.5.2 Rezultate și discuții

Relația de dependență s-a determinat prin modelare utilizând regresia liniară multiplă, considerând valorile procentului de cărbune obținute în partea experimentală ca variabile dependente, respectiv parametri temperatură și viteză de încălzire drept variabile independente.

Modelarea s-a realizat pentru fiecare material în parte, rezultând ecuațiile generale de estimare a procentului de cărbune rezultat.

În tabelul 2.6 se prezintă caracteristicile principale ale analizei de regresie (R multiplă, R pătrată, R pătrată ajustată, Eroarea Standard), corespunzător materialelor testate (salcie, sorg, Paulownia, paie, rumeguș) .

Tabelul 2.6 Parametrii statistici ai regresiei

	Salcie	Sorg	Paulownia	Paie	Rumeguș
R multiplă	0.9174	0.9102	0.9573	0.9217	0.9659
R pătrată	0.8416	0.8285	0.9164	0.8495	0.9330
R pătrată ajustată	0.7623	0.7427	0.8327	0.7742	0.8995
Eroarea Standard	3.6566	2.9356	2.9181	3.1530	1.5712

În tabelul 2.7 sunt prezentate rezultatele de la analiza varianței (ANOVA) pentru a determina relevanța regresiei aplicată pentru materialele analizate.

Tabelul 2.7 Parametrii statistici din analiza ANOVA

Material		df	SS	MS	F	Relevanța F
Salcie	Regresie	2.0000	284.0781	142.0390	10.6231	0.0251
	Rezidual	4.0000	53.4831	13.3708		
	Total	6.0000	337.5611			
Sorg [50]	Regresie	2.0000	166.4740	83.2370	9.6591	0.0294
	Rezidual	4.0000	34.4699	8.6175		
	Total	6.0000	200.9439			
Paulownia	Regresie	2.0000	186.5945	93.2973	10.9561	0.0836
	Rezidual	2.0000	17.0311	8.5155		
	Total	4.0000	203.6256			
Paie [50]	Regresie	2.0000	224.3767	112.1884	11.2849	0.0227
	Rezidual	4.0000	39.7659	9.9415		
	Total	6.0000	264.1426			
Rumeguș	Regresie	2.0000	137.5729	68.7864	27.8626	0.0045
	Rezidual	4.0000	9.8751	2.4688		
	Total	6.0000	147.4480			

Semnificația notațiilor folosite în tabelul 2.7 este următoarea:

df – număr grade de libertate (ANOVA)

F – raportul ANOVA

MS – media pătratelor (ANOVA)

R – coeficientul statistic de corelație

SS – suma pătratelor (ANOVA)

Acuratețea rezultatelor obținute și a interpretării este susținută argumentat prin valorile scăzute ale deviației standard și nivelului de relevanță ale regresiei utilizate în modelul nostru.

În tabelul 2.8 se prezintă rezultatele coeficienților pentru regresia multiplă.

Astfel, este prezentat pragul de semnificație al regresiei pentru cazul cărbunelui obținut și rezultatele corespunzătoare pentru parametrii modelului, termenul liber și cei doi coeficienți ai regresiei liniare, pentru fiecare caz de materie primă introdusă în sistemul de piroliză.

Comparând pragul de semnificație al parametrilor viteză de încălzire și temperatură, putem observa că temperatura folosită în procesul de piroliză are un impact semnificativ asupra producției de cărbune în comparație cu parametrul viteză de încălzire.

Tabelul 2.8 Rezultatele coeficienților pentru regresia multiplă

Material		Coeficienți	Eroarea Standard	t Stat	Valoarea P	Sub 95% Peste 95%	
Salcie	Temenul liber	52.5558	6.3575	8.2667	0.0012	34.9045	70.2072
	Temperatura	-0.0399	0.0106	-3.7777	0.0195	-0.0693	-0.0106
	Viteza de încălzire	-0.0064	0.0843	-0.0761	0.9430	-0.2406	0.2277
Sorg [50]	Temenul liber	45.1553	5.1039	8.8472	0.0009	30.9846	59.3260
	Temperatura	-0.0201	0.0085	-2.3659	0.0772	-0.0436	0.0035
	Viteza de încălzire	-0.1183	0.0677	-1.7470	0.1556	-0.3063	0.0697
Paulownia	Temenul liber	47.8851	8.7583	5.4674	0.0319	10.2011	85.5691
	Temperatura	-0.0323	0.0147	-2.1980	0.1590	-0.0956	0.0310
	Viteza de încălzire	-0.1176	0.0883	-1.3316	0.3145	-0.4976	0.2624
Paie [50]	Temenul liber	47.9579	5.4820	8.7483	0.0009	32.7375	63.1783
	Temperatura	-0.0281	0.0091	-3.0856	0.0367	-0.0534	-0.0028
	Viteza de încălzire	-0.0922	0.0727	-1.2683	0.2735	-0.2942	0.1097
Rumeguș	Temenul liber	40.3967	2.7318	14.7875	0.0001	32.8119	47.9814
	Temperatura	-0.0225	0.0045	-4.9598	0.0077	-0.0351	-0.0099
	Viteza de încălzire	-0.0670	0.0362	-1.8501	0.1380	-0.1677	0.0336

Modelul este exprimat ca: „Datele” = „Estimări” + „Reziduuri”, unde termenii "Estimări" sunt reprezentați de expresia:

$$p_1 + p_2 \cdot X_t + p_3 \cdot X_r,$$

unde:

p1 – estimarea parametrului de intersecție cu axa (regresie)

p2 – estimarea parametrului de influență a temperaturii (regresie), [1·°C<sup>-1</sup>]

p3 – estimarea parametrului de influență vitezei de încălzire (regresie), [min·°C<sup>-1</sup>].

Termenul "Reziduuri" reprezintă deviația valorilor observate la procentul de cărbune rezultat.

După determinarea parametrilor regresiei multiple, s-au obținut ecuațiile modelului pentru fiecare material. Folosind apoi ecuațiile modelului s-au determinat coeficienții din matricea care estimează valorile de cărbune la diverse temperaturi și viteze de încălzire, pentru fiecare material studiat.

**Reprezentarea grafică a modelului pentru salcia energetică**

Modelul matematic obținut pentru salcia energetică este exprimat de relația:

$$X = 52.5558 + (-0.0399) \cdot X_t + (-0.0064) \cdot X_v$$

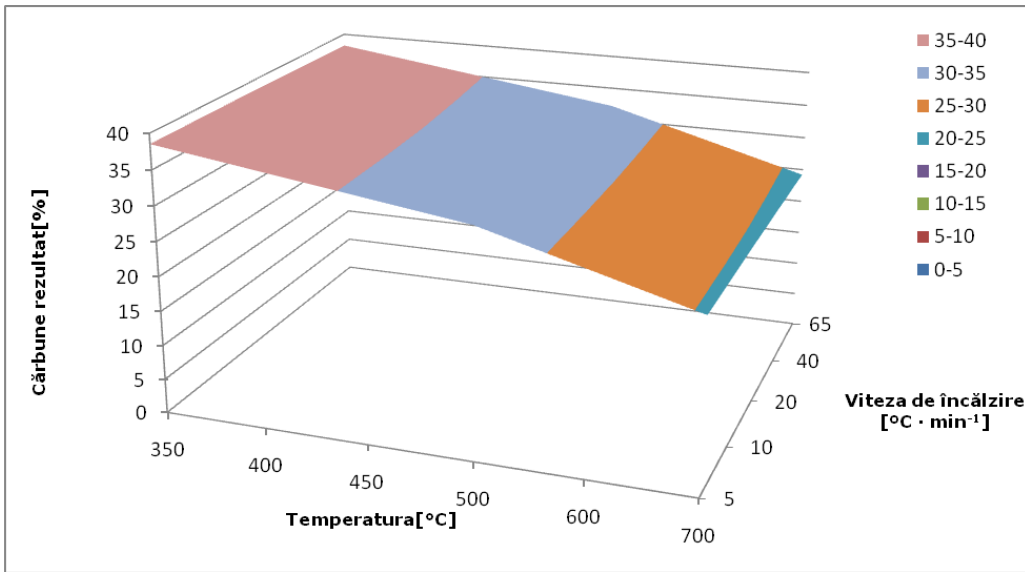


Fig.2.51.a Reprezentarea 3D a modelului matematic pentru estimarea cărbunelui rezultat din piroliză la salcie

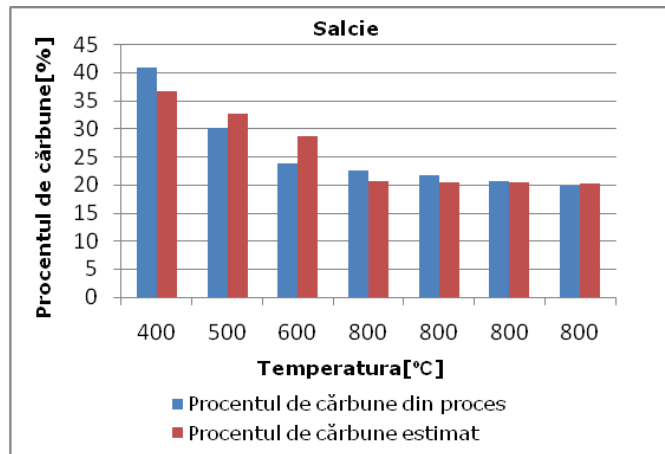


Fig.2.51.b Graficul de ajustare al modelului pentru procentul de cărbune la salcie



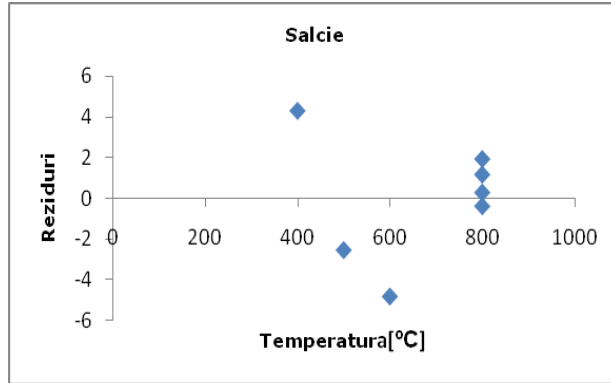


Fig.2.51.c Reziduurile modelului pentru factorul de temperatură la salcie

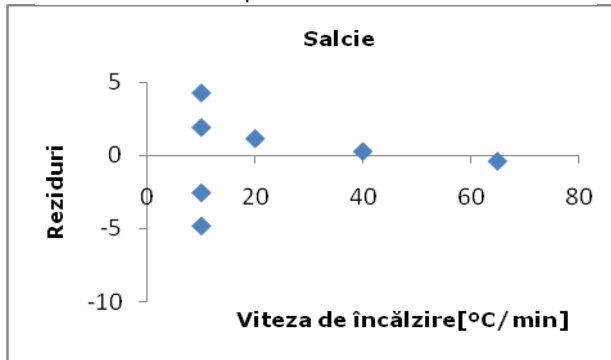


Fig.2.51.d Reziduurile modelului pentru factorul viteză de încălzire la salcie

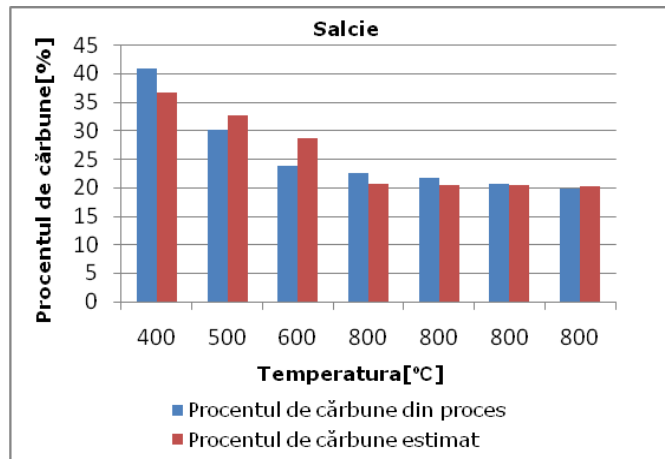


Fig.2.51.e Percentilele modelului pentru cărbunele rezultat din piroliză la salcie

### Reprezentarea grafică a modelului pentru sorg

Modelul matematic obținut pentru sorg este exprimat de relația:

$$X = 45.1553 + (-0.02001) \cdot X_t + (-0.1183) \cdot X_v$$

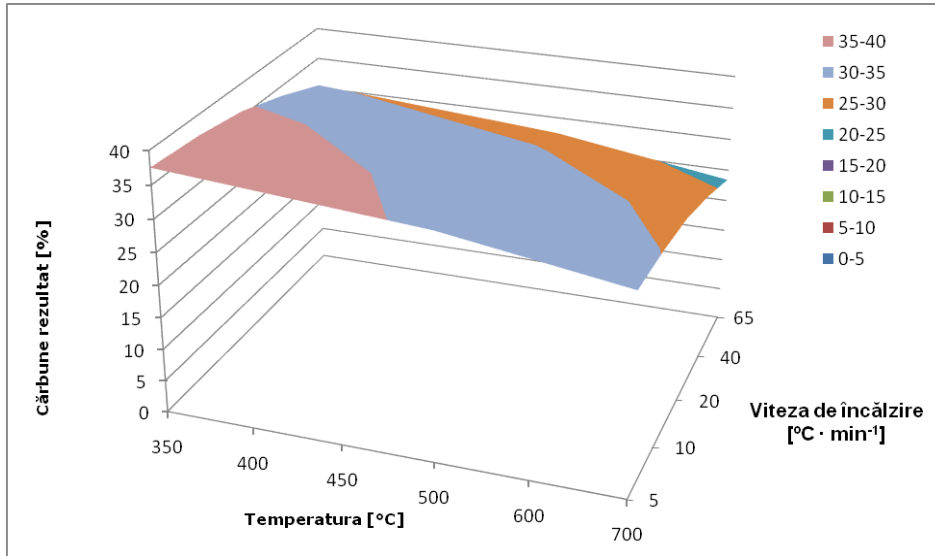


Fig.2.52.a Reprezentarea 3D a modelului matematic pentru estimarea cărbunelui rezultat din piroliză la sorg [50]

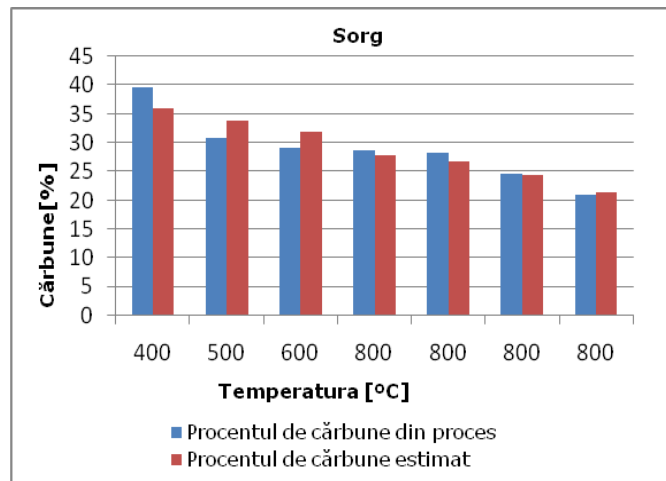


Fig.2.52.b Graficul de ajustare al modelului pentru procentul de cărbune la sorg

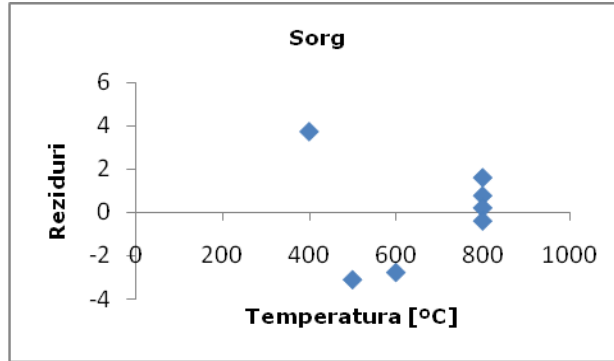


Fig.2.52.c Reziduurile modelului pentru factorul de temperatură la sorg

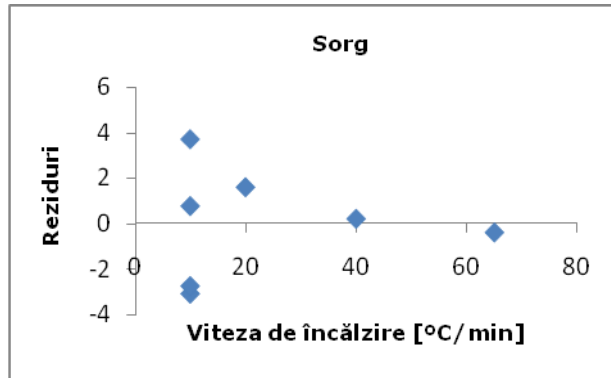


Fig.2.52.d Reziduurile modelului pentru factorul viteză de încălzire la sorg

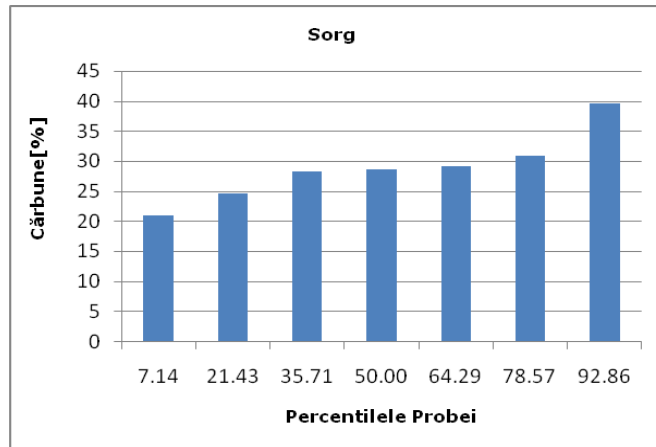


Fig.2.52.e Percentilele modelului pentru cărbunele rezultat din piroliză la sorg

### Reprezentarea grafică a modelului pentru Paulownia

Modelul matematic obținut pentru Paulownia este exprimat de relația:

$$X = 47.8851 + (-0.0323) \cdot X_t + (-0.1176) \cdot X_v$$

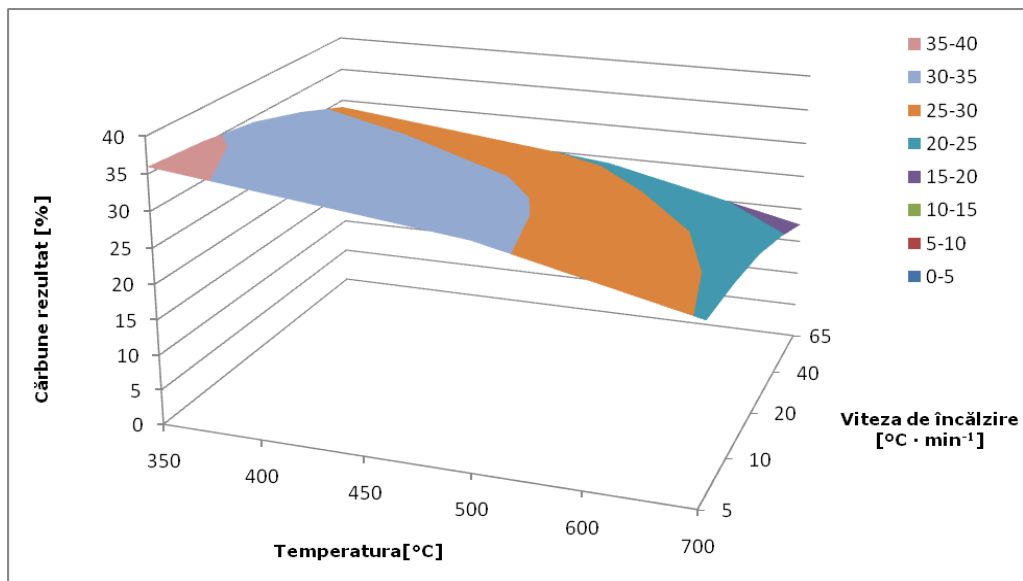


Fig.2.53.a Reprezentarea 3D a modelului matematic pentru estimarea cărbunelui rezultat din piroliză la Paulownia

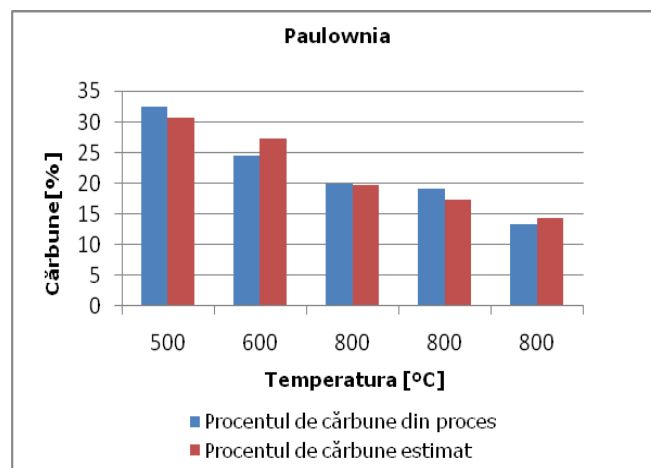


Fig.2.53.b Graficul de ajustare al modelului pentru procentul de cărbune la Paulownia

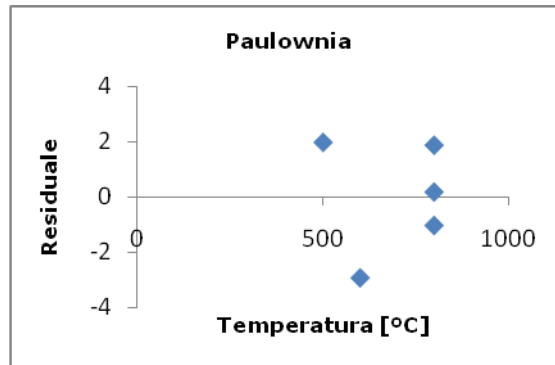


Fig.2.53.c Reziduurile modelului pentru factorul de temperatură la Paulownia

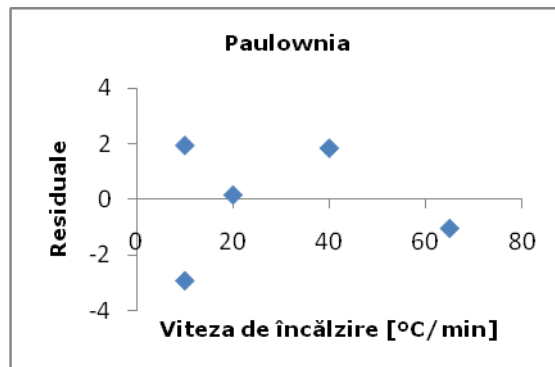


Fig.2.53.d Reziduurile modelului pentru factorul viteză de încălzire la Paulownia

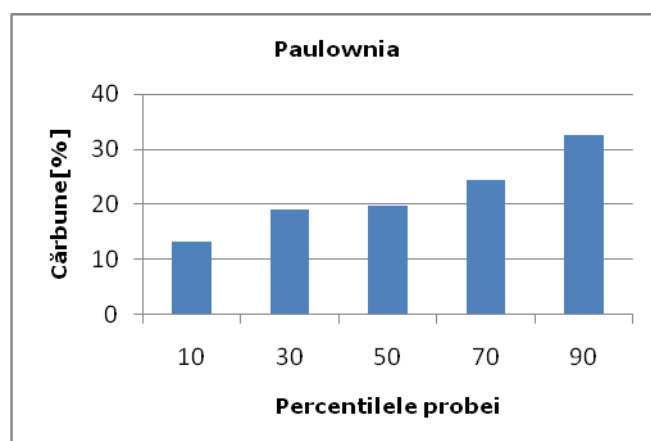


Fig.2.53.e Percentilele modelului pentru cărbunele rezultat din piroliză la Paulownia

**Reprezentarea grafică a modelului pentru rumeguș**

Modelul matematic obținut pentru rumeguș este exprimat de relația:

$$X = 40.3967 + (-0.0225) \cdot X_t + (-0.0671) \cdot X_v$$

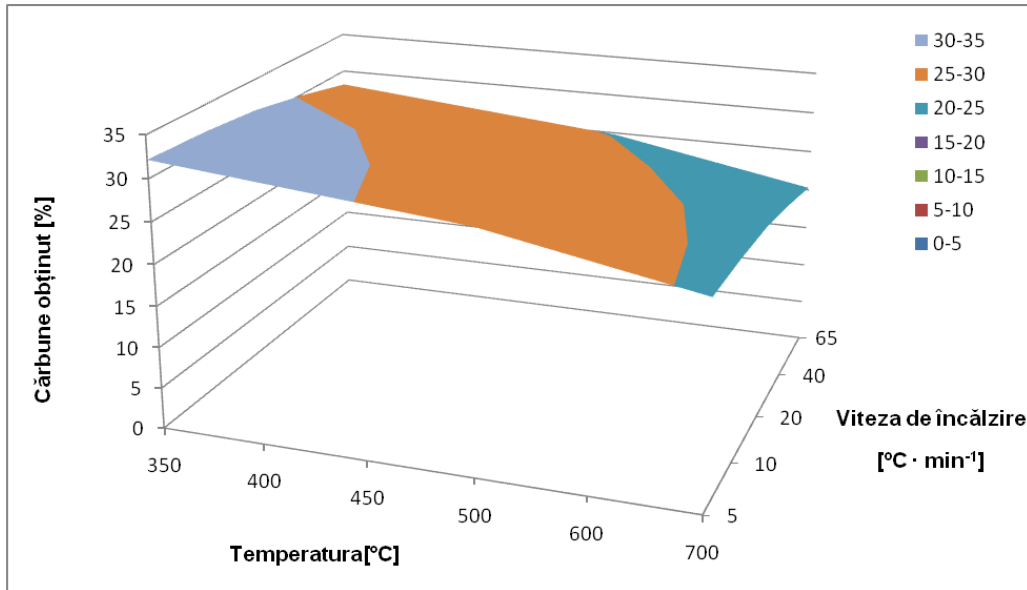


Fig.2.54.a Reprezentarea 3D a modelului matematic pentru estimarea cărbunelui rezultat din piroliză la rumeguș

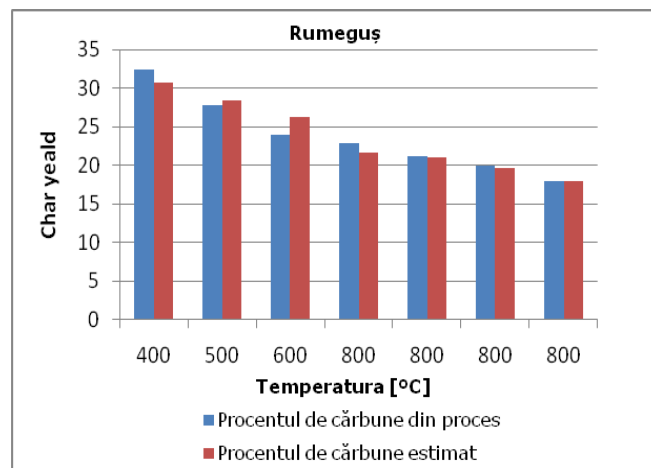


Fig.2.54.b Graficul de ajustare al modelului pentru procentul de cărbune la rumeguș

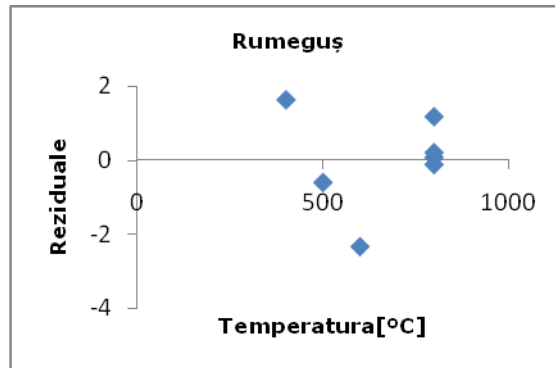


Fig.2.54.c Reziduurile modelului pentru factorul de temperatură la rumeș

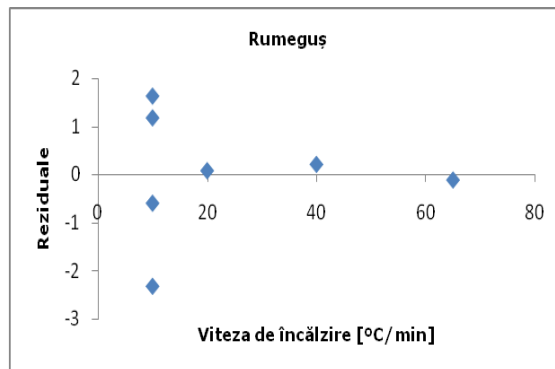


Fig.2.54.d Reziduurile modelului pentru factorul viteză de încălzire la rumeș

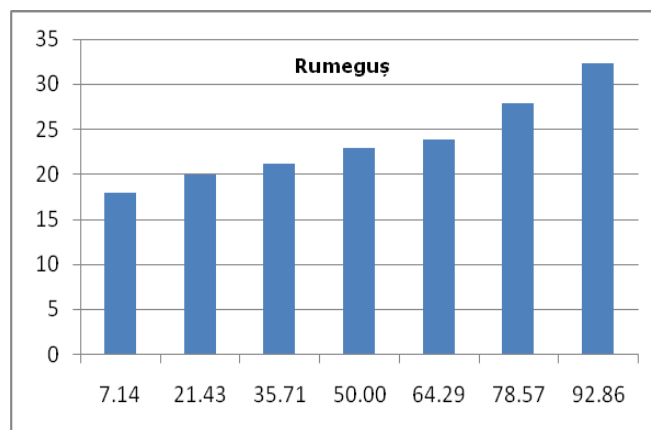


Fig.2.54.e Percentilele modelului pentru cărbunele rezultat din piroliză la rumeș

### Reprezentarea grafică a modelului pentru paie

Modelul matematic obținut pentru paie este exprimat de relația:

$$X = 47.9579 + (-0.02811) \cdot X_1 + (-0.0922) \cdot X_2$$

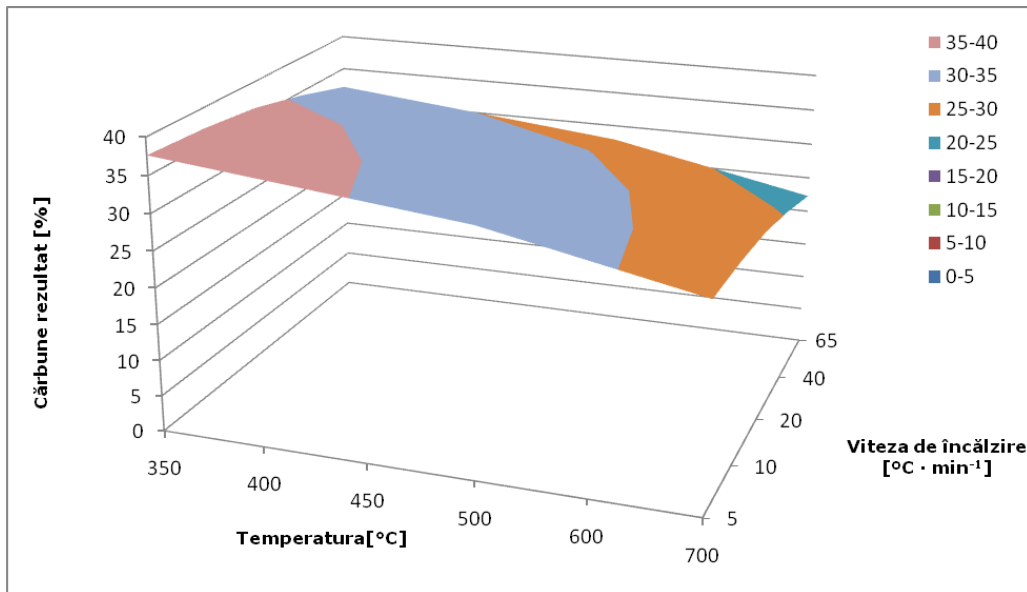


Fig.2.55.a Reprezentarea 3D a modelului matematic pentru estimarea cărbunelui rezultat din piroliză la paie [50]

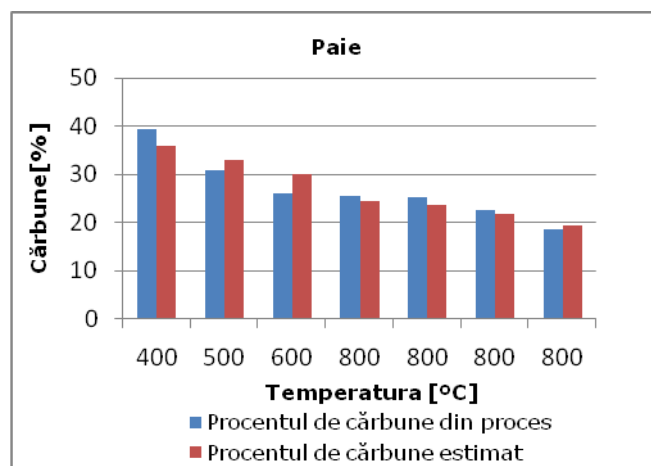


Fig.2.55.b Graficul de ajustare al modelului pentru procentul de cărbune la paie



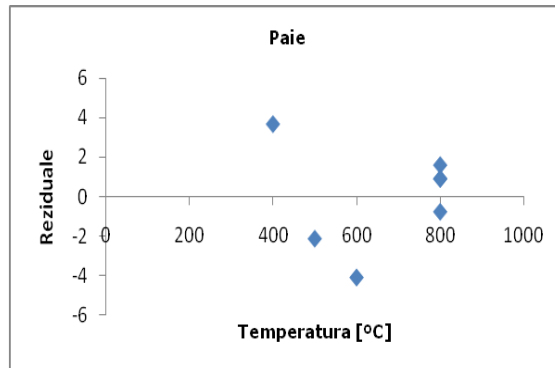


Fig.2.55.c Reziduurile modelului pentru factorul de temperatură la paie

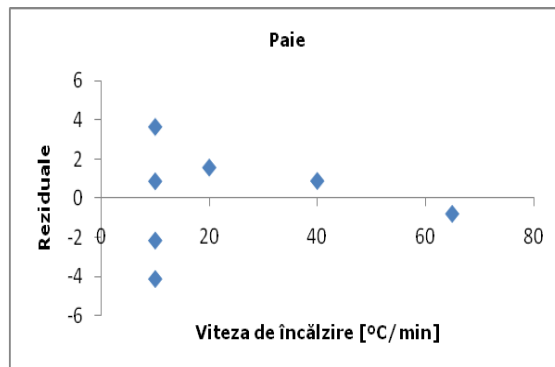


Fig.2.55.d Reziduurile modelului pentru factorul viteză de încălzire la paie

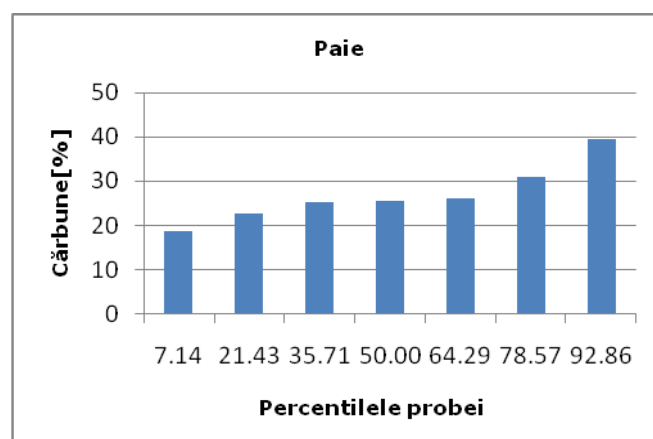


Fig.2.55.e Percentilele modelului pentru cărbunele rezultat din piroliză la paie

Cu ajutorul modelelor matematice obținute, este posibilă estimarea relativă a producției de cărbune pentru fiecare material utilizat, în funcție de temperatura de proces sau viteza de încălzire din proces, ceea ce conduce la optimizarea proceselor industriale de piroliză în reactoarele cu pat fix prin prestabilirea corespunzătoare a temperaturii de lucru sau a vitezei de încălzire [50].

Pentru a observa similitudinile existente în cazul celor cinci tipuri de biomasă: salcie, sorg, Paulownia, paie și rumeguș a fost studiată corelația dintre rezultatele experimentale obținute în condiții similare, utilizând coeficientul de corelație a lui Pearson.

În experimentele cu viteză de încălzire constantă și temperaturi finale diferite, corelația dintre materiale este cuprinsă între 92,81% și 98,46%.

Pentru cazul experimentelor desfășurate în condiții de viteze de încălzire diferite, dar la aceeași temperatură finală de proces, corelația dintre materiale este cuprinsă între 93,77% și 99,12%.

Analizând corelația globală s-a constatat că, între experimente, corelația dintre materiale este cuprinsă între 92,8% și 98,42%, de aici putându-se concluziona că sunt induse fenomene similare în timpul procesului de piroliză pentru toate cele 5 tipuri de biomasă testate.

## 2.6 Concluzii parțiale

Pentru a se studia comportamentul a cinci tipuri de biomasă în timpul procesului industrial de piroliză, cercetarea a presupus realizarea unei serii de 33 de experimente.

Conținutul de cărbune, ulei-bio sau singaz obținut prin piroliza biomasei este dependent de reacțiile primare și secundare care apar în timpul procesului de piroliză.

Randamentul procesului industrial de piroliză poate fi îmbunătățit, printr-o bună cunoaștere a efectului generat de parametrii de proces, care să conducă la optimizarea sistemului prin reducerea reacțiilor secundare din piroliză.

Considerând ca factori principali de influență a procesului temperatura finală și viteza de încălzire, pentru cazul fiecărui tip de material aparținând grupei biomasă s-a determinat un model matematic de dependență a randamentului în cărbune utilizând regresia multiplă (procentul de cărbune rezultat din proces a fost considerat, de fiecare dată ca variabilă dependentă).

Modelul matematic rezultat din analiza experimentală și prelucrarea și testarea statistică a rezultatelor obținute permite estimarea procentului de cărbune produs în condiții prestabilite, facilitând astfel optimizarea proceselor industriale de piroliză a materiilor prime de tip biomasă prin utilizarea unor temperaturi și viteze de încălzire, ideale pentru a maximiza, atât volumul, cât și randamentul și eficiența procesului, contribuind simultan la scăderea consumului de energie și scurtarea duratei procesului.

Comparând valorile obținute din experimentele efectuate, se poate observa o influență similară a parametrilor (factorilor) procesului de piroliză asupra producției de cărbune, pentru toate tipurile de materialele testate în prezentul experiment.

Tot din experimentele realizate, s-a observat, de fiecare dată, o influență mai mare a temperaturii decât a vitezei de încălzire asupra procentului de cărbune obținut (randamentul). (Dacă se consideră o exprimare normalizată, pe gradient, a variabilelor independente, atunci randamentul în cărbune scade cu creșterea temperaturii și creșterea vitezei de încălzire, scăderea fiind mai mare, în cazul

variației vitezei de încălzire în raport cu variația temperaturii de proces (în unele cazuri, aproximativ de 5 ori!). În realitate, exprimarea obișnuită face să se considere mai mare influența temperaturii, adică invers decât în cazul exprimării normalizate.)

Valorile maxime constatate în experimentele realizate, sunt de 40,88% pentru salcie, 39,67 % pentru sorg, 32,5 % pentru Paulownia, 39,45 % pentru paie și 32,43 % pentru rumeguș.

Rezultatele obținute au valori apropiate cu cele obținute în literatura de specialitate pentru alte tipuri de biomasă. În lucrarea publicată de Yan Q. et al., cărbunele rezultat din procesul de piroliză a pinului, la temperatura de 450°C, a înregistrat valoarea de 35,5 % [108]. O valoare mai mare a procentul de cărbune , de 45 %, fost obținută la piroliza bambusului, unde procesul de piroliză a avut loc la o temperatură de 400°C [61].

## **3. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND CINETICA PROCESULUI DE PIROLIZĂ A BIOMASEI**

### **3.1 Introducere**

Performanța energetică a unei instalații de piroliză, depinde foarte mult de parametrii de proces pentru care este proiectată și de materialele care sunt utilizate în proces. Proiectantul trebuie să ia în considerare toți factorii de natură fizică și chimică, care pot influența sau eficientiza conversia materiei prime, cu timp de operare cât mai scurt și cu o cantitate minimă de energie.

Obiectivele prezentului capitol de cercetare se axează pe analiza descompunerii particulelor solide de biomasă prin studiul cineticii procesului de piroliză.

Determinările se vor efectua utilizând termogravimetria ca metodă de analiză cinetică a procesului de piroliză. Studiul cinetic de descompunere al biomasei prezentat în acest capitol, are ca și scop punerea în evidență mecanismul de activare a reacțiilor de descompunere a biomasei, ce au loc în procesul de piroliză. Parametrii cinetici sunt studiați pe diferite fracțiuni de conversie, fiind stabilite unele relații de interdependență între intervale de temperatură și viteze diferite de încălzire.

Pentru optimizarea procesului de piroliză, este importantă determinarea factorilor de descompunere termică prin calcularea principalilor parametrii de cinetică: Energia de activare și viteza de reacție.

Rezultatele obținute, vor fi prelucrate prin intermediul unor modele cunoscute de analiză cinetică, pentru a estima numeric energia de activare și factorul pre-exponențial la diferite trepte de conversie, sau pentru a estima valorile globale pentru întregul proces de piroliză.

### **3.2 Metodologia de determinare a parametrilor cinetici**

#### **3.2.1 Determinări experimentale**

În cadrul experimentelor s-au utilizat 2 tipuri de probe de biomasă: Sorg (sorg dulce) și Paulownia, descrise la capitolul 2 din prezenta lucrare. Înainte de utilizarea lor în proces, materialele au fost uscate într-o etuvă timp de 24 de ore, la o temperatură de 105°C. Probele uscate au fost măcinate prin intermediul unei mori cu cuțite Grandomix, prezentată în capitolul doi (figura 2.1.3), obținându-se particule cu diametru mai mic de 250 μm.

În cadrul prezentului studiu, s-au efectuat 8 experimente de analiză termică, câte 4 pentru fiecare material utilizat, din care s-au extras datele pentru determinarea parametrilor cinetici.

Experimentele s-au realizat cu ajutorul unui termoanalizor de înaltă precizie modelul Libra TG 209, prezentat în figura 2.2.1

Datele au fost înregistrate la intervale prestabilite de timp în cadrul fiecărui experiment, iar pierderea de masă a fost interpretată utilizând programul de analiză termică Proteus 6.1, ca interfață a echipamentului de termoanaliză.

În fiecare experiment, s-au utilizat 5-10 mg de material, care au fost introduse în creuzetele de aluminiu ale termoanalizorului și au fost supuse unui tratament termic de la 25°C la 800°C, cu înregistrare continuă a temperaturii și a probei de masă din proces.

Cele 4 experimente efectuate pentru fiecare material, s-au realizat la viteze de încălzire de 2,5°C·min<sup>-1</sup>, 5°C·min<sup>-1</sup>, 7,5°C·min<sup>-1</sup> și 10°C·min<sup>-1</sup>.

Toate cele 8 experimente s-au desfășurat în condiții de mediu atmosferic inert, iar în timpul fiecărui proces a fost menținut un debit constant de 40 ml·min<sup>-1</sup> gaz N<sub>2</sub>.

Pentru aplicarea metodei izoconversionale de calcul cinetic în cazul biomasei solide, sunt necesare curbe și rezultate ale proceselor de piroliză efectuate la diferite viteze de încălzire, în cadrul cărora să fie identificate aceleași valori ale conversiei.

Metodologia experimentală prezentată în fig. 3.1, s-a bazat pe analiza termică în condiții specifice procesului de piroliză lentă, pentru a obține datele necesare modelării cinetice izoconversionale a biomasei solide.

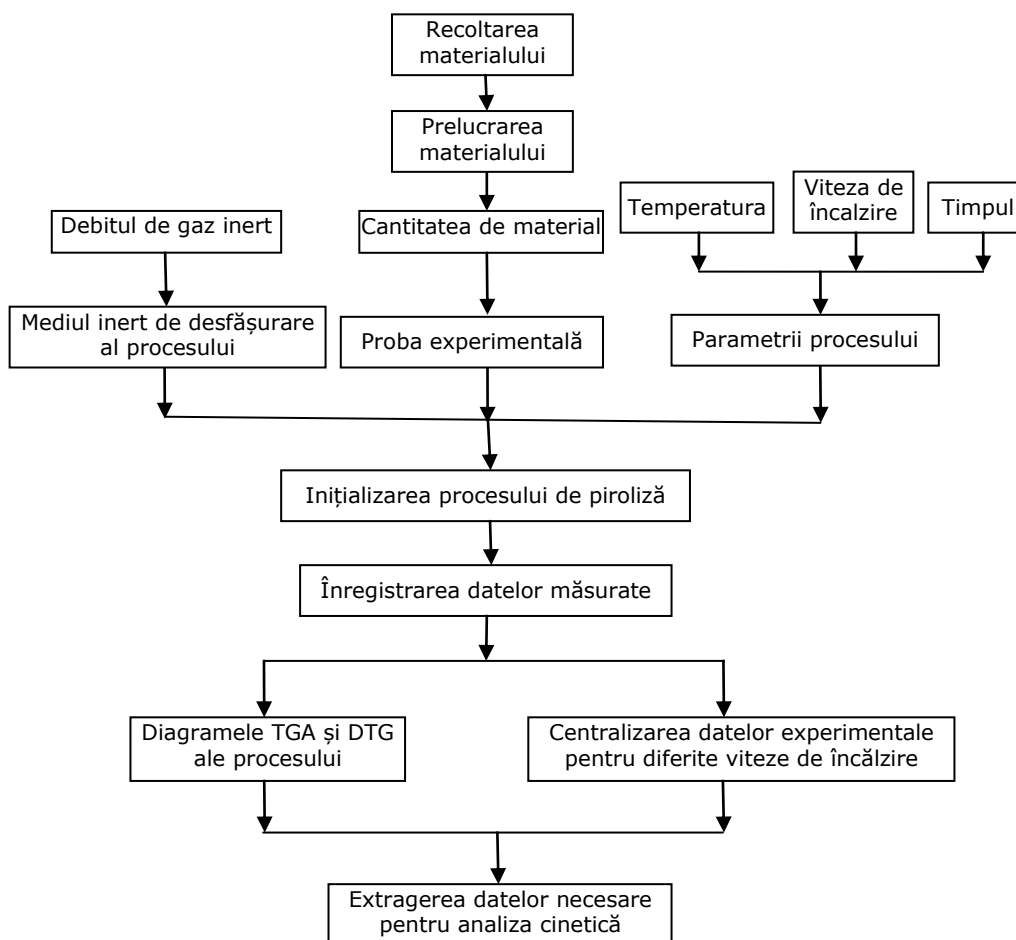


Fig.3.1 Schema modelului de cercetare experimentală pentru determinarea parametrilor de calcul cinetic



Fig.3.2 Standul experimental pentru analiza termică a parametrilor de calcul cinetic

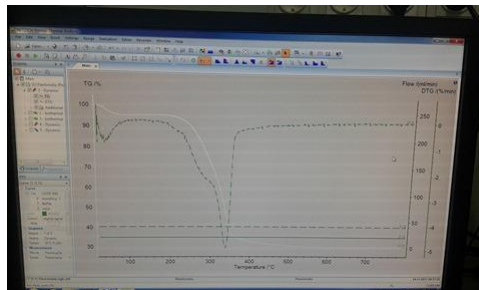


Fig.3.3 Program de analiză termică Proteus

### 3.2.2 Noțiuni teoretice aplicate în determinarea parametrilor cinetici

Cinetica este ramura din chimia fizică, care studiază evoluția în timp a unei reacții din anumite condiții experimentale și mecanismul de producere al reacției în funcție de anumiți factori [123].

În cadrul prezentului studiu sunt cercetate reacțiile de transformare ale biomasei în timpul procesului de piroliză, unde principalul factor de influență îl reprezintă viteza de reacție, influențată direct de temperatură.

Viteza de reacție poate fi exprimată ca și cantitatea de materie sau substanță, care suferă o transformare într-un anumit interval de timp, pe unitatea de volum [113]. În general, pentru un proces chimic, viteza medie se definește prin raportul:

$$V = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} \quad (1)$$

unde:

c – concentrația molară a reactantului sau produsului de reacție, mol·L<sup>-1</sup>;  
t – timpul la momentul concentrației.

Conform teoriei cinetico-moleculare, materia are în alcătuire componente cu energii diferite, care se află într-o continuă mișcare. Pornind de la această premisă, putem presupune că o reacție chimică este determinată prin ruperea unor legături între reactanți (proces endoterm) și formarea de noi legături, în produși de reacție (proces exoterm), în urma ciocnirii dintre particulele cu o anumită energie.

Energia de activare, este cantitatea de energie cinetică minimă din particulele de reactanți, necesară pentru producerea unei reacții chimice [121].

În cazul procesului de piroliză, o mare parte a reacțiilor au loc sub influența temperaturii. Creșterea temperaturii determină creșterea vitezei pentru reacțiile chimice, care generează o energie cinetică mai mare și număr crescut al ciocnirilor în unitatea de timp. În momentul ciocnirii dintre particule, se formează o asociație nouă moleculară numită complex activat. Acest sistem are o energie maximă, este instabil și se redistribuie în produși de reacție, sau în particule inițiale [113].

Pentru ca reacțiile chimice să fie inițializate, este necesară îndeplinirea condiției energetice, dar și îndeplinirea unei condiții geometrice printr-o orientare favorabilă a moleculelor.

Modelele de calcul cinetic din prezentul studiu, au fost dezvoltate plecând de la premiza de descompunere a biomasei, ca reacție de ordinul I, cu o viteză de transformare, exprimată în ecuația 2:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

Conversia ( $\alpha$ ) este fracțiunea de materie descompusă și este exprimată de relația :

$$\alpha = \frac{m_i - m_a}{m_i - m_f} \quad (3)$$

unde:

$f(\alpha)$  - modelul de reacției;

$t$  - timpul, [s];

$k(T)$  - este constanta vitezei de reacție;

$m_i$  - masa inițială, [g];

$m_a$  - masa la un moment dat, citită din TGA, [g];

$m_f$  - masa rămasă după piroliză, [g].

Arrhenius a demonstrat că pentru cele mai multe reacții există o dependență între viteza de reacție și temperatura din proces, redată prin ecuația:

$$K = A \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (4)$$

unde:

$A$  - factorul pre-exponențial (informații despre frecvența ciocnirilor), [ $\text{min}^{-1}$ ];

$E_a$  - energia de activare, [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ];

$R$  - constanta de gaz Universal, [ $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ];

$T$  - temperatura, [K];

$t$  - timpul, [s].

Din relațiile 2 și 4 este determinată relația fundamentală a modelelor matematice de calcul pentru parametrii cinetici, pe baza rezultatelor obținute din TGA.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] f(\alpha) \quad (5)$$

În literatura de specialitate, funcția  $f(\alpha)$  este exprimată prin următoarea expresie:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

unde  $n$  este numărul de ordin al reacției.

Înlocuind expresia 6 în ecuația 5, viteza de reacție va avea următoarea relație:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \cdot (1-\alpha)^n \quad (7)$$

Pentru experimentele desfășurate în condiții de proces fără izoterme, cu viteza de încălzire exprimată ca  $\beta = \frac{dT}{dt}$ , ecuația va devenii:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \cdot (1-\alpha)^n \quad (8)$$

### 3.2.3 Modele de calcul cinetic

Pornind de la premisele teoretice de cinetică ale biomasei solide, au fost identificate iar apoi extrase, datele experimentale rezultate din analiza termogravimetrică, necesare pentru elaborarea unor metode de calcul a parametrilor cinetici, după modelele prezentate în figura 3.4 și figura 3.5

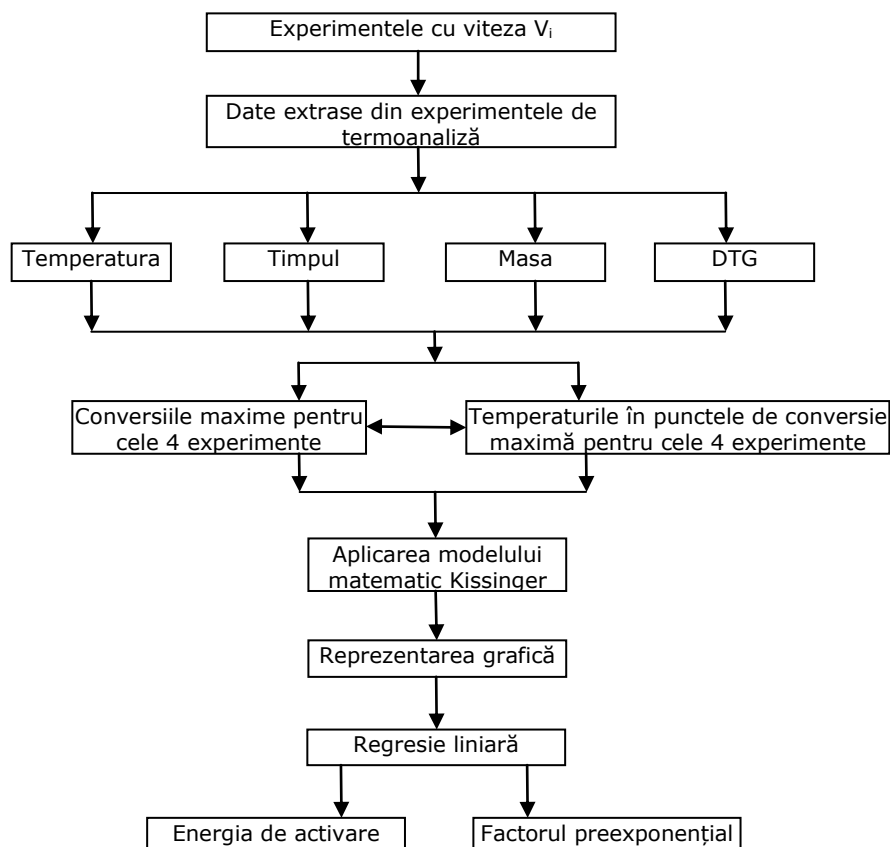


Fig.3.4 Calculul cinetic pe baza modelului Kissinger



În literatura de specialitate există mai multe metode de calcul a parametrilor cinetici, modelul lui Kissinger (fig. 3.4) însă propune o metodă care nu necesită informații cu privire la mecanismul reacției pentru a calcula energia de activare sau factorul pre-exponențial. Kissinger a dezvoltat un model pentru experimentele neizoterme, în care se obține o valoare globală pentru întreg procesul, plecând de la premisa că în timpul procesului are loc o singură reacție de conversie.

Kissinger a demonstrat că în cadrul experimentelor cu viteze de încălzire diferite că, pentru același grad de conversie  $\alpha$ , energia de activare este în dependență directă cu viteza de încălzire și temperatura prin următoarea relație:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) \cdot \left[-\frac{E}{RT_m}\right] \quad (9)$$

unde  $T_m$ , este temperatura care corespunde vitezei maxime de descompunere.

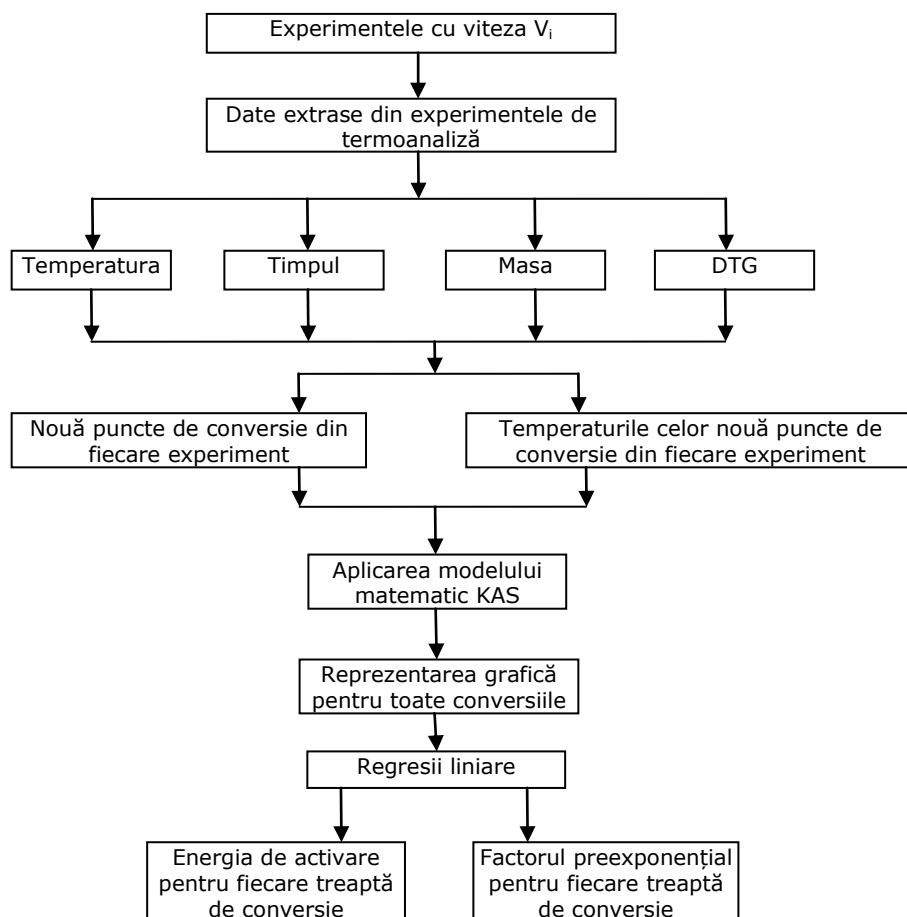


Fig.3.5 Calculul cinetic pe baza modelului KAS

Pornind de la modelul lui Kissinger, metoda de calcul cinetic KAS (fig. 3.5) a dezvoltat un model de calcul al energiei de activare pentru fiecare grad de conversie, pentru a evalua parametrii cinetici pe parcursul întregului proces. Metoda este exprimată de următoarea relație de calcul:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{ci}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha R}{E_\alpha g(\alpha)}\right) \cdot \left[-\frac{E_\alpha}{RT_{ci}}\right] \quad (10)$$

unde  $g(\alpha)$  este constantă pentru o anumită valoare a conversiei. Indicii  $\alpha$  și  $i$ , exprimă valorile date ale conversiei și ale vitezelor de încălzire.

### 3.3 Rezultate și discuții

#### 3.3.1 Rezultatele de analiza termică

Rezultatele analizei termice pentru Paulownia și Sorg, sunt reprezentate grafic prin intermediul diagramelor TGA și DTG, din figurile 1,2,3,4,5,6,7,8, reprezentând experimentele realizate la patru viteze de încălzire diferite pentru fiecare material.

După cum se poate observa, valorile maxime ale vitezei de descompunere, cresc odată cu viteza de încălzire, iar punctul maxim apare la temperaturi mai înalte.

Pentru Paulownia vitezele maxime de descompunere în piroliză ( $2,59\% \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $4,86\% \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $6,57\% \cdot \text{min}^{-1}$  și  $8,92\% \cdot \text{min}^{-1}$ ) au fost atinse la temperaturile de  $325,1^\circ\text{C}$ ,  $337,6^\circ\text{C}$ ,  $342,4^\circ\text{C}$ , respectiv  $348,2^\circ\text{C}$ .

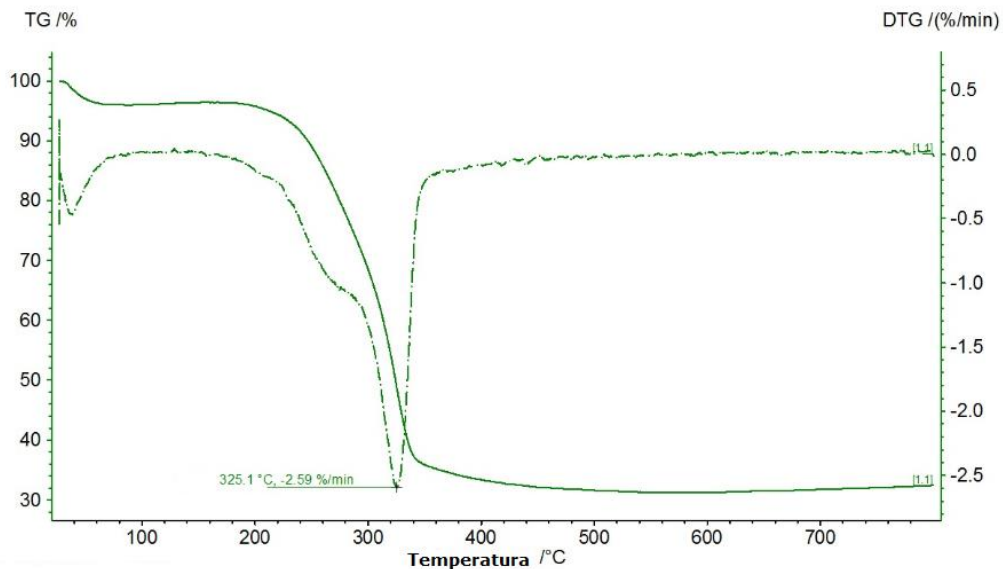


Fig.3.6 Diagrama TGA-DTG a experimentului de analiză termică pentru Paulownia la viteza de  $2,5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

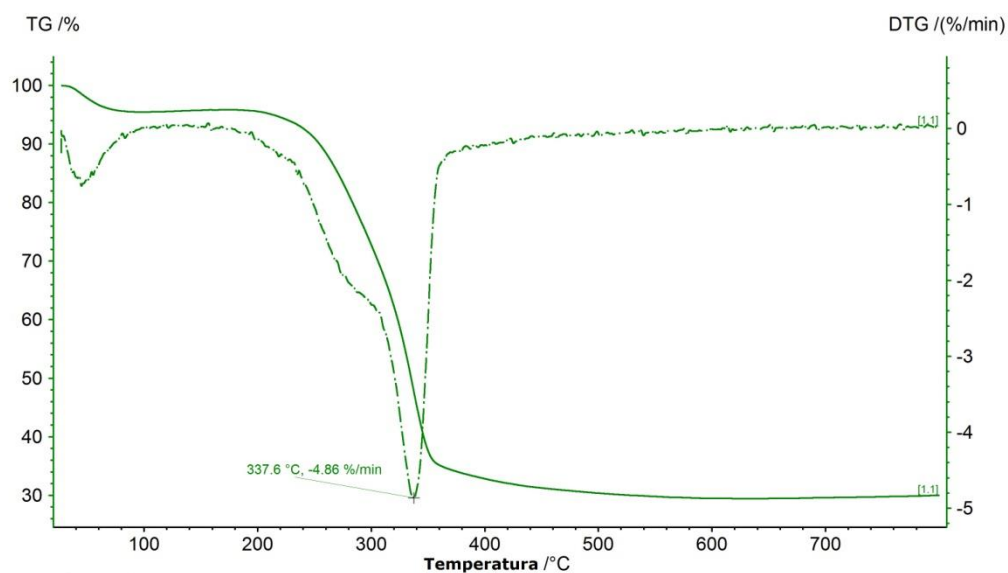


Fig.3.7 Diagrama TGA-DTG a experimentului de analiză termică pentru Paulownia la viteza de 5°C·min<sup>-1</sup>

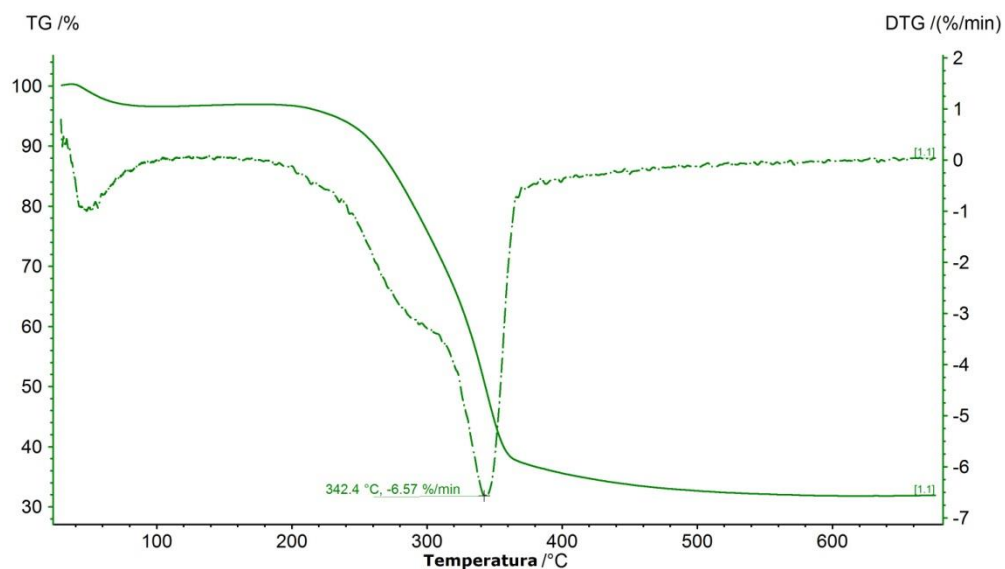


Fig.3.8 Diagrama TGA-DTG a experimentului de analiză termică pentru Paulownia la viteza de 7,5°C·min<sup>-1</sup>

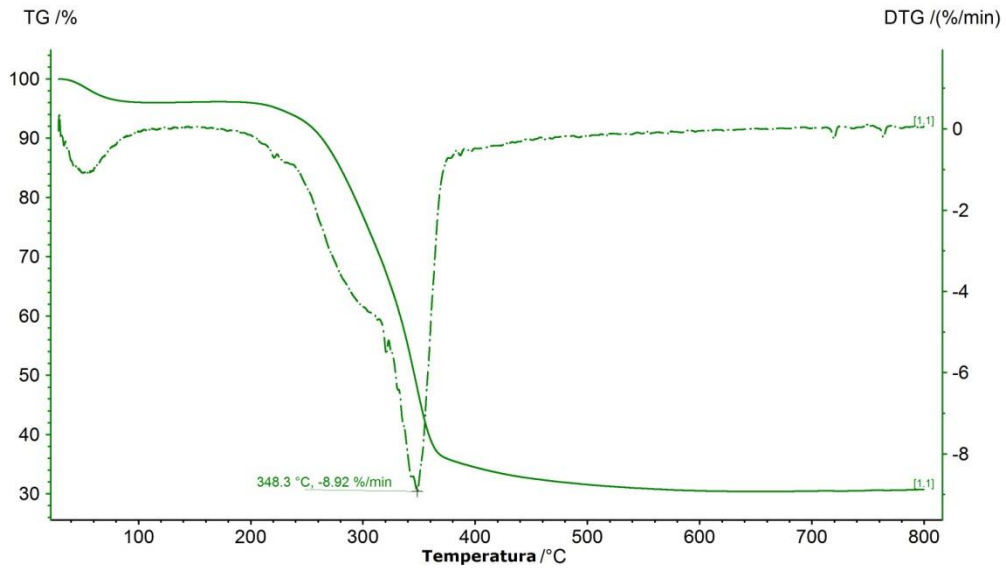


Fig.3.9 Diagrama TGA-DTG a experimentului de analiză termică pentru Paulownia la viteza de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

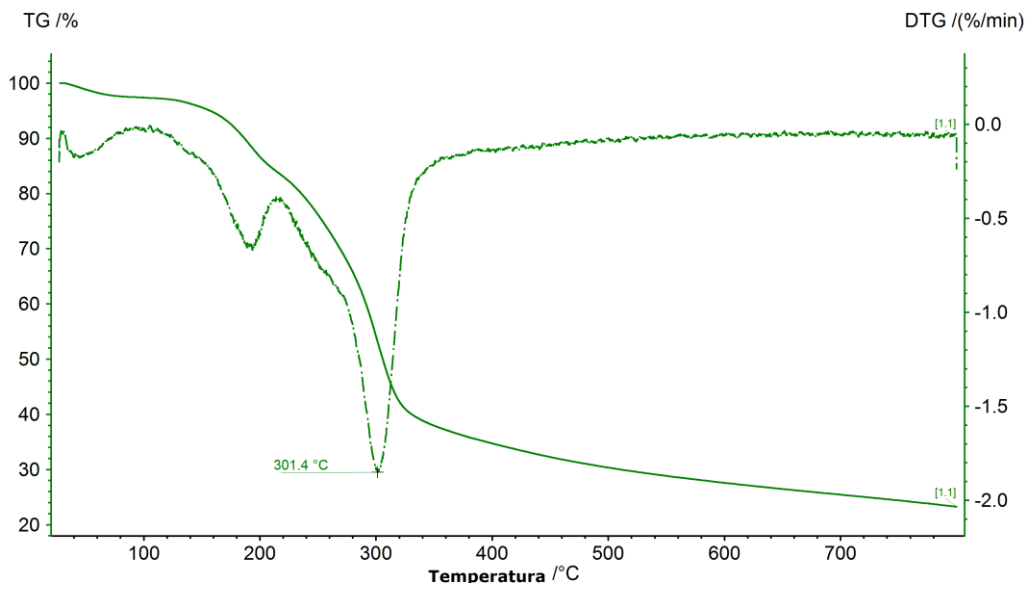


Fig.3.10 Diagrama TGA-DTG a experimentului de analiză termică pentru Sorg la viteza de  $2,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

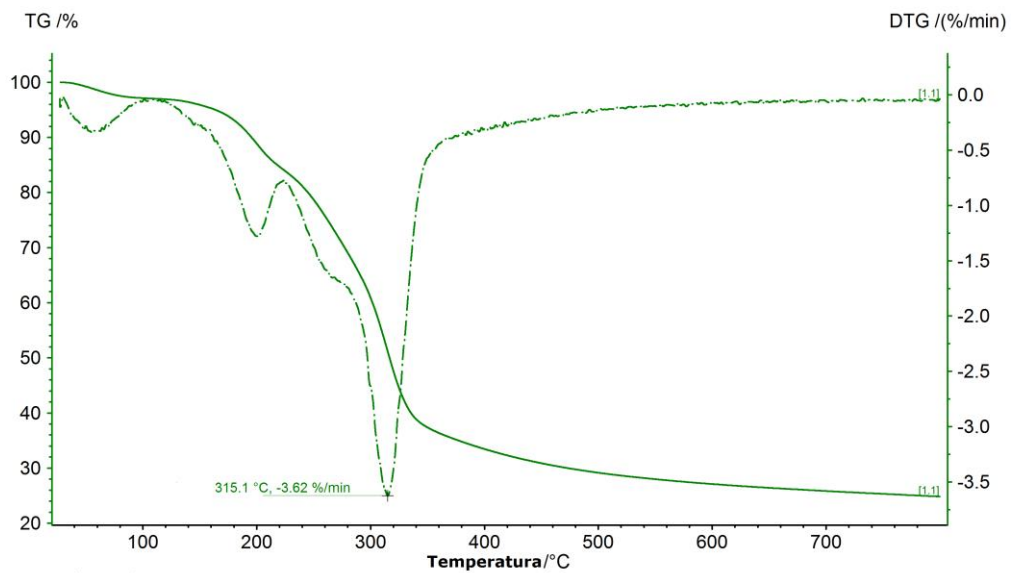


Fig.3.11 Diagrama TGA-DTG a experimentului de analiză termică pentru Sorg la viteza de 5°C·min<sup>-1</sup>

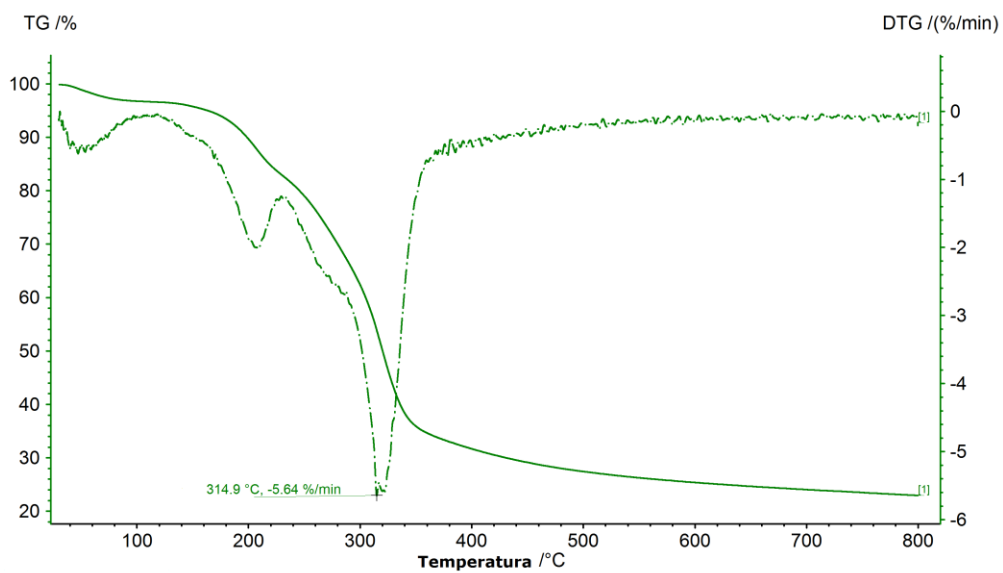


Fig.3.12 Diagrama TGA-DTG a experimentului de analiză termică pentru Sorg la viteza de 7,5°C·min<sup>-1</sup>

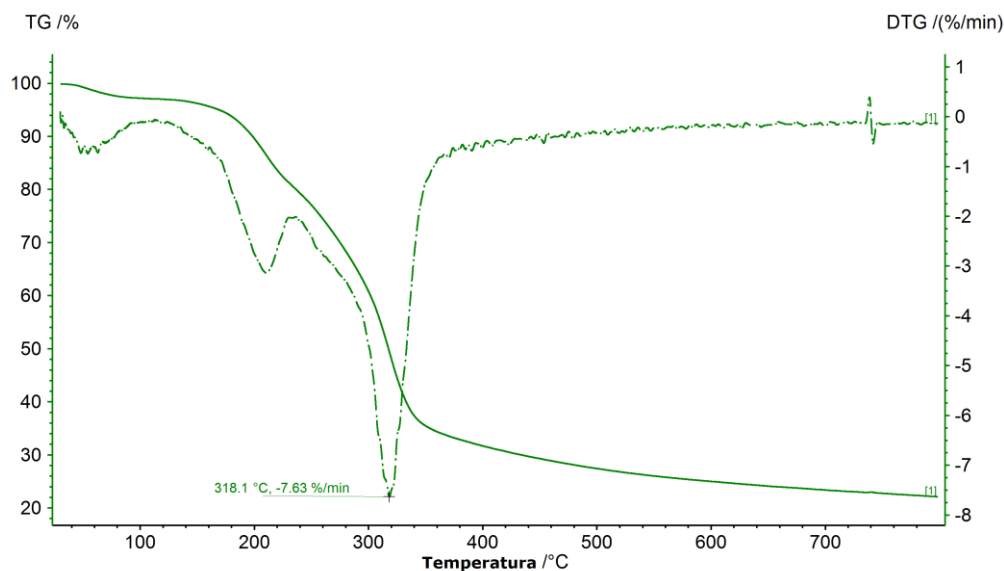


Fig.3.13 Diagrama TGA-DTG a experimentului de analiză termică pentru Sorg la viteza de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Pentru Sorg vitezele maxime de piroliză au fost mai scăzute decât în cazul Paulownia ( $1,85\ \%\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $3,62\ \%\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $5,64\ \%\cdot\text{min}^{-1}$  și  $7,63\ \%\cdot\text{min}^{-1}$ ), atinse la temperaturi care la rândul lor sunt mai scăzute:  $301,4^{\circ}\text{C}$ ,  $315,1^{\circ}\text{C}$ ,  $314,9^{\circ}\text{C}$ , respectiv  $318,1^{\circ}\text{C}$ .

Din graficele rezultate, se observă trei regiuni distincte de degradare.

Regiunea I este cuprinsă în intervalul de temperatură  $25^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$  și reprezintă pierderea de masă datorată eliminării conținutului de apă. Regiunea II este cuprinsă în intervalul de temperatură  $150^{\circ}\text{C} - 450^{\circ}\text{C}$  și este caracterizată printr-o viteză mare de descompunere, cu cel mai mare grad de conversie al materiei, situat la temperatura  $T_m$ .

Studii anterioare de specialitate [64, 83], în regiunea II are loc descompunerea celulozei și hemicelulozei, componentele principale din biomasă. Regiunea III este cuprinsă în intervalul de temperatura  $450^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$  și este specifică descompunerii ligninei ca și componentă a biomasei [96].

Literatura de specialitate denumește regiunea I ca stadiu de deshidratare, regiunea II ca stadiu de piroliză activă, iar regiunea III ca stadiu de piroliză pasivă [83].

### 3.3.2 Rezultatele calculului cinetic

Pentru calculul parametrilor cinetici din procesul de piroliză, rezultatele obținute din analiza termogravimetrică au fost prelucrate utilizând modelele Kissinger și KAS (Kissinger-Akahira-Sunose).

Metoda Kissinger este un model neizoterm prin care parametrii cinetici sunt determinați fără a fi dependenți de fracțiunile de conversie de pe durata procesului.

Prin metoda Kissinger s-au determinat valori unitare pentru energia de activare și factorul pre-exponențial (A) pentru întreg procesul. Energia de activare și factorul pre-exponențial s-au determinat pornind de la relația de calcul 9.

Utilizând rezultatele din graficele de termo-analiză, s-au identificat punctele de conversie maximă (în care a avut loc cea mai mare pierdere de masă) cu temperaturile corespunzătoare  $T_m$ , pentru toate cele patru experimente realizate la viteze diferite de încălzire.

Modelul lui Kissinger a fost reprezentate grafic în figurile 3.14 și 3.15, ca funcție a  $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{mi}^2}\right)$  în raport cu  $\frac{1000}{T_m \cdot K^{-1}}$ . S-a realizat o regresie liniară și s-a obținut coeficientul  $R^2$ , respectiv ecuația de regresie.

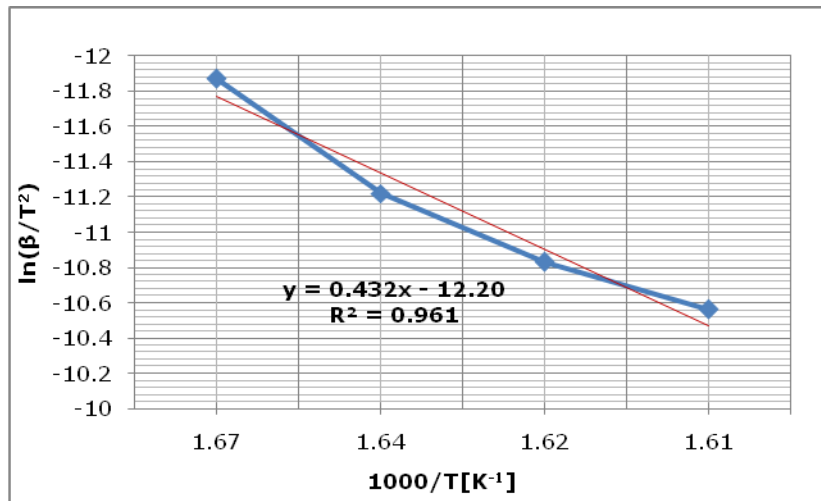
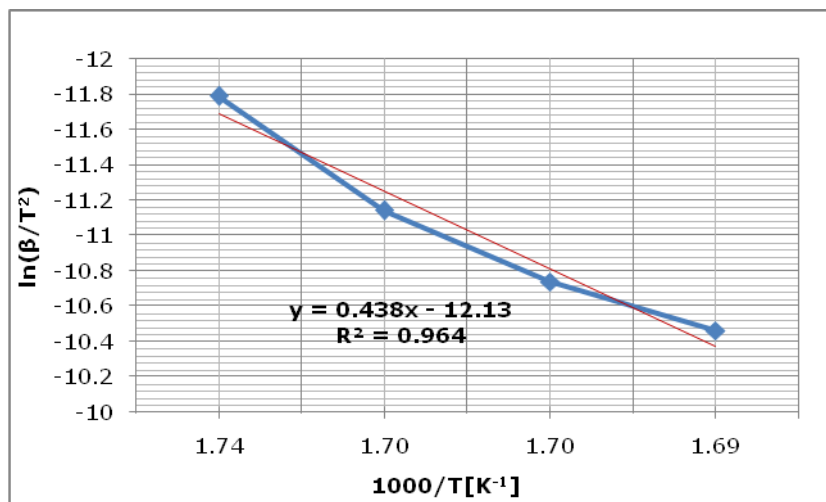


Fig.3.14 Reprezentarea grafică a modelului matematic Kissinger pentru Paulownia



3.15 Reprezentarea grafică a modelului matematic Kissinger pentru Sorg

Utilizând metoda de calcul a lui Kissinger, pentru Paulownia s-a obținut valoarea de  $177,43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  la energia de activare și valoarea de  $9,3\cdot 10^8 \text{ min}^{-1}$  pentru factorul pre-exponențial,

Pentru Sorg, a rezultat valoarea de  $198,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  la energia de activare, și valoarea de  $3,35 \times 10^{11} \text{ kJ}\cdot\text{min}^{-1}$  la factorul pre-exponențial.

În cea de-a doua metodă de calcul KAS (Kissinger-Akahira-Sunose), au fost determinate mai multe valori ale parametrilor de cinetică, apărute ca urmare a unor reacții multiple ce au loc în timpul procesul de piroliză.

Utilizând rezultatele din graficele de termo-analiză, s-au ales mai multe puncte de conversie  $\alpha$ , cuprinse în intervalul 0,1 și 0,9 pentru care s-au extras temperaturile  $T_m$  corespunzătoare, în cazul celor patru experimente realizate la viteze diferite de încălzire (tabelul 3.1).

Tabelul 3.1 Valorile de temperatură la diferite puncte de conversie, pentru cele patru viteze de încălzire la Paulownia

$\alpha$ %	Ti - 2.5°C/min [°C]	Ti - 5°C/min [°C]	Ti- 7.5°C/min [°C]	Ti- 10°C/min [°C]
0.10	232.10	240.13	248.16	246.87
0.20	259.60	269.53	275.04	278.23
0.30	274.60	285.20	290.19	293.77
0.40	289.60	300.35	305.03	308.81
0.50	304.60	316.00	320.79	324.61
0.60	314.60	326.53	332.04	336.06
0.70	322.10	334.59	340.62	344.76
0.80	327.10	340.17	346.76	350.94
0.90	337.10	351.35	358.36	363.90

Tabelul 3.2 Valorile de temperatură la diferite puncte de conversie, pentru cele patru viteze de încălzire la Sorg

$\alpha$ %	Ti - 2.5°C/min [°C]	Ti - 5°C/min [°C]	Ti- 7.5°C/min [°C]	Ti- 10°C/min [°C]
0.10	176.55	184.66	187.69	189.01
0.20	210.30	219.60	217.07	220.25
0.30	247.19	253.40	255.36	257.44
0.40	271.06	277.67	278.45	282.22
0.50	288.78	296.88	299.55	301.78
0.60	296.88	310.00	313.35	314.69
0.70	311.41	320.58	323.84	325.60
0.80	343.65	341.92	338.50	341.20
0.90	496.75	416.36	415.34	433.72



Prin metoda KAS, parametrii cinetici s-au determinat pornind de la relația de calcul 10, aplicată pentru punctele de conversie  $\alpha$ .

În fiecare punct de conversie  $\alpha$  au fost determinate energia de activare și factorul pre-exponențial prin intermediul ecuațiilor obținute prin identificarea pentru același  $\alpha$ , a temperaturilor din experimentele realizate la viteze diferite.

Modelul KAS a fost reprezentat grafic în figurile 3.16 și 3.17, ca serie de funcții a  $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{ai}^2}\right)$  în raport cu  $\frac{1000}{T \cdot K^{-1}}$ , pentru conversiile  $\alpha$ , din intervalul 0,1 și 0,9. Pentru fiecare punct de conversie, s-a realizat o regresie lineară și s-a obținut coeficientul  $R^2$ , respectiv ecuația de regresie.

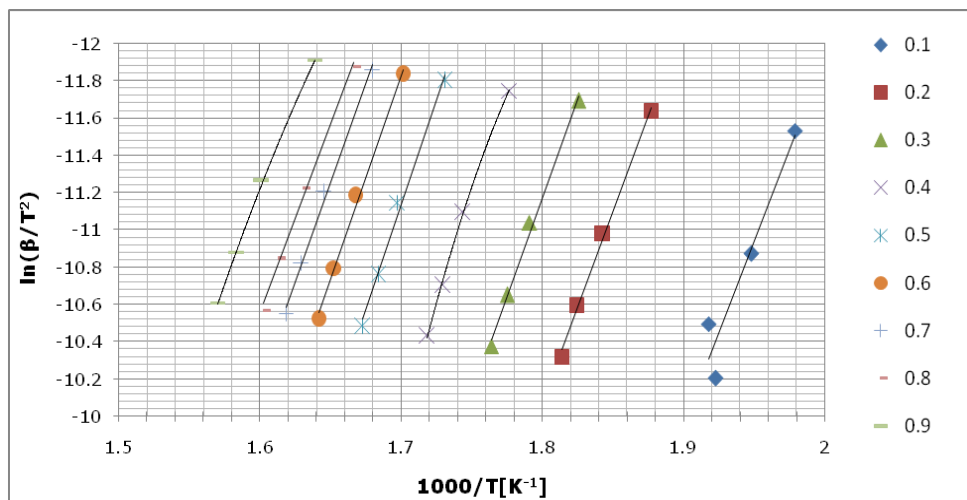


Fig.3.16 Représentarea grafică a modelului matematic KAS pentru Paulownia

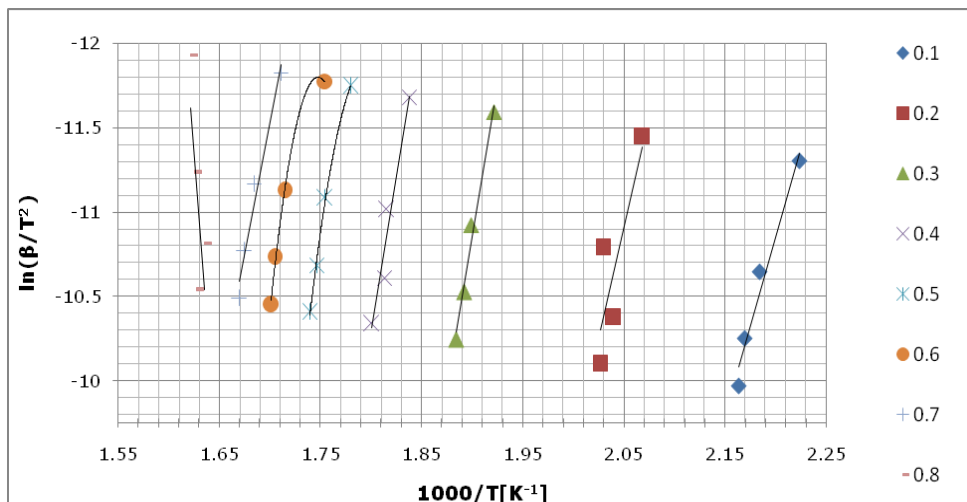


Fig.3.17 Représentarea grafică a modelului matematic KAS pentru Sorg

Valorile energiei de activare în punctele de conversie sunt cuprinse în intervalul 156,93 - 188,12 kJ·mol<sup>-1</sup> pentru Paulownia și între 65,14 - 308,83 kJ·mol<sup>-1</sup> pentru sorg.

Ecuțiile regresiei, factorul R<sup>2</sup> și factorii cinetici determinați pentru fiecare punct de conversie au fost centralizate în tabelul 3.3.

Tabelul 3.3 Rezultatele parametrilor cinetici pentru modelul KAS

$\alpha$	Paulownia			Sorg		
	Ea [kJ mol <sup>-1</sup> ]	A min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	Ea [kJ mol <sup>-1</sup> ]	A min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
0.10	163.80	4.02E+10	0.923	175.22	1.12796E+14	0.967
0.20	170.36	1.96E+10	0.996	215.77	7.85605E+16	0.715
0.30	176.25	2.26E+10	0.995	300.43	2.95524E+23	0.983
0.40	186.43	6.33E+10	0.999	308.83	8.30228E+22	0.953
0.50	188.12	3E+10	0.992	271.92	3.78462E+18	0.998
0.60	181.18	3.78E+09	0.994	188.94	60511692084	0.997
0.70	175.49	7.6E+08	0.995	263.01	6.12679E+16	0.97
0.80	156.93	1.55E+08	0.995	78.94	-4.60287E-63	0.546
0.90	156.93	8911611	0.999	-65.16	-2.47562E-11	0.999
Media	172.83	2E+10		193.10	4.20612E+22	

Valorile energiei de activare determinate pentru punctele de conversie diferă, lucru ce indică existența unui mecanism de descompunere în mai multe etape, în care energia de activare este exprimată ca funcție a conversiei după cum se poate observa în figurile 3.18 și 3.19.

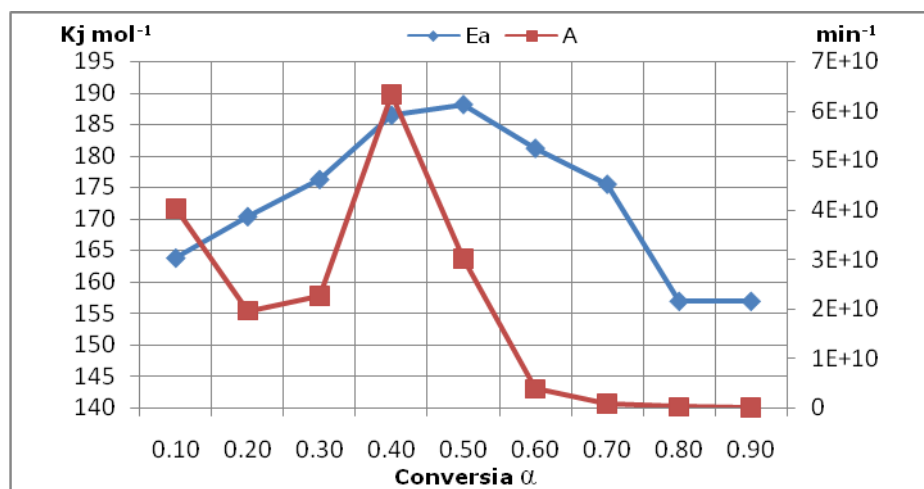


Fig.3.18 Reprezentarea parametrilor cinetici ca funcție a conversiei pentru Paulownia

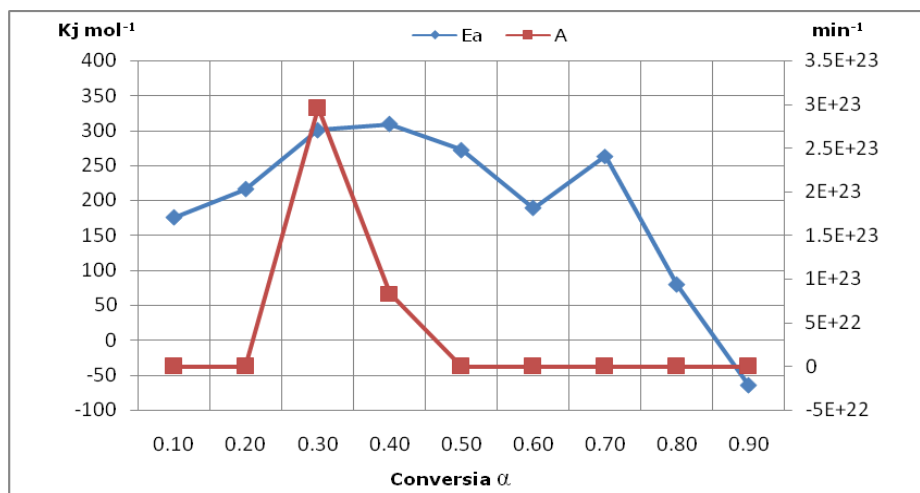


Fig.3.19 Reprezentarea parametrilor cinetici ca funcție a conversiei pentru sorg

Din rezultatele obținute se observă că, parametrii cinetici calculați pentru cele două tipuri de biomasă, au valori cu diferențe sesizabile. De aici rezultă că structură compozițională (celuloză, hemiceluloză și lignină) a celor două materiale (sorg și Paulownia) este diferită, iar introducerea lor în procesul de piroliză la aceiași parametrii de temperatură și viteză de încălzire, determină reacții diferite.

Acest lucru poate fi confirmat și din diagramele analizei termice, de unde rezultă că viteza maximă de descompunere în cazul sorgului, apare la temperaturi mai scăzute decât în cazul Paulownia.

Realizând o comparație între cele două modele de calcul cinetic, se poate observa că prin modelul KAS este posibilă determinarea parametrilor cinetici în mai multe etape ale procesului, dezvăluind mecanismul complex de descompunere din piroliză, spre deosebire de metoda lui Kissinger, care estimează o valoare globală a energiei de activare și a constantei de viteză pentru întreg procesul.

Comparând valorile energiei de activare obținute prin metoda Kissinger (177,43 kJ·mol<sup>-1</sup> pentru Paulownia și 198,87 kJ·mol<sup>-1</sup> pentru Sorg), cu media valorilor obținute prin metoda KAS (172,83 kJ mol<sup>-1</sup> pentru Paulownia și 193,10 kJ·mol<sup>-1</sup> pentru Sorg) se observă că au valori apropiate, ceea ce validează metoda Kissinger pentru o estimare globală a energiei de activare în procesul de piroliză.

Pe de altă parte valorile factorului pre-exponențial (constanta de viteză) obținute prin metoda Kissinger ( $9,3 \cdot 10^8 \cdot \text{min}^{-1}$  pentru Paulownia și  $3,35 \cdot 10^{11} \cdot \text{min}^{-1}$  pentru Sorg), diferă substanțial față de media valorilor factorului pre-exponențial obținute prin metoda KAS ( $2 \cdot 10^{10} \cdot \text{min}^{-1}$  pentru Paulownia, respectiv  $4,2 \cdot 10^{22} \cdot \text{min}^{-1}$  pentru Sorg). Această diferență a valorilor, poate fi explicată din prisma teoriei complexului activat. În cazul metodei Kissinger se consideră că există o singură reacție globală cu un anumit număr de ciocniri între particule, care au o orientare favorabilă. În cazul metodei KAS, au loc mai multe reacții, în urma cărora numărul de ciocniri eficiente diferă, întrucât o parte din particulele cu energie de activare au o orientare nefavorabilă și nu formează noi legături.

În literatura de specialitate s-au realizat studii ale cineticii pentru mai multe tipuri de biomasă, utilizând analiza termogravimetrică. În lucrarea lui Oldakun [83] s-a utilizat metoda lui Kissinger pentru a determina energia de activare  $151,36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  și factorul pre-exponențial  $5,83 \cdot 10^9 \cdot \text{min}^{-1}$  pentru specia Lalang. Valori similare au fost obținute și de Song Hu [96], care a utilizat metoda lui Ozawa și a estimat energia de activare  $159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  și factorul pre-exponențial  $8,1 \cdot 10^{11} \cdot \text{min}^{-1}$  pentru paiele de grâu.

### 3.4 Concluzii parțiale

Rezultatele experimentelor pentru analiza termogravimetrică pentru care s-au aplicat viteze de încălzire de 2,5, 5, 7,5 și  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , evidențiază existența celor 3 regiuni, prezentate în literatura de specialitate ca fiind deshidratarea, piroliza activă și piroliza pasivă [64, 83, 96].

În cadrul acestui capitol de cercetare, au fost aplicate două metode de calcul cinetic, Kissinger și KAS (Kissinger-Akahira-Sunose), pentru estimarea energiei de activare și a factorului pre-exponențial din procesul de piroliză a Paulowniei și a sorgului.

Modelul Kissinger oferă o valoare globală a parametrilor cinetici estimați pentru întregul proces, în timp ce modelului KAS estimează parametrii cinetici ca o funcție a conversiei, identificând astfel mai multe etape de descompunere.

Prin metoda Kissinger, valoarea energiei de activare pentru Paulownia este  $177,43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  și factorul pre-exponențial este  $9,3 \cdot 10^8 \cdot \text{min}^{-1}$ . Pentru Sorg, a rezultat valoarea de  $198,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  la energia de activare, și valoarea de  $3,35 \cdot 10^{11} \text{ kJ} \cdot \text{min}^{-1}$  la factorul pre-exponențial.

Valorile medii estimate prin metoda KAS pentru energia de activare și factorul pre-exponențial sunt de  $172,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  și  $2 \cdot 10^{10} \cdot \text{min}^{-1}$  pentru Paulownia respectiv  $193,10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  și  $4,2 \cdot 10^{22} \cdot \text{min}^{-1}$  pentru Sorg.

Rezultatele acestui studiu sunt similare cu rezultatele din literatura de specialitate obținute pentru alte materiale. Rezultatele ar putea fi utilizate în modelarea, simularea și optimizarea proceselor industriale de piroliză și gazeificare.

Pentru optimizarea sistemelor industriale de piroliză, energia de activare și factorul pre-exponențial obținut, pot fi utilizate în dinamica computerizată a fluidelor (CFD) pentru realizarea unui echilibru între masa și energia necesară pentru devolatilizare.

## **4. INFLUENȚA COMPOZIȚIEI FIZICO-CHIMICE A BIOMASEI ASUPRA CALITĂȚII CĂRBUNELUI REZULTAT DIN PROCESELE INDUSTRIALE DE PIROLIZĂ**

### **4.1 Analiza proprietăților fizico-chimice ale probelor de biomasă utilizând termogravimetria ("analiza tehnică sau imediată")**

#### **4.1.1 Necesitatea și descrierea metodei**

Conversia optimă a biomasei, prin procese industriale, constituie o preocupare importantă determinată de potențialul de valorizare a acesteia sub formă de combustibil, cu aplicații în procesele industriale sau individuale.

Principalele surse de biomasă cu potențial neexploatat sunt (în general), procesele industriale de prelucrare a lemnului, plantațiile de culturi energetice sau materiile auxiliare rezultate în exploatarea agricole fără aplicare în alimentație („co-product, by product”). Aplicațiile industriale sunt dificile datorită faptului că potențialul de utilizare a biomasei ca sursă primară de energie, generează o serie de dificultăți (probleme), tocmai datorită acestei diversități tipologice a biomasei, fiecare tip având o structură eterogenă [52].

Luând în calcul acest aspect important, este necesară o analiză a structurii fizico-chimice a biomasei, care să evalueze comportamentul biomasei în procesul de conversie termică și posibilitățile, inclusiv fezabilitatea, pentru utilizarea drept combustibili a produselor rezultate.

Termogravimetria este o metodă eficientă și eficientă de determinare, utilizată în cadrul "analizei tehnice" pentru biocombustibili (biomasă) [21], dar și pentru combustibilii fosili [104]. Metoda constă în determinarea conținutului de umiditate, substanțe volatile, carbon fix și cenușă, componente ale căror caracteristici, influențează procesele de conversie și determină parametri de proiectarea instalațiilor de piroliză.

În literatura de specialitate, sunt prezentate diferite metode de determinare utilizate în analiza tehnică, preponderent pentru combustibilii fosili (ASTM D3175) [8]. În general, aceste metode implică temperaturi mari de operare (de până la 950° C), în timp ce devolatizarea biomasei are loc la temperaturi mult mai coborâte.

Rezultă astfel un dezavantaj important al acestor metode: descompunerea rapidă la temperaturi ridicate a biomasei, fără posibilitatea de a se înregistra conținutul de carbon fix, fapt ce poate duce deseori la rezultate inexacte [10].

Pe de altă parte, metodele clasice de determinare, se bazează pe standarde de determinare și normative internaționale precum ASTM E-871 pentru umiditate, ASTM E-830, D-1102 sau UNE – EN 14775 pentru cenușă și ASTM E-872 și ASTM E-1755 pentru volatile [52, 31, 67].

Principalele dezavantaje ale acestor metode sunt durata mare necesară pentru determinări și precizia factorului uman.

În acest context, pornind de la cercetările și rezultatele autorilor prezențați mai sus, în cadrul acestei lucrări s-a implementat un model experimental de determinare a elementelor fizico-chimice, care să confere rezultate precise pentru materialele testate, într-un timp de operare cât mai scurt și cu un consum scăzut de energie.

Concret, în cazul prezentului experiment, metoda care s-a utilizat are drept scop determinarea umidității, volatilor, carbonului fix și a conținutului de cenușă, printr-o procedură experimentală bazată pe analiza termogravimetrică și interpretarea rezultatelor din experiment după algoritmul prezentat în figura 4.1.

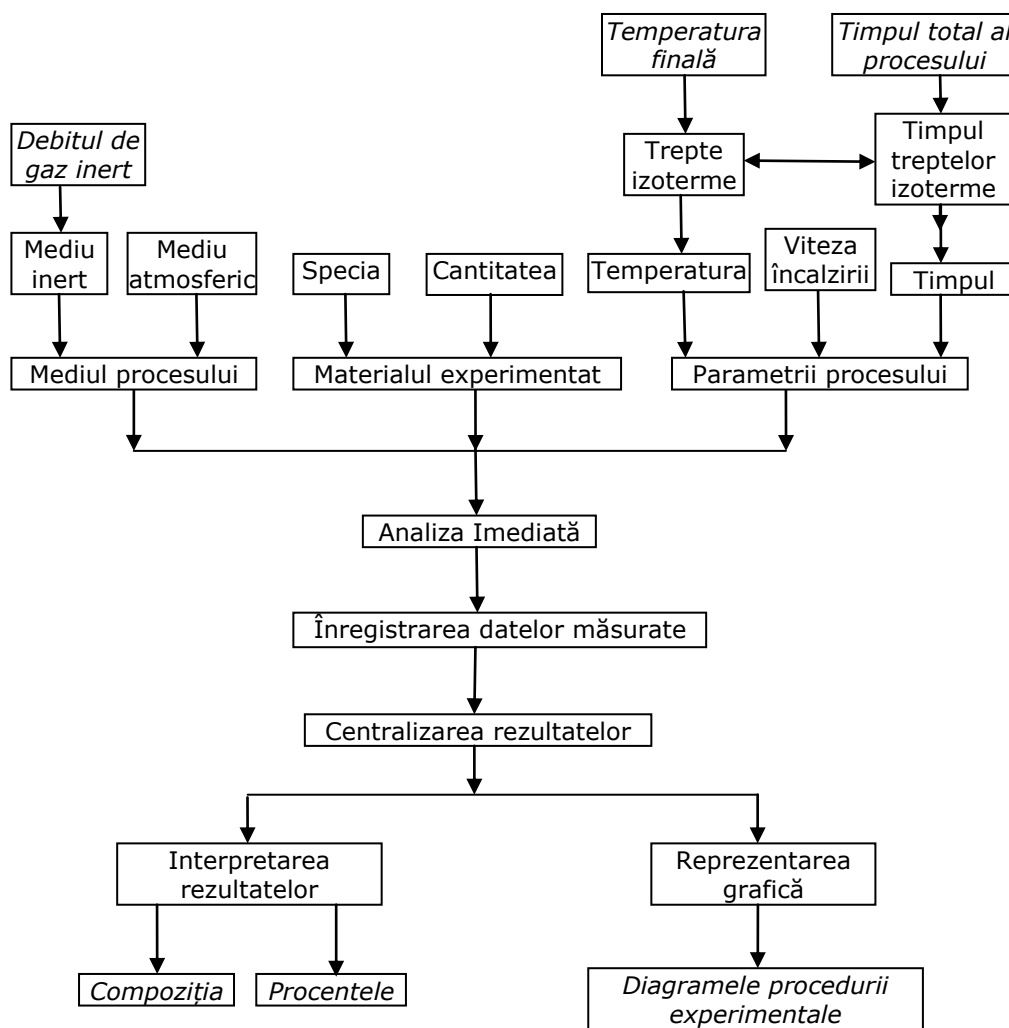


Fig.4.1 Algoritmul modelului experimental utilizat pentru analiza imediată

Algoritm experimental prezentat în figura 4.1, a fost dezvoltat pornind de la recomandările standardelor de programare pentru analiza tehnică a biomasei E1131 [6], D1762 [5], , E871 [7], prin programarea parametrilor de temperatură, viteză de încălzire, treptele de izotermă și timpul de menținere.

Tabelul 4.1 Parametrii de proces pentru determinarea setărilor la analiza tehnică

Proprietăți	Temperatura inițială, [°C]	Viteza de încălzire, [°C·min <sup>-1</sup> ]	Temperatura finală, [°C]	Timpul de menținere, [min]	Mediul	Timpul cumulat [min]
Umiditate	30	50	110	15	CO <sub>2</sub>	17
Volatile	110	50	600	30	CO <sub>2</sub>	41
Carbon Fix	600		600	60	Oxigen	60
Cenușă						118

Analiza tehnică a fost destinată determinării proprietăților fizico-chimice la patru tipuri de materii prime: salcie energetică, sorg, paie și rumeguș.

Experimentele s-au realizat pentru fiecare material în parte, programând sistemul pe baza parametrilor sintetizați în tabelul 4.1.

Măsurătorile au fost înregistrate prin intermediul unui echipament specializat în analiză termică, echipament ce oferă posibilitatea de setare a temperaturii, duratei și vitezei de încălzire (variabile independente), măsurând simultan valorile masei probelor de biomasă, prin intermediul unei balanțe analitice, echipamentul fiind prezentat în capitolul 2, figura 2.1.4.b.

I. Pentru determinarea conținutului de umiditate, probele de biomasă au fost încălzite de la temperatura ambiantă, până la 110°C, temperatură care a fost menținută constantă ulterior timp de 15 minute pentru stabilizarea masei. În această etapă experimentală, mediul de desfășurare al procesului este quasi-inert, prin asigurarea unui debit de 90 mL·min<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub>.

II. În cea de-a doua etapă, are loc o încălzire a probei de la temperatura de 110°C până la 600°C și menținerea ulterioară la această valoare timp de 30 de minute, în mediu quasi-inert asigurat prin debitul de 90 mL·min<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub>; se urmărește determinarea volatilelor. În ambele etape, viteza de încălzire a procesului, a fost menținută constantă, la valoarea de 50°C·min<sup>-1</sup>.

III. Pentru determinarea conținutului de carbon fix, în aceleași condiții de temperatură constantă la 600°C, a avut loc o schimbare a condițiilor de mediu, din inert în atmosferic. În această etapă, timpul de menținere a fost de 45 de minute [51].

Fiecare experiment a avut o durată totală de 114 minute, înregistrându-se valorile necesare pentru determinarea umidității, volatilelor, carbonului fix și cenușei, obținute din următoarele ecuații:

$$U \text{ (mf wt. \%)} = (m - m_{tU}) \cdot m^{-1} \cdot 100 \quad (1)$$

$$V \text{ (mf wt. \%)} = (m_{tU} - m_{tV}) \cdot m^{-1} \cdot 100 \quad (2)$$

$$FC \text{ (mf wt. \%)} = (m_{tVO} - m_{tFC}) \cdot m^{-1} \cdot 100 \quad (3)$$

În relațiile anterioare ((1), (2), (3)), s-au folosit următoarele notații:

U – Umiditate, [%]  
 FC – Carbon fix, [%]  
 V - Volatile, [%]  
 Cs – Cenușă, [%]  
 m – masa inițială, [g]  
 $m_{tU}$  – masa la temperatura finală în cazul determinării U, [g]  
 $m_{tVO}$  – masa la temperatura finală în cazul determinării V, [g]  
 $m_{tF}$  – masa la temperatura finală în cazul determinării FC, [g].

#### 4.1.2 INTERPRETAREA REZULTATELOR OBȚINUTE

În figurile 4.2.a, 4.2.b, 4.2.c și 4.2.d, sunt reprezentate curbele termogravimetrice de proces, obținute pentru cele patru materii prime analizate prin metoda propusă.

În funcție de mediul de desfășurare al procesului (inert sau atmosferic), se pot identifica două etape de descompunere a masei - în intervale de timp și temperatură - specifice celor patru componente rezultate studiate.

Prima etapă desfășurată în mediul inert ( $CO_2$ ), cu o durată de 58 de minute, reprezintă pierderea de masă datorată umidității și volatilelor. Umiditatea este analizată în intervalul de temperatura  $30^\circ C - 110^\circ C$ , iar volatilele corespund pierderii de masă rezultată pe intervalul de încălzire  $110^\circ C - 600^\circ C$ .

În cea de-a doua etapă, se schimbă mediul inert cu un mediu activ cu oxigen, observându-se o scădere rapidă de masă, ca urmare a combustiei carbonului fix. După expunerea timp de 60 de minute în mediu oxidant, pierderea de masă se stabilizează, iar procentul rămas reprezintă cantitatea de cenușă din proba analizată.

Deși majoritatea cercetărilor efectuate în sfera analizei imediate pentru biomasă s-au realizat utilizând gaz inert de tipul azotului, argonului sau heliului [52, 21, 76], *modelul experimental propus de autor, aduce ca o contribuție originală faptul că utilizează  $CO_2$ , ca și gaz pentru menținerea mediului inert.*

Un argument în sprijinul utilității acestei contribuții este faptul că în studiul efectuat de Lilian D.M. [71], autorul susține și argumentează faptul că volatilele nu pot fi clar determinate în cazul utilizării azotului ca gaz inert, întrucât cea mai mare parte dintre componentele organice vor genera bio-combustibili ca urmare a procesului de piroliză care apare la temperaturi mai mari de  $500^\circ C$ .

În metoda experimentală propusă, temperatura maximă pentru determinarea volatilelor se recomandă a fi  $600^\circ C$ , pentru a împiedica amorsarea reacției lui Boudouard, ca urmare a contactului cu  $CO_2$  [55, 68, 82]:



Temperatura de  $600^\circ C$ , a fost aleasă și pentru a se evita inițierea și amplificarea procesului de gazeificare, care apare la trecerea de la mediu inert la mediu cu oxigen.



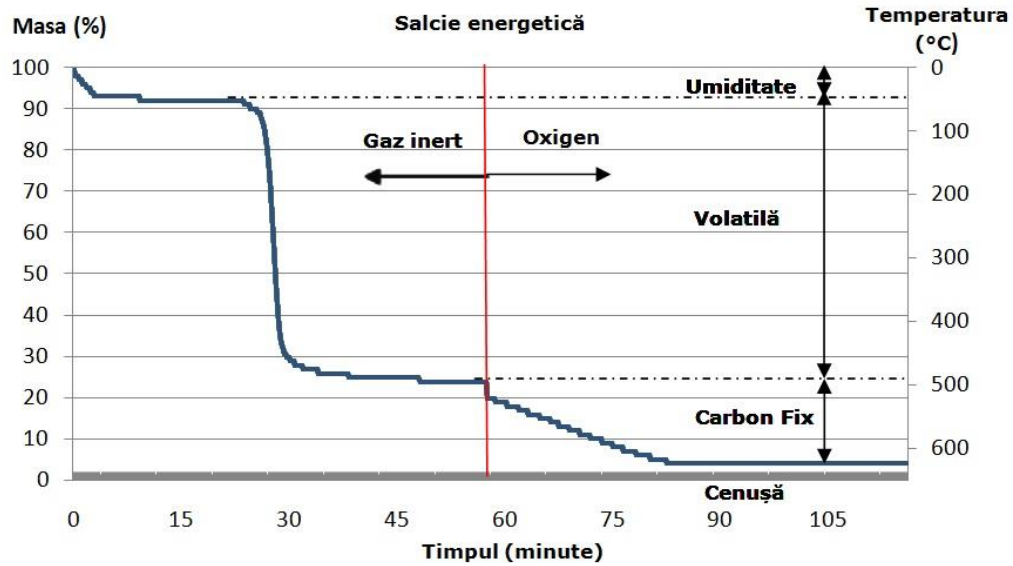


Fig.4.2.a Diagrama experimentului de analiză imediată pentru salcie energetică

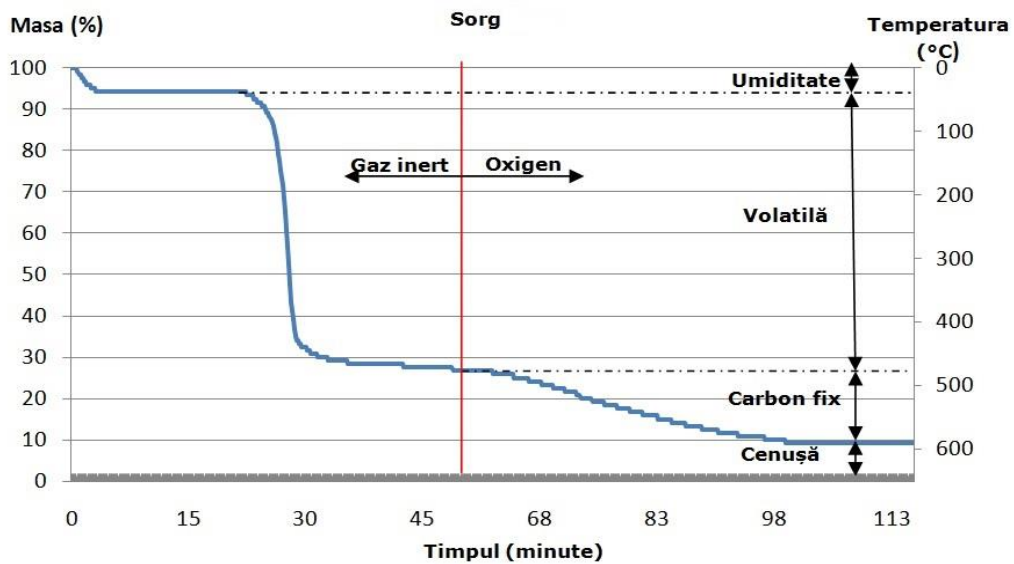


Fig.4.2.b Diagrama experimentului de analiză imediată pentru sorg

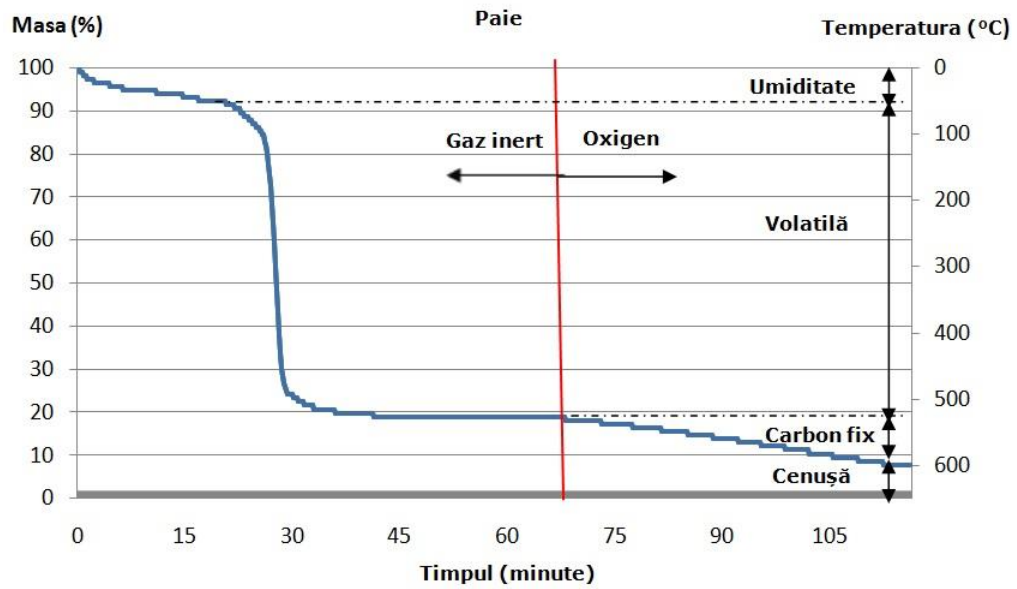


Fig.4.2.c Diagrama experimentului de analiză imediată pentru paie

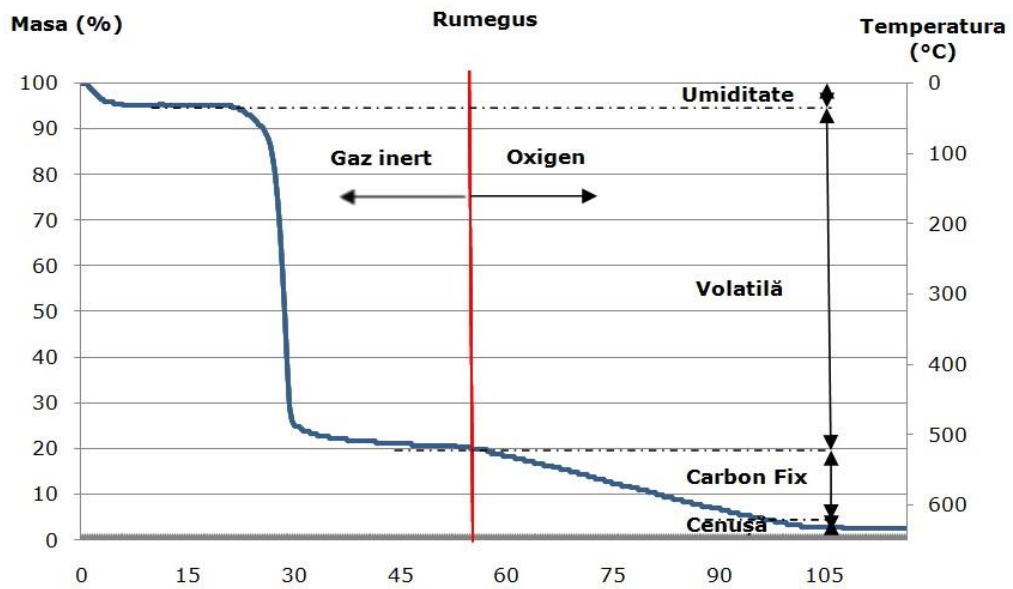


Fig.4.2.d Diagrama experimentului de analiză imediată pentru rumeguș

Analizând rezultatele pentru cele 4 probe de material, se pot observa procente apropiate în ceea ce privește conținutul de umiditate, volatile, carbon fix și cenușă (figura 4.3).

Cel mai ridicat conținut de volatile s-a înregistrat la rumeguș - 75%, cel mai ridicat procent de carbon s-a înregistrat la salcie - 19,8%, iar conținutul cel mai ridicat de cenușă s-a înregistrat la sorg - 9,16%.

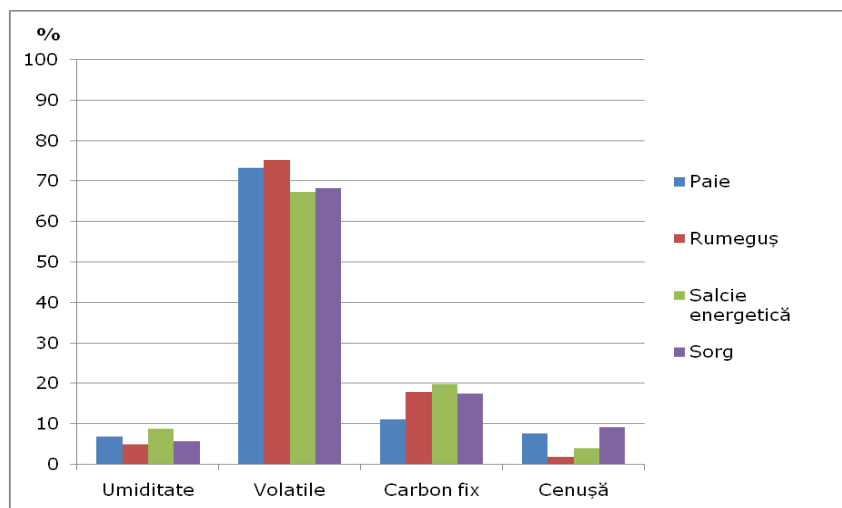


Fig.4.3 Rezultatele centralizate ale aplicării analizei tehnice imediate la determinarea conținutului de umiditate, volatile, carbon fix și cenușă

În tabelul 4.2 sunt prezentate valorile rezultatelor de ieșire care s-au înregistrat pentru toate cele patru probe de biomasă, prin experimentul propus.

Tabelul 4.2 Rezultatele analizei tehnice pentru probele de biomasă

Nr.Crt.	Material	Umhiditate [%]	Volatile [%]	Carbon fix [%]	Cenușă [%]
1	Paie	6.90	73.28	11.21	7.76
2	Rumeguș	4.95	75.26	17.82	1.98
3	Salcie energetică [2.14]	8.91	67.33	19.8	3.96
4	Sorg	5.83	68.33	17.5	9.17

Rezultatele obținute sunt similare cu cele obținute de alți autori în literatura de specialitate pentru diferite specii de biomasă.

Utilizând experimente de analiză rapidă în condiții de proces similare, Lilian D.M. Torquato și alții [98], au obținut valori apropiate pentru rumegușul din pin, respectiv următoarele valori: umiditatea - 6,42%, volatile - 77,68%, carbon fix - 17,822% și cenușă - 1,98%.

Într-o altă lucrare de referință, autorul (1) a analizat 13 tipuri de materii prime posibile pentru energie verde, catalogate ca aparținând de biomasă, cu

rezultate situate într-un interval similar cu intervalul valorilor obținute în cazul probelor analizate în prezentul experiment, prin metoda propusă de autorul tezei.

### **4.1.3 Concluzii parțiale:**

1. Prin modelul propus, utilizând termogravimetria, pot fi determinate printr-un singur proces toate cele patru componente ale probei de biomasă: umiditatea, volatilele, carbonul fix și conținutul de cenușă.

2. În urma experimentelor de analiză fizico-chimică realizate, s-au obținut pentru probele de biomasă testate rezultate cuprinse în următoarele intervale valorice:

- pentru umiditate 4,95% ÷ 6,90%;
- pentru volatile 67,33% ÷ 75,26%;
- pentru carbonul fix 11,21% ÷ 19,85 %;
- pentru cenușă 1,98% ÷ 9,17 %.

3. Cele patru tipuri de probe de biomasă, au o compoziție chimică quasisimilară, deci pot fi utilizate în instalații de piroliză care asigură condiții de proces apropiate.

4. Important este de urmărit influența umidității, care poate genera reacții secundare la temperaturi de 200-300 °C, reducând astfel randamentul de conversie în bio-combustibili și generând un consum mai ridicat de energie pentru sistem.

5. Metoda propusă pentru analiză rapidă, are ca avantaj principal, timpul redus de operare al experimentului (aproximativ 114 minute pentru toate determinările), comparativ cu standardele pentru determinarea umidității sau a volatilelor, care prevăd alocarea câtorva ore pentru determinarea unei singure componente.

6. Modelul propriu al autorului tezei propus pentru analiza imediată, presupune utilizarea CO<sub>2</sub> ca gaz inert, o alternativă a celui mai utilizat gaz, azotul; rezultă costuri de operare reduse pentru obținerea aceluiași rezultate, ca urmare a prețului mai scăzut al CO<sub>2</sub> în comparație cu toate celelalte gaze inerte.

7. Metoda propusă, poate fi o alternativă pentru analiza biomasei, în contextul utilizării acesteia ca materie primă pentru generarea de energie în sistemele industriale de încălzire.

## **4.2 Determinarea capacității calorice și a proprietăților fizico-chimice ale cărbunelui obținut din procesul de piroliză**

### **4.2.1 Obținerea cărbunelui prin procesul de piroliză**

#### **Aspecte introductive**

Potențialul ridicat de biomasă, atrage implicit o dezvoltare puternică a unor tehnologii noi pentru valorificare energetică în aplicații industriale.

Una dintre aceste tehnologii este piroliza, tehnologie de actualitate, intens studiată și dezvoltată, specializată pe diferite tipuri de biomasă, dar și pe rezultate specifice, cu scopul de a îmbunătăți capacitatea calorică a subproduselor rezultate și/sau de a oferi produse alternative ale combustibililor fosili, cu valori energetice apropiate sau superioare.

O componentă principală rezultată din procesul de piroliză a biomasei, este cărbunele, provenit ca urmare a tratamentului termic aplicat materiei prime.

Tratarea termică prezintă, în comparație cu descompunerea biologică (producerea biogazului), avantajul unui timp scurt de conversie a materiei și al unei îmbogățiri superioare a conținutului de carbon.

Un alt avantaj important al conversiei biomasei în cărbune de piroliză, îl reprezintă creșterea densității cărbunelui, aspect care are impact direct asupra costurilor de transport, prelucrare, depozitare, operare și asupra condițiilor de proiectare pentru cazanele pe combustibil solid.

### Materialul și metoda de obținere a cărbunelui

#### Material

În prezentul studiu s-au utilizat ca materie primă: salcia energetică, resturi vegetale dintr-o plantație de sorg, paie și rumeguș, materiale ale căror proprietăți au fost deja descrise în capitolele anterioare ale prezentei lucrări.

Ca o caracteristică generală, materialele studiate în prezenta lucrare, sunt produse sau subproduse agricole care, la ora actuală, au aplicații energetice reduse, fiind insuficient și (se apreciază), ineficient valorificate, datorită raportului dintre densitatea scăzută și capacitatea calorică.

Scopul principal al metodei este să se realizeze o tehnologie eficientă de conversie a biomasei într-un produs cu putere calorică superioară, care poate fi utilizat ca și combustibil pentru centrale termice, sisteme cu cogenerare sau sisteme clasice de încălzire locală din mediul rural (sobe).

#### Instalația de piroliză și procedura experimentală:

. Schema funcțională a standului experimental este prezentată în figura 4.4

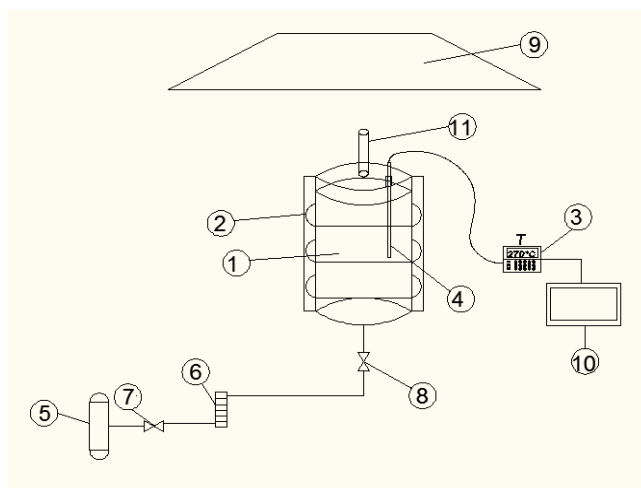


Fig.4.4 Schema funcțională a standului experimental

Obținerea cărbunelui de piroliză s-a realizat printr-o serie de experimente ce au fost efectuate într-un reactor cu pat fix. Prin intermediul unui controler și a termocuplelor situate în interiorul reactorului, au fost setate vitezele de încălzire dorite și temperaturile finale ale procesului

Componentele principale ale standului experimental prezentate în figura 4.4 sunt următoarele:

1. Reactorul cu pat fix cu o capacitate de stocare de 100-300 grame, este proiectat pentru a întreține o creștere liniară de temperatură pe întreaga plajă de funcționare prin intermediul unor rezistențe electrice. Reactorul poate funcționa în condiții de temperatură între 0 - 600°C;
2. Strat de izolație termică din ceramică și vată minerală pentru menținerea unei temperaturi constante în reactor și pentru reducerea pierderilor de căldură.
3. Unitatea de măsurare și control a temperaturii este utilizată pentru a seta temperatura de proces, și viteza de încălzire;
4. Termocuplă pentru măsurarea temperaturii;
5. Tubul de gaz inert;
6. Debitmetru pentru gaz inert, este un dispozitiv pentru reglajul la nivel de ml;
7. Valvă de reglare presiune și debit gaz inert;
8. Robinet sferic pentru închiderea circuitului de gaz inert;
9. Tubulatură de extragere, este amplasată deasupra reactorului și este conectată la un ventilator de extragere, pentru a evacua gazele de piroliză în exterior;
10. Unitate centrală de comandă și control (computer);
11. Canal pentru evacuarea gazelor de piroliză.

Urmând concluziile cercetărilor efectuate în capitolul 2, cărbunele de piroliză a fost obținut aplicând un tratament termic prin încălzire până la o temperatură de 400°C, cu o viteză de încălzire de 10°C·min<sup>-1</sup>. După ce temperatura setată a fost atinsă în reactor, proba de material a fost menținută în aceleași condiții 10 minute, până când nu s-au mai observat scăderi vizibile (sesizabile) ale masei.

Pe toată durata procesului, în interiorul reactorului, a fost asigurat un mediu inert cu ajutorul CO<sub>2</sub>, introdus în condiții de presiune atmosferică.

Este cunoscut că în cadrul procesului de piroliză a biomasei are loc, concomitent și operația de uscarea a materiei prime, ceea ce conduce la o reducere a costurilor care erau generate de consumul de energie pentru eliminarea umidității.

Cărbunele obținut a fost analizat din punct de vedere al al puterii calorice și proprietăților fizico-chimice.

#### **4.2.2 Metoda de determinare a conținutului de umiditate**

Conținutul de umiditate a fost determinat cu o etuvă Bender (figura 4.6), urmând procedurile standardului ISO 18134-1: 2015 [20].

Principiul metodei (fig. 4.5), presupune uscarea probei de cărbune la o temperatură de 105°C, în mediu de aer atmosferic, până în momentul în care nu mai are loc scăderea de masă sesizabilă, pe parcursul a cinci măsurări succesive și, apoi, determinarea diferenței relative de masă.

Pentru determinarea conținutului de umiditate, au fost utilizate aproximativ 30 de grame din fiecare probă.

Procesul de încălzire a durat până când pierderea relativă de masă a fost mai mică de 0.2% pe oră.

Pentru determinarea umidității, au fost măsurate cu balanța analitică fiecare tăviță ce conținea proba testată și o tăviță goală, la temperatura camerei de 20°C.

Cele două tăvițe au fost introduse în etuvă pentru uscare.

Datorită faptului că greutatea tăviței în stare fierbinte este mai scăzută, cele două tăvițe au fost măsurate și la temperatura finală a procesului, 105°C.

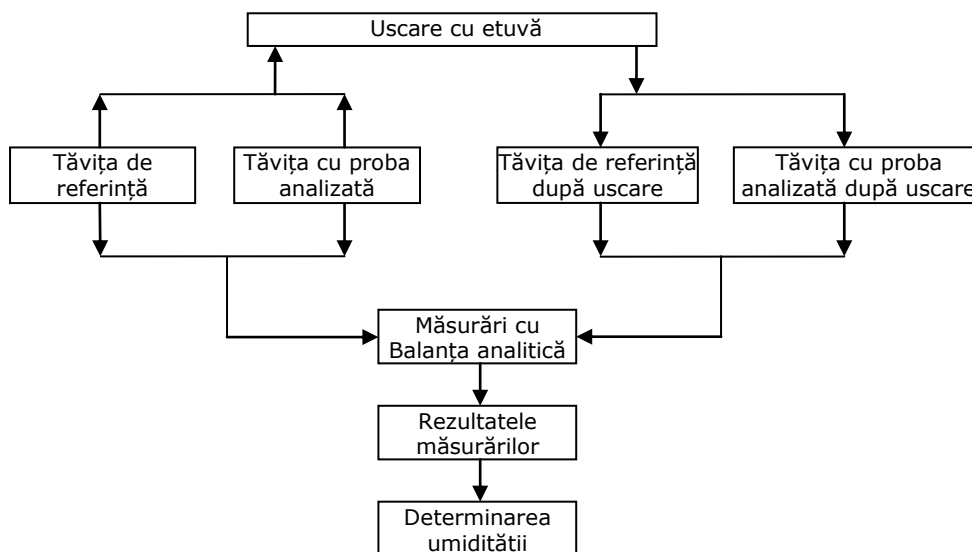


Fig.4.5 Principiul de determinare al umidității



Fig.4.6 Etuva Bender utilizată pentru uscare

Formula de calcul pentru umiditate a fost următoarea:

$$U(\%) = \frac{(m_2 - m_3) - (m_4 - m_5)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100$$

Unde:

- $m_1$  este masa tăviței goale pentru proba analizată, [g];
- $m_2$  este masa tăviței cu proba analizată înainte de uscare, [g];
- $m_3$  este masa tăviței cu proba analizată după uscare, [g];
- $m_4$  este masa tăviței de referință înainte de uscare, [g];
- $m_5$  este masa tăviței de referință după uscare, [g];

#### 4.2.3 Metoda de determinare a conținutului de volatile

Conținutul de volatile a fost determinat cu un cuptor JENCON-NEY (figura 4.8), urmând procedurile standardul ISO 18123: 2015 [19]

Pentru determinarea conținutului de volatile (fig. 4.7 ), în creuzete au fost utilizate, la fiecare experiment, probe cu greutatea aproximativă de 1 g de material (cărbune).

Creuzetele cu probe, au fost introduse într-un cuptor și încălzite la o temperatură de  $900^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ , apoi lăsate timp de 7 minute  $\pm 5$  s. După acest interval de timp, creuzetele au fost scoase din cuptor și au fost așezate pe o suprafață termo-rezistentă pentru a se răci timp de 5 minute, după care, creuzetele au fost introduse în exsicator pentru a reveni la temperatura camerei.

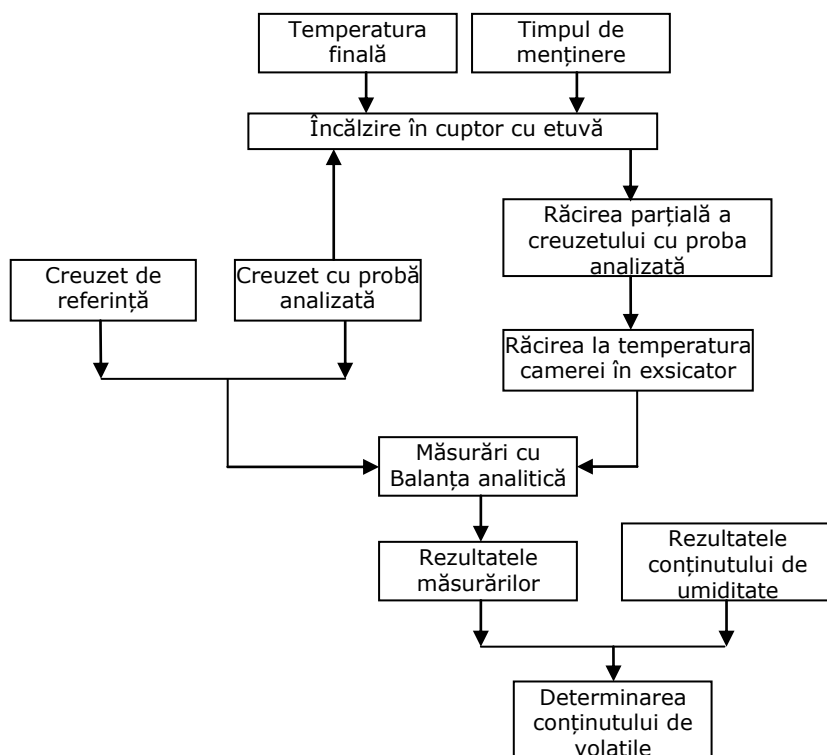


Fig. 4.7 Principiul de determinare al conținutului de volatile





Fig. 4.8 Cuptoare Jencon-Ney pentru pentru determinarea conținutului de volatile, cenușă și carbon fix

Determinarea conținutului de volatile s-a efectuat utilizând relația:

$$V(\%) = \left[ \frac{100(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} - U \right] \cdot \left( \frac{100}{100 - U} \right)$$

Unde:

$m_1$  este masa creuzetului gol, [g];

$m_2$  este masa creuzetului cu proba testată înainte tratamentului termic, [g];

$m_3$  este masa creuzetului cu proba testată după tratamentului termic, [g];

$U$  este conținutul de umiditate determinat după standardul ISO 18134, [%];

#### 4.2.4 Determinarea conținutului de cenușă și carbon fix

Conținutul de cenușă a fost determinat cu ajutorul unui cuptor JENCON-NEY (prezentat în subcapitolul 4.2.3), urmând procedurile standardul ISO 18122: 2015 [18]

Pentru determinarea conținutului de cenușă (fig. 4.9), în creuzete au fost introduse la fiecare experiment aproximativ 2 g de material (cărbune). Creuzetele cu probe, au fost introduse într-un cuptor și supuse la tratament termic după următorul regim de programare:

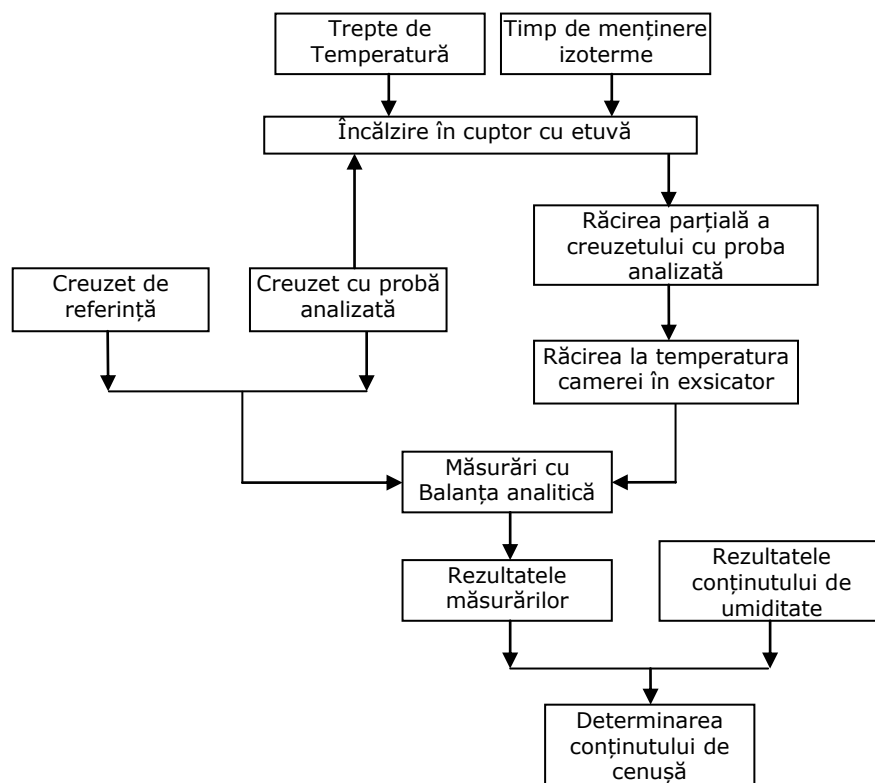


Fig. 4.9 Principiul de determinare al conținutului de cenușă

- încălzire până la o temperatură de 250°C, pentru o perioadă de 30 minute, cu o viteză de încălzire de 7,5 °C·min<sup>-1</sup>. După atingerea temperaturii, a fost păstrată această izotermă timp de 60 de minute, pentru a se descompune volatilele.

- după această etapă, se aplică o creștere a temperaturii până la 550°C, aplicând o viteză de încălzire de 10°C·min<sup>-1</sup>. Odată atinsă valoarea prescrisă, temperatura a fost păstrată timp de 120 de minute.

După acest interval de timp, creuzetele au fost scoase din cuptor și au fost așezate pe o suprafață termo-rezistentă pentru a se răci timp de 5 minute, după care creuzetele au fost introduse în excicator pentru a reveni la temperatura camerei.

Determinarea conținutului de cenușă,  $C_s$  s-a efectuat utilizând relația:

$$C_s = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100 \cdot \frac{100}{100 - U}$$

Unde:

$m_1$  este masa în grame a creuzetului gol;

$m_2$  este masa în grame a creuzetului cu proba testată înaintea tratamentului termic;

$m_3$  este masa în grame a creuzetului cu proba testată după tratamentului termic;

U este conținutul de umiditate determinat după standardul ISO 18134;

Conținutul de carbon a fost determinat utilizând următoarea relație:

$$FC(\%) = 100 - U - V - C_s$$

Unde:

U este conținutul de umiditate determinat după standardul ISO 18134;

V este conținutul de volatili determinat după standardul ISO 18123;

C<sub>s</sub> este conținutul de cenușă determinat după standardul ISO 18122.

#### 4.2.5 Metoda de determinare a capacității calorice a cărbunelui de piroliză

Determinarea capacității calorice a cărbunelui de piroliză, s-a realizat prin intermediul unui calorimetru IKA C4000 adiabetic (figura 4.10), utilizând procedura de lucru recomandată în standardul de putere SR ISO 1928 [65].



Fig.4.10 Calorimetre IKA C4000 adiabatice, pentru determinarea puterii calorifice a cărbunelui de piroliză

Probele de cărbune utilizate pentru determinarea puterii calorifice, au fost mărunțite astfel încât să treacă (să fie „cernute”) printr-o sită cu deschiderea ochiurilor de 200 μm.

Conținutul de umiditate a fost determinat conform procedurii descrise în subcapitolul 4.2.2, pentru a aplica toate corecțiile care se impun.

Calculul puterii calorifice superioare cu volum constant s-a efectuat utilizând relația:

$$Q_{\text{sup}} = \frac{(\Delta\theta)m_5 - e_1 - e_2}{m}$$

Unde:

$Q_{\text{sup}}$  este puterea calorică superioară, [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ];

$\Delta\theta$  este creșterea de temperatură, [ $^{\circ}\text{C}$ ];

$C_5$  este media a cinci determinări ale capacității calorice efective a calorimetrului, [ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ];

$e_1$  este corecția datorată căldurii de ardere a fitilului de bumbac, [J];

$e_2$  este corecția datorată căldurii de ardere a sârmei de aprindere, [J];

Calculul puterii calorifice inferioare cu volum constant s-a efectuat utilizând relația:

$$Q_{\text{inf}} = Q_{\text{sup}} - 206(H) \cdot \frac{100 - M_T}{100 - M} - 23M_T$$

Unde:

$Q_{\text{sup}}$  este puterea calorică superioară, [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ];

$Q_{\text{inf}}$  este puterea calorică inferioară, [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ];

H este procentul de hidrogen conținut în proba de analiză, [%];

$M_t$  este procentul de umiditate luat în considerare pentru calcul, [%];

M este procentajul umidității probei pentru analiză, [%];

#### 4.2.6 Rezultate și discuții

În urma procesului de piroliză efectuat la temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$ , cu o viteză de încălzire de  $10^{\circ}\text{C} \times \text{min}^{-1}$  și la un timp de menținere de 10 minute, au rezultat patru probe de cărbune de piroliză provenite din conversia materialelor probelor: salcie energetică, sorg, rumeguș și paie.

Procedurile experimentale pentru determinarea conținutului de umiditate, volatile, carbon fix și cenușă, au fost realizate pentru probele de cărbune de piroliză, iar rezultatele obținute sunt centralizate în tabelele 4.3, 4.4, 4.5 și 4.6.

Tabelul 4.3 Rezultatele pentru cărbunele de salcie energetică

	Parametri	Unitate de măsură	Rezultate
<b>Salcie energetică</b>	Umiditate (U)	%	1.48
	Cenușă (Cs)	%	17.97
	Volatile (V)	%	17.8
	Carbon fix (FC)	%	62.75
	Puterea calorică inferioară la proba inițială	Mj/kg (kcal/kg)	24.51 (5855)
	Puterea calorică inferioară la analiză	Mj/gk (kcal/kg)	24.51 (5856)
	Puterea calorică inferioară raportată la substanța uscată	Mj/gk (kcal/kg)	30.37 (7256)
	Puterea calorică superioară la analiză	Mj/gk (kcal/kg)	26.26 (6035)

Tabelul 4.4 Rezultatele pentru cărbunele de sorg

Sorg	Parametri	Unitate de măsură	Rezultate
	Umiditate (U)	%	2.28
Cenușă (Cs)	%	16.34	
Volatile (V)	%	25.27	
Carbon fix (FC)	%	56.11	
Puterea calorică inferioară la proba inițială	Mj/kg (kcal/kg)	25.27 (6037)	
Puterea calorică inferioară la analiză	Mj/ kg (kcal/kg)	25.28 (6038)	
Puterea calorică inferioară raportată la substanța uscată	Mj/ kg (kcal/kg)	31.12 (7434)	
Puterea calorică superioară la analiză	Mj/ kg (kcal/kg)	25.95 (6200)	

Tabelul 4.5 Rezultatele pentru cărbunele de rumeguș

Rumeguș	Parametri	Unitate de măsură	Rezultate
	Umiditate (U)	%	2.16
Cenușă (Cs)	%	2.55	
Volatile (V)	%	10.15	
Carbon fix (FC)	%	85.14	
Puterea calorică inferioară la proba inițială	Mj/gk (kcal/kg)	29.69 (7092)	
Puterea calorică inferioară la analiză	Mj/gk (kcal/kg)	29.69 (7092)	
Puterea calorică inferioară raportată la substanța uscată	Mj/gk (kcal/kg)	31.19 (7452)	
Puterea calorică superioară la analiză	Mj/gk (kcal/kg)	30.68 (7329)	

Tabelul 4.6 Rezultatele pentru cărbunele de paie

Paie	Parametri	Unitate de măsură	Rezultate
	Umiditate (U)	%	3.06
Cenușă (Cs)	%	15.11	
Volatile (V)	%	20.41	
Carbon fix (FC)	%	61.42	
Puterea calorifică inferioară la proba inițială	Mj/kg (kcal/kg)	25.27 (6037)	
Puterea calorifică inferioară la analiză	Mj/kg (kcal/kg)	25.27 (6038)	
Puterea calorifică inferioară raportată la substanța uscată	Mj/kg (kcal/kg)	30.80 (7358)	
Puterea calorifică superioară la analiză	Mj/kg (kcal/kg)	26.15 (6248)	

Interpretarea grafică a rezultatelor analizei fizico-chimice este redată în histogramele din figura 4.11.

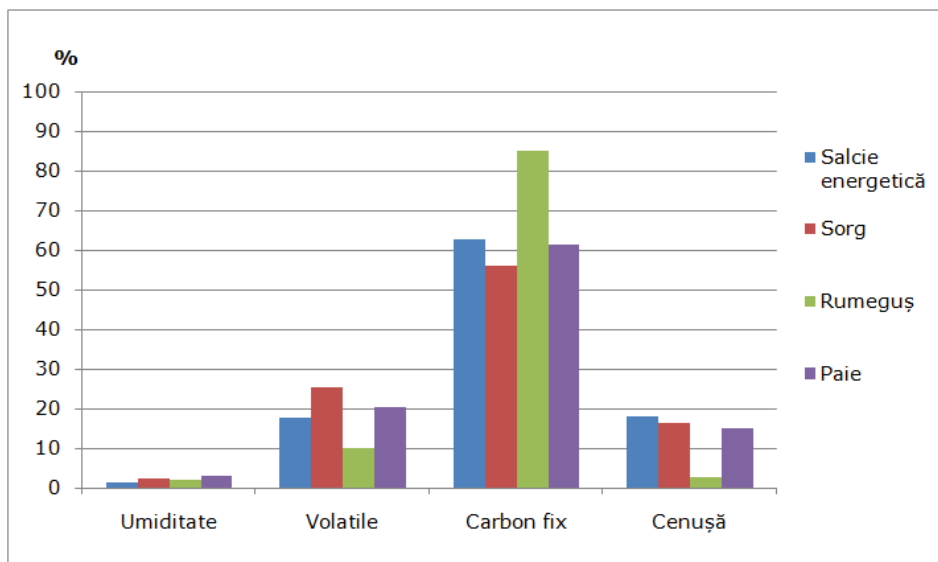


Fig.4.11 Rezultatele experimentale pentru cele patru tipuri de resurse de biomasă

Cele patru probe de cărbune, au un conținut scăzut de umiditate, cuprins într-un interval apropiat de valori între 1,48% pentru salcie și 3,06% pentru paie.

În ceea ce privește conținutul de carbon, cel mai mare procent se regăsește la cărbunele de rumeguș, 85,14%, în cazul celorlalte probe de cărbune valorile sunt în procente mai mici, cuprinse între 56,11% și 62,75%, fiind vizibilă relația de dependență între conținutul redus de cenușă și conținutul ridicat de carbon.

Din analiza rezultatelor obținute pentru conținutul de volatile, se poate observa că acesta este elementul compozițional de maximă variabilitate pentru cele patru probe de cărbune analizate. Cel mai mic procent de volatile (de 10,15 %), a fost înregistrat pentru rumeguș, iar la polul opus un procent mare de volatile a fost înregistrat pentru Sorg (25,27%).

În privința conținutului de cenușă, acesta prezintă valori apropiate pentru salcie, sorg și paie între 15,11% și 17,97%, un conținut mult mai ridicat decât în cazul rumegușului, unde conținutul de cenușă înregistrat a fost de doar 2,55%.

În urma procesului de piroliză realizat pe cele 4 probe de biomasă, la temperatura de 400°C, cu o viteză de încălzire de 10°C·min<sup>-1</sup>, s-a obținut cărbune în procente cuprinse între 32,4 % și 39,66 % din masa inițială de biomasă. Restul procentelor din masa inițială, sunt convertite în cele două categorii de biocombustibili prin gaze condensabile (cu posibilitate de obținere de bio-oil) și necondensabile (singaz).

În urma procesului de piroliză, practic masa inițială nu este pierdută, ci suferă o conversie în bio-combustibili cu puteri calorifice superioare.

Din rezultatele obținute (histogramele din fig. 4.12), putem observa că valorile de putere calorifică a celor patru probe de cărbune este ridicată, fiind comparabilă cu puterea calorifică a cărbunilor cunoscuți ca și combustibili convenționali. Valoarea cea mai mare a fost înregistrată la cărbunele de rumeguș 30,68 Mj·kg<sup>-1</sup>, ca urmare a procentului ridicat de carbon fix din compoziția acestuia.

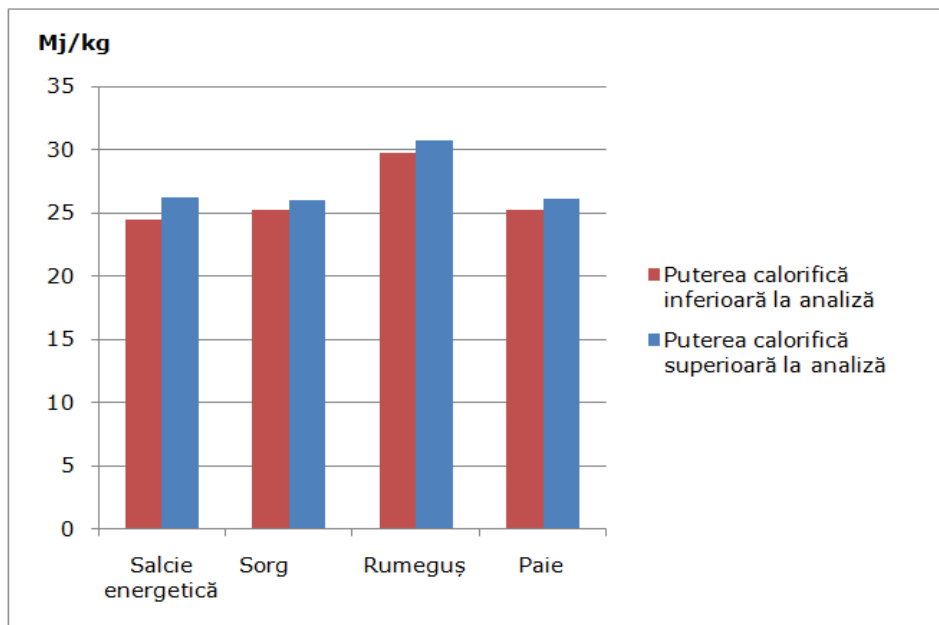


Fig.4.12 Valori comparative ale puterii calorifice pentru cele patru tipuri de resurse de biomasă

Prezența unui procent ridicat de volatili în cărbunele probelor de salcie energetică, sorg și paie, reflectă o conversie incompletă a materiei prime. Aceasta poate fi datorată unor factori de natură fizico-chimică precum: structura diferită de lignoceluloză la probele de biomasă, umiditatea materiei prime sau diametrul particulelor.

Pentru o conversie completă a fiecărui material, ar fi necesare o serie de experimente, în care să fie schimbați parametrii procesului, respectiv timpul de menținere la temperatura finală, sau viteza de încălzire, pentru determinarea parametrilor ideali pentru fiecare material în parte. Aceste schimbări de parametri, ar genera costuri suplimentare, datorate surplusului de energie necesară procesului de piroliză, fără a influența într-un procent semnificativ cantitatea și puterea calorică a cărbunelui.

#### **4.2.7 Concluzii parțiale:**

1. Avantajele conversiei de biomasă prin procesul de piroliză sunt multiple, plecând de la creșterea de densitate energetică, scăderea conținutului de umiditate, scăderea higroscopicității și în special creșterea puterii calorice.

2. Rezultatele puterii calorice, diferă pentru fiecare tip de biomasă, datorită compoziției chimice elementare și a compușilor chimici specifici fiecărei specii.

3. Comparativ cu puterea termică a speciilor de biomasă de  $18,51 \text{ Mj}\cdot\text{kg}^{-1}$  pentru rumeguș și  $19,7 \text{ Mj}\cdot\text{kg}^{-1}$  pentru salcie [59], în cadrul cercetărilor efectuate puterea termică a cărbunelui pentru rumeguș a fost de  $30,68 \text{ Mj}\cdot\text{kg}^{-1}$ , iar pentru salcie de  $26,26 \text{ Mj}\cdot\text{kg}^{-1}$ . În cadrul analizei de putere termică, rezultă că pentru cărbune s-a obținut o capacitate calorică cu 30 % - 50 %, mai mare față de materia primă.

4. Pentru a obține o capacitate calorică cât mai ridicată, condițiile de piroliză lentă, trebuie să asigure o conversie completă, astfel încât conținutul de cenușă din cărbunele de piroliză să fie mai mic de 3%, iar material volatil să fie sub 10%.

5. Din punct de vedere economic, pentru stabilirea condițiilor ideale de proces, este necesară o analiză pentru: costurile de operare pentru piroliză, capacitatea calorică a cărbunelui obținut și prețul obținut pentru valorificarea sa energetică.



## 5. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE. PERSPECTIVE ALE CERCETĂRII

Pornind de la interesul tot mai mare în cercetarea, dezvoltarea și implementarea unor soluții viabile pentru a acoperi cererea tot mai mare de energie, prezenta cercetare s-a axat pe studiul comportamentului unor elemente vegetale provenind de la cinci specii de biomasă (tulpini de sorg, salcie energetică tocată (chips), Pauwlonia tocată, rumeguș de lemn din procesarea industrială și paie (resturi vegetale din agricultură, cultura mare)), în procesul de piroliză lentă, corespunzător diferitelor condiții de proces.

*Evoluția temporală a biomasei pirolizate la valori diferite pentru parametri de temperatură, viteza de încălzire sau timpul de menținere, a fost analizată prin determinarea schimbărilor de natură fizică și chimică din care rezultă biocombustibili.*

*Analiza a fost completată, în ansamblu, prin calculul ratei procentuale a conținutului de cărbune obținut la finele fiecărui experiment.*

*Tot din evoluția temporală a biomasei s-a efectuat studiul cinetic, prin determinarea principalilor parametri cinetici utilizați în proiectarea sistemelor industriale de piroliză.*

În final, cercetarea realizată a confirmat aprecierile inițiale cu privire la faptul că specificitatea activităților din procesele industriale de piroliză lentă impun o abordare aparte a managementului unor astfel de procese.

### 5.1. Concluzii generale

Cercetarea efectuată, a presupus realizarea experimentelor de analiză termică, analiză fizico-chimică, interpretări și modelări matematice care permit formularea concluziilor desprinse din rezultatele obținute.

Astfel:

- Prin studiul transformărilor din piroliza materialelor vegetale s-au identificat principalele etape (corespunzător diferitelor condiții de proces), prin care biomasa este convertită în produși secundari de tipul biocombustibililor: uscarea, torefierea, devolatilizarea, carbonizarea și gazeificarea;
- Prin cercetare s-a demonstrat că utilizarea CO<sub>2</sub> ca gaz inert în procesul de piroliză poate deveni o alternativă serioasă la cel mai utilizat gaz inert din sistemele de piroliză- azotul; rezultă astfel, pentru rezultate quasiidentice, costuri de operare reduse determinate de prețul mai mic al CO<sub>2</sub> în comparație cu toate celelalte gaze inerte;
- Pentru a se obține randamente mari de cărbune în procesul industrial de piroliză, se recomandă o temperatură maximă de 500°C, la o viteză de încălzire de cel mult 10°C·min<sup>-1</sup>;
- Pentru obținerea unui conținut ridicat de bio-oil se recomandă ca procesul industrial de piroliză să funcționeze la temperaturi de peste 500°C cu viteze mari de încălzire;

- Creșterea procentului de singaz obținut din piroliză este posibilă, în condițiile desfășurării procesului la temperaturi de peste 800°C și viteză mică de încălzire;
- Comparând valorile obținute din experimente, s-au observat influențe similare ale prametrilor (factorilor) procesului de piroliză asupra producției de cărbune, pentru toate tipurile de biomasă testate;
- De fiecare dată, s-a observat o influență mai mare a temperaturii decât a vitezei de încălzire asupra randamentului în cărbune obținut (în plaja de valori setate, cu exprimarea normalizată);
- Randamentele maxime pentru cărbunele de piroliză din experimentele realizate, au fost: 40,88% pentru salcie, 39,67% pentru sorg, 32,5% pentru Paulownia, 39,45% pentru paie și 32,43% pentru rumeguș (asemănătoare cu cele obținute în literatura de specialitate pentru alte specii de biomasă);
- Rezultatele de calcul cinetic pentru cele două tipuri de biomasă, au valori cu diferențe sesizabile, ceea ce conduce la concluzia că structura compozițională (celuloză, hemiceluloză și lignină) a celor doua materiale (Sorg și Paulownia) este diferită. Piroliza efectuată în aceleași condiții de temperatură și viteză de încălzire, pentru materiale diferite, va determina reacții diferite;
- Prin interpretarea rezultatelor experimentale pentru analiza termogravimetrică la vitezele de încălzire de 2,5, 5, 7,5 și 10°C min<sup>-1</sup>, s-a evidențiat existența celor trei regiuni, prezentate în literatura de specialitate: deshidratarea, piroliza activă și piroliza pasivă;
- Sub aspect metodologic comparativ, se poate afirma că modelul de calcul cinetic KAS este mai relevant pentru explicarea fenomenelor din procesul de piroliză prin determinarea parametrilor cinetici în mai multe etape ale procesului, în comparație cu metoda lui Kissinger;
- Valorile energiei de activare obținute prin metoda Kissinger, sunt apropiate cu media valorilor obținute prin metoda KAS, de unde rezultă că metoda Kissinger poate fi utilizată pentru o estimare generală a energiei de activare în procesul de piroliză;
- Valorile factorului preexponențial (constanta de viteză) obținute prin metoda Kissinger, diferă substanțial în raport cu media valorilor factorului preexponențial obținute prin metoda KAS, justificarea poate veni din teoria complexului activat (metoda Kissinger pleacă de la premisele unei singure reacții cu un anumit număr de ciocniri între particule, pe când metoda KAS consideră că au loc mai multe reacții, din care numărul de ciocnirilor eficiente diferă, nu toate particulele cu energie de activare au o orientare favorabilă și formează noi legături);
- Rezultatele experimentelor de analiză fizico-chimică pentru probele de biomasă testate (umiditate, volatile, carbon fix și cenușă), au valorile comparabile cu rezultatele unor încercări similare pentru alte tipuri de biomasă studiate în literatura de specialitate;
- Materialele testate prezintă o compoziție quasisimilară, de unde rezultă că pot fi utilizate în aceeași instalație de piroliză.
- Din rezultatele analizei tehnice a cărbunelui de piroliză se observă că probele cu un conținut ridicat de carbon au un conținut redus de cenușă;
- Valorile pentru conținutul de volatile, au înregistrat o variabilitate maximă în cazul celor patru probe de cărbune analizate, procentul

- minim de volatile, a fost înregistrat pentru cărbunele din rumeguș, iar procentul maxim a fost înregistrat pentru cărbunele din sorg;
- Procentul ridicat de volatile din cărbunele probelor de sorg, salcie energetică și paie, se datorează conversiei incomplete a biomasei, care poate fi generată de factori de natură fizico-chimică (structura diferită de lignoceluloză la probele de biomasă, umiditatea materiei prime sau diametrul particulelor etc.);
  - Rezultatele determinărilor puterii calorifice a cărbunelui de piroliză, diferă în funcție de tipul de biomasă, în principal, datorită compoziției chimice elementare;
  - Dacă, inițial, puterea termică a speciilor de biomasă este de  $18,51 \text{ Mj}\cdot\text{kg}^{-1}$  pentru rumeguș și  $19,7 \text{ Mj}\cdot\text{kg}^{-1}$  pentru salcie, puterea termică a cărbunelui rezultat în cadrul cercetărilor efectuate a fost de  $30,68 \text{ Mj}\cdot\text{kg}^{-1}$ , pentru rumeguș și de  $26,26 \text{ Mj}\cdot\text{kg}^{-1}$ , pentru salcie (rezultă pentru carbune o capacitate calorică cu 30% - 50% mai mare față de capacitatea calorică pentru materia primă corespunzătoare);
  - Stabilirea condițiilor ideale de proces pentru o rentabilitate financiară, presupune în preambul o analiză pentru: costurile de operare a procesului de piroliză, determinarea capacității calorifice a cărbunelui obținut și a prețului posibil de valorificare energetică.

## 5.2. Contribuții personale

Lucrarea aduce o serie de contribuții personale, teoretice, experimentale și aplicative, bazate pe studiul documentar, modelarea teoretică și cercetările experimentale desfășurate pe parcursul întregii perioade de studiu.

### 5.2.1 Contribuții teoretice

Principalele contribuții teoretice sunt:

- analiza critică a principalelor tipuri de biomasă, în concordanță cu metodele și tehnologiile pentru valorificarea energetică a acestora;
- studiu documentar asupra stadiului actual al cercetărilor întreprinse în domeniul utilizării și valorificării biomasei în sisteme industriale de piroliză, cu accent pe sistemele de piroliză lentă („slow pyrolysis”);
- analiza critică a principalelor tipuri de reactoare de piroliză abordate ca elemente cheie în tehnologiile industriale de piroliză a biomasei;
- analiza comparativă a unor sisteme reprezentative pentru aplicațiile industriale ale procesului de piroliză;  
elaborarea unui model original pentru determinarea rapidă și exactă (printr-un singur experiment), a conținutului de umiditate, volatile, carbon fix și cenușă din biomasă, ca materie primă pentru procesul de piroliză industrială, utilizând  $\text{CO}_2$  ca gaz inert;
- elaborarea unui model de calcul cinetic pentru energia de activare și factorul preexponențial, considerați ca parametri ai procesului de piroliză.

### 5.2.2 Contribuții experimentale

Lucrarea aduce o serie de contribuții experimentale, dintre care se prezintă cele cu impact semnificativ:

- studiul comparativ experimental, prin analiza termogravimetrică, pentru analiza comportamentului a cinci tipuri de biomasă (sorg, salcie, Paulownia, rumeguș și paie), în procesul de piroliză lentă;
- determinarea influențelor specifice ale parametrilor de proces (temperatură, viteză de încălzire și durată), pentru principalele faze de transformare a biomasei în timpul procesului de piroliză lentă (uscare, torefiere, devolatilizare, carbonizare, gazeifiere), corespunzător la cinci tipuri de biomasă;
- realizarea unui model de calcul pentru energia de activare și factorul preexponențial prin compararea rezultatelor analizei cinetice privind mecanismul reacțiilor obținute prin procesul de piroliză lentă utilizând metoda lui Kissinger și metoda KAS;
- identificarea celor trei regiuni distincte de degradare (deshidratarea, piroliza activă și piroliza pasivă), a componentelor principale din structura biomasei (celuloză, hemiceluloză și lignină), pentru Paulownia și salcia energetică;
- analiza fizico-chimică a principalelor caracteristici ale cărbunelui rezultat din procesul de piroliză lentă, corespunzător la patru tipuri de biomasă utilizate ca materii prime.

### 5.2.3 Contribuții aplicative industrial

- se aduce în prim plan obținerea de biocombustibili (cărbune de piroliză) din noi tipuri de biomasă (Sorg, Paulownia sau salcia energetică), cu puteri calorice mărite, care pot fi utilizați ca sursă alternativă de energie la combustibilii neconvenționali;
- utilizarea CO<sub>2</sub> pentru menținerea mediului inert din procesul de piroliză, ca alternativă la cele mai utilizate gazele inerte din sistemele de piroliză (azot, argon), cu avantaje economice substanțiale;
- stabilirea valorilor optime ale parametrilor de proces de piroliză lentă pentru cinci tipuri de biomasă (sorg, salcie, Paulownia, rumeguș și paie), prin analiza termogravimetrică, pentru a asigura o conversie rațională în biocombustibili;
- optimizarea procesului industrial de piroliză lentă prin determinarea, pe cale experimentală a unor funcții de predicție a conținutului de cărbune obținut prin procesul de piroliză lentă pentru cinci tipuri de biomasă (sorg, salcie, Paulownia, rumeguș și paie), având ca variabile independente temperatura de piroliză și viteza de încălzire din sistem.

### **5.3 Perspective de dezvoltare ulterioară a cercetării**

Principalele direcții de studiu identificate ca urmare a experienței acumulate prin prezenta cercetare sunt:

- extinderea cercetărilor experimentale pentru alte materii prime din categoria biomasei, dar și a altor produse biologice cu potențial energetic nevalorificat;
- extinderea cercetărilor experimentale privind analiza caracteristicilor celorlalte produse valoroase rezultate din piroliza biomasei (uleiul de piroliză și singazul);
- deschiderea unei noi direcții de cercetare, legată de studiul influenței proprietăților fizice ale materiei prime (biomasa), a duratei procesului și a debitului de gaz inert din sistem, asupra pirolizei lente;
- realizarea unui prototip industrial pentru piroliza lentă a unei game diverse de materii prime de tip biomasă, care permit o valorificare mai bună.

# **LISTA PUBLICAȚIILOR REZULTATE ÎN URMA CERCETĂRII DOCTORALE, PUBLICATE SAU ACCEPTATE SPRE PUBLICARE, SUB AFILIERE UPT**

**Ing. Filipovici Alexandru**

## **1. Lucrări științifice publicate în reviste indexate Web of Science-WoS (ISI)**

- [1] A. Filipovici, D. Țucu, A. Bialowiec, P. Bukowski, G.C. Crișan, S. Lica, j. Pulka, A. Dyjakon, M. Debowski. : " Effect of Temperature and Heating Rate on the Char Yield in Sorghum and Straw Slow Pyrolysis", Revista de Chimie, Vol. 68, Issue 3, pp. 576-580, 2017 (WEB OF SCIENCE – THOMSON REUTERS)

## **2. Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice (Proceedings) indexate Web of Science-WoS (ISI) Proceedings**

- [1] A. Filipovici, A. V. Mnerie, D. Badescu, M. Bota, S. Maris, V. Baesu, T. Slavici, D. Ungureanu: "Agribusiness projects assessment using cost-benefit analyses", Proceedings of the 42nd International Symposium on Agricultural Engineering, Actual Tasks on Agricultural Engineering, Opatija, Croatia, pp. 439-446, 2014 (WEB OF SCIENCE – THOMSON REUTERS)
- [2] D. Țucu, A. Filipovici, "Controlled stems cutting module for src nurseries", Proceedings of the 42nd International Symposium on Agricultural Engineering, Actual Tasks on Agricultural Engineering, Opatija, Croatia, pp. 397-404, 2014. (WEB OF SCIENCE – THOMSON REUTERS)
- [3] A. Filipovici, D. Tucu, : "Study of slow pyrolysis process in the case of energetic willow from banat region" , Proceedings of the 44nd International Symposium on Agricultural Engineering, Actual Tasks on Agricultural Engineering Opatija, Croatia, pp. 397-404, 2016

## **3. Lucrări științifice publicate în reviste de specialitate indexate BDI**

- [1] A. Filipovici, D. Tucu „A method of using rural biomass resource in a pyrolysis unconventional system for heating” , Nonconventional Technologies Review Romania, vol. XVIII, Nr. 2/2014, , pp. 57-61, 2014
- [2] A. Filipovici , D. Tucu , M. Adam, POTENTIAL OF USING BIOMASS RESOURCES IN PYROLYSIS SYSTEMS TO OBTAIN HEATING IN RURAL COMMUNITIES FROM ROMANIA, Journal of EcoAgriTourism, Vol. 11, no. 1, , pp. 35-41, 2015

## BIBLIOGRAFIE

- [1] Alen R., Kuoppala E., Oesch P.: „Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis“, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 36, pp. 137-148, 1996
- [2] Amonette J.E., Joseph S.: “Characteristics of biochar: Microchemical properties“, Lehmann J, Joseph S, editors. *Biochar for Environmental Management Science and Technology*, London, UK: Earthscan; 2009 (Second Edition)
- [3] Amutio M., Lopez G. și alții: “Flash pyrolysis of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region within the framework of the BioREFINA-Ter project“, *Bioresource Technology*, Vol. 129, pp. 512-518, 2013
- [4] Antal M.J., Grönli M.: “ The art, science, and technology of charcoal production“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol;42, pp. 1619-1640, 2003
- [5] ASTM D1762: „ Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal“, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA (USA), DOI: 10.1520/ D1762-84R07, 2008
- [6] ASTM E1131: „Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry“, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA (USA), 2008
- [7] ASTM E871: „Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels“, ASTM International, West Conshohocken, PA (USA), 2006
- [8] ASTM: „Standard test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke D3175-11“, American Society for Testing and Materials, Vol 2007, West Conshohocken, PA (USA), 2011
- [9] Barrow C.J.: “Biochar: Potential for countering land degradation and for improving agriculture“, *Applied Geography*, Vol. 34, pp. 21-28, 2012
- [10] Biagini E., Lippi F., Petarca L., Tognotti L.: „Devolatilization rate of biomasses and coal biomass blends: an experimental investigation“, *Fuel*, Vol 81(8), pp. 1041-1050, 2002
- [11] Bludau D.A.: „Harvest and storage of sweet sorghum 5th E.C Conference biomass for energy industry“, *Conference biomass for energy and industry, Policy, Environment, Production and Harvesting*, Lisbon, Portugal, Vol. 1 , pp. 1260-1266, 1990
- [12] Bourke J., Manley-Harris M., Fushimi C., Dowaki K., Nunoura T., Antal Jr. M.J.: “Do all carbonised charcoals have the same structure? A model of the chemical structure of carbonized charcoal“, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol 46, pp. 5954-5967, 2007
- [13] Bridgwater A.V., Carson P., Coulson M.: „ A comparison of fast and slow pyrolysis liquids from mallee “ , *International Journal of Global Energy Issues*, Vol. 27, No.2, pp.204-206, 2007
- [14] Bridgwater A.V., Czernik S., Piskoz J.:“ A overview of fast pyrolysis“, *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, Vol 27, pp. 1367-1373, 2005
- [15] Bridgwater A.V.: “ Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading“, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 38, pp. 68-94, 2012
- [16] Brown J. N.: "Development of a lab-scale auger reactor for biomass fast pyrolysis and process optimization using response surface methodology" (2009). Graduate Theses and Dissertations. 10996. <http://lib.dr.iastate.edu/etd/10996>

- [17] Brown R.: "Biochar production technology", Lehmann J., Joseph S., editors. Biochar for Environmental Management. London: Earthscan; Capitoulul 8, 2009
- [18] BS EN ISO 18122: 2015: „Solid biofuels. Determination of ash content”, BSI, ISBN 9780580972713, 2015
- [19] BS EN ISO 18123:2015: „Solid biofuels. Determination of the content of volatile matter”, BSI, ISBN 9780580972720, 2015
- [20] BS EN ISO 18134-1:2015: „ Solid biofuels. Determination of moisture content. Oven Dry Method. Total moisture. Reference method”, BSI, ISBN 9780580814297, 2015
- [21] Cantrell K.B., Martin J.H., Ro K.S.: „Application of thermogravimetric analysis for the proximate analysis of livestock wastes”, Journal of ASTM International, Vol. 7, Nr. 3, ISSN 1546-962X, pp.1-13, 2010
- [22] Cetin E., Moghtaderi B., Gupta R., Wall T.F.: "Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars", Fuel, Vol. 83, pp. 2139-2150, 2004
- [23] Cornelissen T., Yperman Y., Reggers G., Schreurs S., Carleer R.: "Flash co-pyrolysis of biomass with polylactic acid. Part 1: Influence on bio-oil yield and heating value ", Fuel, Vol. 87, pp.1031-1041, 2008
- [24] Couher C, Commandre JM, Salvador S.: "Failure of the component additively rule to predict gas yields of biomass in flash pyrolysis at 950°C", Biomass Bioenergy, Vol 33, pp. 316-326, 2009
- [25] Crutzen P.J., Mosier A.R.: Smith K.A., Winiwarter W.: „N<sub>2</sub>O Release from Agro-biofuel Production Negates Global Warming Reduction by Replacing Fossil Fuels", Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, Vol. 7, pp. 11191-11205, 2007
- [26] Daubert T.E., Danner R.P.: Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals", Chemisphere Publishing Corporation, New York
- [27] Dawei A., Zhimin W., Shuting Z., Hongxing Y.: "Low temperature pyrolysis of municipal solid waste: Influence of pyrolysis temperature on the characteristics of solid fuel", International Journal of Energy Research.: Vol. 30, pp. 349-357, 2006
- [28] Dell'Antonia D.: Biomass combustion Overview of Key Technologies – Benchmarking and Potentials, SMART Energy – Network of Excell, University of Udine
- [29] Demibars A.: „Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review" Applied Energy, Vol. 86, pp. 108-117, 2009
- [30] Demibas A., Arin G.: " An overview of biomass pyrolysis ", Energy Source Part A, Vol .24, pp. 471-482, 2002
- [31] Demirbas A.: „Combustion characteristics of different biomass fuels", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 30, pp. 219-230, 2004
- [32] Demirbas A.: „Competitive liquid biofuels from biomass", Applied Energy, Vol. 88, pp. 17-28, 2011
- [33] Demirbas A.: „Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 72, pp. 243-248, 2004
- [34] Demirbas A.: „Mechanism of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass", Energy Conversion Management 2000, Vol. 41, pp.633-646, 2000
- [35] Demirbas A.: „Partly chemical analysis of liquid fraction on flash pyrolysis products from biomass in the presence of sodium carbonate", Energy Conversion and Management, Vol. 43, pp. 1801-1809, 2002
- [36] Demirbas A.: „Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol 73, pp 39-43, 2005



- [37] Demirbas A.: „Securing the Planet’s Future Energy Needs”, *Energy Conversion and Management*, Vol. 50, pp. 2239-2249, 2009
- [38] Deng Y.Y., Koper M., Haigh M., Dornburg V.: „Country-level assessment of long-term global bioenergy potential”, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 74, pp. 253-267, 2015
- [39] Diep N.Q., Sakanishi K., Nakagoshi N., Fujimoto S., Minowa T. : „Potential for rice straw ethanol production in the mekong delta. Vietnam”, *Renewable Energy*, Vol. 74, pp.456-463, 2015
- [40] Downie A., Crosky A., Munroe P.:“ Physical properties of biochar”, Lehmann J, Joseph S, editors, *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. London, UK: Earthscan; 2009
- [41] Downie A.: BEST pyrolysis technology: A solution for the greenhouse challenge. *Best energies*, Australia. *Thermal Net Newsletter*, 5, pp 5, 2007
- [42] EIA (2007) *Annual Energy Review 2006*. Energy Information Administration, US Department of Energy, 2006
- [43] Energy Information Administration (2007) *International Primary Energy Production*, US Department of Energy, 2007
- [44] Faaij A.: „Developments in international bioenergy markets and trade”, *Biomass and Bioenergy*, Vol 38, pp. 657-659, 2008
- [45] Farrell A.E., Plevin R.J. Turner B.T., Jones A.D., O'Hare M., Kammen D. M.: „Ethanol Can Contribute to Energy and Environmental Goals” *Science*, Vol. 311, pp. 506-508, Jan. 27, 2006
- [46] Fernandes S.D., Trautmann N. M., Streets D. G., Roden C. A., Bond T. C.: „Global biofuel use, 1850-2000”. *Global Biogeochem. Cycles*, Vol. 21 DOI: 10.1029/2006GB002836, Mai (2007)
- [47] Field C.B., Campbell J.E., Lobell D.B.: „Biomass energy: the scale of the potential resource”, *Trends in Ecology and Evolution*, Vol. 23, Nr. 2, pp. 65–72, Februarie 2008
- [48] Filipovici A., Mnerie A. V., Badescu D., Bota M., Maris S., Baesu V., Slavici T., Ungureanu D.: “Agribusiness projects assessment using cost-benefit analyses”, *Proceedings of the 42nd International Symposium on Agricultural Engineering, Actual Tasks on Agricultural Engineering*, Opatija, Croatia, pp 439-446, 2014
- [49] Filipovici A., Ţucu D., Adam M.: „ Potential of using biomass resources in pyrolysis systems to obtain heating in rural communities from Romania”, *Journal of EcoAgriTourism*, Vol. 11, no. 1, pp: 35-41, 2015
- [50] Filipovici A., Ţucu D., Bialowiec A., Bukowski P., Crişan C.C., Lica S., Dyjakon A., Debowski M.: “Effect of Temperature and Heating Rate on the Char Yield in Sorghum and Straw Slow Pyrolysis”, *Revista de chimie*, Vol. 68(3), pp. 576-580, 2017
- [51] Filipovici A., Ţucu D.: “Study of slow pyrolysis process in the case of energetic willow from banat region”, *Proceedings of the 44<sup>th</sup> international Symposium on Agricultural Engineering: Actual Tasks on Agricultural Engineering*, pp. 387-404, Opatija, Croatia, February 2016
- [52] Garcia R., Pizarro C., Lavin A.G., Bueno J.L.: „Biomass proximate analysis using thermogravimetry”, *Bioresource Technology*, Vol 139, pp. 1-4, 2013
- [53] Garcia-Perez M., Lewis T., Kruger C.E.: “Methods for Producing Biochar and Advanced Biofuels in Washington State. Part 1: Literature Review of Pyrolysis Reactors. First Project Report”, *Department of Biological Systems Engineering and the Center for Sustaining Agriculture and Natural Resourcec*, Washington State University, Pullman, 2011

- [54] Gaskin J.W., Steiner C., Harris K., Das K.C., Bibens B.: "Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use", Transactions of the ASABE.;Vol. 51, pp. 2061-2069, 2008
- [55] Gil M.V., Rianza J., Alvarez L., Pevida C., Pis J.J., Rubiera F.: „Kinetic models for the oxy-fuel combustion of coal and coal/biomass blend chars obtained in N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> atmospheres". Energy. Vol. 48(1), pp. 510-518, 2012
- [56] Gnansounou E., Dauriat A., Wyman C.E.: „ Refining sweet sorghum to ethanol and sugar: economic trade-offs in the context of North China", Bioresource Technology, Vol 96, pp. 985-1002, 2005
- [57] Goia (Maxim) V.: „Sisteme de conversie energetică prin gazeificarea cărbunilor și biomasei cu captare de CO<sub>2</sub>", Universitatea „Babeș-Bolyai” , Teza de doctorat ,Cluj-Napoca Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, 2011
- [58] González J.F., Román S., Encinar J.M., Martín G.: " Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons" Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 85, pp. 134-141, 2009
- [59] Grîu (Dobrev) T.B.: „ Evaluarea și mărirea puterii calorice a biomasei lemnoase", Teză de doctorat, Universitatea Transilvania din Brasov, 2014
- [60] He M., Xiao B., Liu S., Hu Z., Guo X., Luo S.: "Syngas production from pyrolysis of Municipal solid waste (MSW) with dolomite as downstream catalysts", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 87, pp. 181-187, 2010
- [61] Hernandez-Mena L.E., Pecora A.A.B., Belardo A.L.: "Slow Pyrolysis of Bamboo Biomass: Analysis of Biochar Properties", Chemical Engineering Transactions, Vol. 37, pp. 115-120, 2014
- [62] Higman C., Van Der Burgt M.: „Gasification Second edition", Elsevier Science, 2008
- [63] Houghton, R.A., Hobbie J.E., Melillo J.M., Moore B., Peterson B.J., Shaver G.R., Woodwell G.M.: „Changes in the Carbon Content of Terrestrial Biota and Soils between 1860 and 1980: A Net Release of CO<sub>2</sub> to the Atmosphere", Ecological Monographs, Vol. 53, Nr. 3, pp. 235-262, 1983
- [64] Hu S., Jess A., Xu M.: „ Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: Comparison of different kinetic models", Fuel, 86, pp: 2778-2788, 2007.
- [65] ISO 1928:1995: „Solid mineral fuels - Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method, and calculation of net calorific value", 1995
- [66] Kantarelis E., Zabaniotou A.: „Valorization of cotton stalks by fast pyrolysis and fixed bed air gasification for syngas production as precursor of second generation biofuels and sustainable agriculture", Bioresource Technology, Vol. 100, pp. 942-947, 2009
- [67] Khalil R.A., Meszaros E., Grønli M.G., Varhengyi G., Mohai I., Marosvolgyi B., Hustad J.E.: „Thermal analysis of energy crops Part I: the applicability of a macro-thermodynamic balance for biomass studies", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 81, Issue 1, pp. 52-59, 2008
- [68] Lai Z., Ma X., Tang Y., Lin H.: „Thermogravimetric analysis of the thermal decomposition of MSW in N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmospheres", Fuel Process Technology., Vol. 102, pp. 18-23, 2012
- [69] Landanai S., Vinterback J.: „Global Potential of Sustainable Biomass for Energy", Swedish University of Agricultural Sciences Department of Energy and Technology, ISSN 1654-9406, Uppsala, 2009
- [70] Lehmann J.: "Biochar for Environmental Management", Science and Technology, Earthscan Publishers Ltd, 2009
- [71] Lilian D.M., Crnkovic P. M., Ribeiro C.A., Crespi M.S.: „ New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO<sub>2</sub> atmosphere", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol 128, pp.1-14, 2017

- [72] Lua A.C., Yang T., Guo J.: "Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 72, pp.279-287, 2004
- [73] Mao Y., Li J., Li S., Chang S., Zhao G.: "The mass transfer of sugar in sweet sorghum stalks for solid state fermentation process", *Fuel*, Vol. 144, pp. 90-95, 2015
- [74] Marcio L. de Souza-Santos: "Solid Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation, and Equipment Operations", CRC Press Taylor & Francis Group, SBN 9780824709716, 2004
- [75] Marshall(Sandy) A.J., Ping F. Wu, Sang Hun Mun, Charles Lalonde : "Commercial Application of Pyrolysis Technology in Agriculture", American Society of Agricultural and Biological Engineers, Quebec Canada, Iulie 2014
- [76] Mayoral M.C., Izquierdo M.T., Andres J.M., Rubio B. : " Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis", *Thermochimica Acta*, 370, pp. 91-97, 2001
- [77] McDonought W.: "The Hannover Principles. Design for Sustainability. Prepared for EXPO 2000, the World's Fair", Hannover Germany, 2000
- [78] McMillian M.H., Lawson S.A.: "Experimental and modeling study of hydrogen/syngas production and particulate emissions from a natural gas-fueled partial oxidation engine", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 31, pp. 847-860 2006
- [79] Mild Coal Gasification Project A DOE Assessment, U.S. Department of Energy National Energy Technology Laboratory, <https://www.netl.doe.gov>, Martie 2002
- [80] Ministerul Economiei: "Studiu privind evaluarea potențialului energetic actual al surselor regenerabile de energie în romania (solar, vânt, biomasă, microhidro, geotermie), identificarea celor mai bune locații pentru dezvoltarea investițiilor în producerea de energie electrică neconvențională", [http://www.minind.ro/domenii\\_sectoare/energie/studii/potential\\_energetic.pdf](http://www.minind.ro/domenii_sectoare/energie/studii/potential_energetic.pdf), accesat 24.12.2017
- [81] Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H.: "Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil": A critical review, *Energy Fuels*, Vol. 20, pp. 848-889, 2006
- [82] Moon J., Lee J., Lee U., Hwang J.: "Transient behavior of devolatilization and char reaction during steam gasification of biomass", *Bioresource Technology*, Vol. 133, pp. 429-436, 2013
- [83] Oladokun O., Nyakuma B.B., Wong L.S., Abdullah T.A.T, Ahmad A.: "Model Free Kinetic Analysis of Imperata Cylindrica", *Conference on Emerging Energy and Process Technology*, 2014
- [84] Ostovareh S., Karimi K., Zamani Akram.: "Efficient conversion of sweet sorghum stalks to biogas and ethanol using organosolv pretreatment", *Industrial Crops and Products*, Vol 66, pp. 170-177, 2015
- [85] Papagiannakis R.G., Rakopoulos C.D., Hountalas D.T., Giakoumis E.G.: "Study of the Performance and exhaust emissions of a spark-ignited engine operating on syngas fuel", *International Journal of Alternative Propulsion*, Vol. 2, pp. 190-215 2007
- [86] Pănoiu N. A.: "Cazane de abur", București, Editura Didactică și Pedagogică, 1982
- [87] Peterson A.A., Vogel F. și alții: "Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of suband supercritical water technologies", *Energy Environmental Science*, Vol. 1, pp. 32-65, 2008
- [88] Potter C.S., Randerson J.T., Field C B., Matson P.A., Vitousek P.M., Mooney H.A., Klooster S.A.: "Terrestrial ecosystem production: A process model based on global satellite and surface data", *Global Biogeochemical Cycles*, Vol. 7, pp. 811-841

- [89] Rezaiyan J., Cheremisinoff N. P.: "Gasification Technologies: „A Primer for Engineers and Scientists” , CRC Press Taylor & Francis Group, 2005
- [90] Rocha J.D., Olivares-Gómez E., Mesa-Pérez J.M., Cortez L.A.B., Seye O., Brossard-González L.E.: "The demonstration fast pyrolysis plant to biomass conversion in Brazil" Proceedings of World Renewable Energy Congress VII (WRC 2002), Cologne, Germania, 2002
- [91] Roy C., Blanchette D., Korving L., Yang J., DeCaumia B.: "Development of a novel vacuum pyrolysis reactor with improved heat transfer potential", Bridgewater AV, Boocock DGB, editors. Developments in Thermochemical. Biomass Conversion.: Blackie Academic and Professional, pp. 351-367, London, UK, 1997
- [92] Rutto L.K., Brandt M., Ren S., Kering M.K.: „Juice ethanol and grain yield potential of five sweet sorghum (*Sorghum bicolor* [L] Moench) cultivars J.", Sustainable Bioenergy Systems, Vol 3, pp. 113-118, 2013
- [93] Sabine C.L., Heimann M., Artaxo P., Bakker D.C.E., Chen C.T.-A., Field C.B, Gruber N, Le Quere C, Prinn R.G. , Richey J.E., Romero Lankao P., Sathaye J.A., Valentini R.: „*Current status and past trends of the global carbon cycle*” , The Global Carbon Cycle: Integrating Humans, Climate and the Natural World. Island Press, pp. 17-44, 2004
- [94] Shudo T., Nagano T., Kobayashi M.: "Combustion characteristics of waste pyrolysis gases in an internal combustion engine", International Journal of Automotive Technology, Vol. 4, pp 1-8, 2003
- [95] Slade R., Bauen A., Gross R.: „Global bioenergy resources", Natural Climate Change, Vol. 4, pp. 99-105, 2014
- [96] Slopiecka K., Bartocci P., Fantozzi F., „Thermogravimetric analysis and Kinetic study of popular wood pyrolysis", Third International Conference on Applied Energy, pp: 1687-1698, 16-18 Mai 2011
- [97] Stull D.R., Sinke G.C. si alții: „The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", Robert F. Krieger Publishing Co., Malabar, 1987
- [98] Torquato L.D.M., Crnkovic P.M., Ribeiro C.A., Crescpi M.S., „New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO<sub>2</sub>", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 128, pp: 1-14., 2016
- [99] Țucu D., Filipovici A.: "Controlled stems cutting module for src nurseries", Proceedings of the 42nd International Symposium on Agricultural Engineering, Actual Tasks on Agricultural Engineering, Opatija, Croatia, pp 397-404, 2014.
- [100] Ungureanu C.: „Generatoare de abur pentru instalații energetice, clasice și nucleare,", București, Editura Didactică și Pedagogică, 1978
- [101] Van Zwieten L., Kimber S., Morris S., Chan K.Y., Downie A., Rust J., Joseph S., Cowie A.: Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility", Plant and Soil, Vol. 329; pp 235 - 246, 2010
- [102] Vand de Velden M., Baeyens J., Brems A., Janssens B., Dewil R.: „Fundamentals kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction", Renewable Energy, Vol. 35, pp. 232-242, 2010
- [103] Wagnenaar B., Prins W., Van Swaaij W.: Pyrolysis of Biomass in the Rotating Cone Reactor: Modeling and Experimental Justification", Chemical Engineering Science, Vol. 49 nr.24B, pp. 5109-5126, 1994
- [104] Warne S.S.J. „Proximate analysis of coal, oil shale, low quality fossil fuels and related materials by thermogravimetry", TrAC Trends in Analytical Chemistry, Vol 10, Issue 6 , pp. 195-199, 1991
- [105] Wei L., Thomasson J.A., Bricka R.M., Batchelor W.D., Columbus E.P., Wooten J.R.: "Experimental Study of a Downdraft Gratiifier"; ASABE Meeting Paper No. 066029.

- St. Joseph, Michigan: American Society of Agricultural and Biological Engineers; 2006
- [106] Wu X.R., Staggenborg S., Propher J.L., Rooney W.L., Yu J.M., Wang D.H.: „Features of sweet sorghum juice and their performance in ethanol fermentation”, *Industrial Crop and Products*, Vol. 31, pp. 164-170, 2010
- [107] Xegada-Lizarazu W., Monti Andrea.: „An Integrated Approach to Harvest and Storage of Sweet Sorghum at Farm Scale”, *Bioenergy Resource*, Vol. 8, pp. 450-458, 2015
- [108] Yan Q. Toghiani H., You F., Cai Z., Zhang J.: „Effects of Pyrolysis Conditions on Yield of Bio-Chars from Pine Chips”, *Forest Products Journal*, Vol. 61(5), pp. 367-371, 2011
- [109] Zaman C.Z., Pal K. și alții: „Pyrolysis A Sustainable Way to Generate Energy From Waste”, *Pyrolysis*, ISBN 978-953-51-3312-4, 2017
- [110] [www.aitt.asm.md/userfiles/file/Proiect\\_BIOPROD\\_AGRO\\_2%5B1%5D.pdf](http://www.aitt.asm.md/userfiles/file/Proiect_BIOPROD_AGRO_2%5B1%5D.pdf), accesat 08.12.2017
- [111] [www.elearn.luanar.ac.mw/repoz/AENG352/lec10.pdf](http://www.elearn.luanar.ac.mw/repoz/AENG352/lec10.pdf), accesat 05.07.2016
- [112] [www.instal.utcb.ro/site/proiectecoordonare/serefen/cib.pdf](http://www.instal.utcb.ro/site/proiectecoordonare/serefen/cib.pdf), accesat 03.04.2015
- [113] [www.lectii-virtuale.ro/teorie/viteza-de-reactie](http://www.lectii-virtuale.ro/teorie/viteza-de-reactie), 09.12.2017, accesat 03.04.2017
- [114] [www.nett21.gec.jp/JSIM\\_DATA/WASTE/WASTE\\_3/html/Doc\\_436.html](http://www.nett21.gec.jp/JSIM_DATA/WASTE/WASTE_3/html/Doc_436.html), accesat 05.08.2017
- [115] [www.ro-bul-ret.eu/images/stories/results/ret/ui-10.pdf](http://www.ro-bul-ret.eu/images/stories/results/ret/ui-10.pdf), accesat 09.12.2017
- [116] [www.utm.md/meridian/2009/MI\\_1\\_2009/11\\_Tutunaru\\_T\\_Producerea.pdf](http://www.utm.md/meridian/2009/MI_1_2009/11_Tutunaru_T_Producerea.pdf), accesat 10.12.2017
- [117] [www.dmmr.ro/uploads/files/Biocombustibil%20final.pdf](http://www.dmmr.ro/uploads/files/Biocombustibil%20final.pdf), accesat 10.12.2017
- [118] [www.kwg.ro/ro/](http://www.kwg.ro/ro/), accesat 04.05.2016
- [119] [www.newworldencyclopedia.org/entry/Sorghum](http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Sorghum), accesat 04.05.2016
- [120] [www.petroleumclub.ro/downloads/GasForum2011/Vasilie\\_NIKOLIC-ABR.pdf](http://www.petroleumclub.ro/downloads/GasForum2011/Vasilie_NIKOLIC-ABR.pdf), accesat 08.12.2017
- [121] [www.rasfoiesc.com/educatie/chimie/NOTIUNI-DE-CINETICA-CHIMICA14.php](http://www.rasfoiesc.com/educatie/chimie/NOTIUNI-DE-CINETICA-CHIMICA14.php), accesat 09.12.2017
- [122] [www.sterlingsihi.com/cms/ro/Romania/home/piete/sectorul-industrial/produce-alimentare/productia-de-biodiesel-si-bioetanol/producerea-bioetanolului.html](http://www.sterlingsihi.com/cms/ro/Romania/home/piete/sectorul-industrial/produce-alimentare/productia-de-biodiesel-si-bioetanol/producerea-bioetanolului.html), accesat 14.12.2017
- [123] [www.studentie.ro/cursuri/chimie/cinetica-chimica\\_i47\\_c1095\\_118684.html](http://www.studentie.ro/cursuri/chimie/cinetica-chimica_i47_c1095_118684.html), accesat 09.12.2017
- [124] [www.transelectrica.ro/web/tel/home](http://www.transelectrica.ro/web/tel/home), accesat 10.12.2017