

УДК 62-664.2

ПЕРЕРАБОТКА ПОДСОЛНЕЧНОЙ ЛУЗГИ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ТОРРЕФИКАЦИИ

© *С.И. Исламова^{1*}, А.Б. Добрынин^{2,3}*

¹ *Институт энергетики и перспективных технологий ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Лобачевского, 2/31, Казань, 420111 (Россия), e-mail: isvetulia@mail.ru*

² *Институт органической и физической химии им. А.А. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Академика Арбузова, 8, Казань, 420088 (Россия)*

³ *Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева, ул. К. Маркса, 10, Казань, 420111 (Россия)*

В работе впервые представлено экспериментальное исследование переработки гранулированной подсолнечной лузги методом окислительной торрефикации внутри слоя каолинового шамота. Температура процесса составляла 280 °С, что способствовало существенным изменениям химического состава, теплотехнических свойств и морфологии растительной биомассы. Каолиновый шамот использовался для ограничения поступления кислорода к гранулам подсолнечной лузги и подавления реакций окисления и не оказывал каталитического действия на процесс деструкции биомассы. Время торрефикации и высота слоя каолинового шамота варьировались в диапазоне 30–60 мин и 3–5 см соответственно. В результате окислительной торрефикации получено уменьшение количества летучих веществ в образцах подсолнечной лузги, а также увеличение зольности и фиксированного углерода. Сравнение атомных соотношений Н/С и О/С до и после торрефикации показало, что элементный состав подсолнечной лузги переместился в сторону торфа. Максимальное значение теплоты сгорания (22 МДж/кг) получено для образца, торрефицированного при времени 60 мин и высоте каолинового слоя 4 см. При исследуемой температуре осуществлялся диффузионный режим торрефикации, и наибольшее влияние на изменение массового выхода оказывало время процесса. Выявлено, что в процессе окислительной торрефикации каолиновый шамот эффективно уменьшал диффузию кислорода в биомассу и подавлял реакции окисления. Полученная торрефицированная подсолнечная лузга характеризовалась улучшенными топливными свойствами, что может положительно повлиять на скорость и эффективность ее последующей термохимической конверсии.

Ключевые слова: биомасса, гранулы из лузги подсолнечника, окислительная торрефикация, каолин, теплотехнические свойства, морфология, массовый выход, водопоглощение.

Введение

Россия занимает второе место после Украины по производству подсолнечника (*Helianthus annuus L*) – крупной травянистой культуры, широко культивируемой во всем мире благодаря относительно короткому циклу роста, высокой устойчивости к засухе и адаптации к различным почвенным условиям. Лузга подсолнечника является побочным продуктом производства подсолнечного масла и составляет 45–60% от веса семян в зависимости от сорта подсолнечника и отделяется от ядра в процессе измельчения, чтобы получить лучшее прессование семян и более высокий выход масла. В настоящее время присутствует тенденция увеличения мирового спроса на продукты переработки семян подсолнечника, поэтому его валовый сбор преимущественно растет, а посевные площади увеличиваются ежегодно. При этом на маслоэкстракционных предприятиях существует проблема

накопления большого количества отходов подсолнечного производства из-за отсутствия эффективных технологий переработки и утилизации [1, 2].

Изменение климата и выбросы CO₂ увеличивают потребность в более чистых технологиях преобразования энергоресурсов, что делает биомассу

Исламова Светлана Ивановна – кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории энергетических систем и технологий, e-mail: isvetulia@mail.ru
Добрынин Алексей Борисович – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории дифракционных методов исследований, доцент кафедры конструирования и технологии производства электронных средств, e-mail: aldo@iopc.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

перспективным экологическим видом энергетического сырья [3]. Согласно литературным данным, подсолнечная лузга может перерабатываться и использоваться в процессах получения альтернативного топлива: лигноцеллюлозных брикетов [4], биотоплива из лузги подсолнечника и органических отходов животноводства и птицеводства [5]. Как известно, подсолнечная лузга является CO_2 нейтральной, имеет низкую зольность и низкое содержание серы. Поэтому подсолнечная лузга может служить экологически безопасным растительным сырьем для получения биотоплива и использования в термохимических процессах [6]. Известно, что сырая лузга подсолнечника имеет некоторые недостатки, такие как низкая гидрофобность, насыпная плотность и теплотворная способность, а также высокое содержание влаги и летучих веществ. Одним из перспективных способов переработки подсолнечной лузги является гранулирование и торрефикация, что позволяет получить улучшенное биотопливо с повышенной теплотворной способностью и механической прочностью, а также высокой плотностью энергии и низкой биоразлагаемостью [7, 8].

На сегодняшний день большинство исследований, связанных с торрефикацией подсолнечной лузги, сосредоточены на использовании неокислительной атмосферы, что является достаточно энергоемким и дорогим процессом из-за использования инертного газа [9, 10]. Как показывают исследования, кислород в умеренной концентрации способствует процессу торрефикации, увеличивая выделяемую внутреннюю энергию, а также снижает расходы на потребление инертного газа и техническое обслуживание [11, 12]. Торрефикация подсолнечной лузги в окислительной атмосфере мало изучена. В литературе в основном встречаются исследования окислительной торрефикации подсолнечной лузги в псевдоожиженном слое в среде дымовых газов [7, 13]. В этом случае существует трудность обеспечения необходимого времени пребывания биомассы в реакторе псевдоожиженного слоя. Другим способом ограничения поступления кислорода в реактор является использование минерального наполнителя. Изменяя высоту минерального наполнителя, можно увеличивать или уменьшать диффузию кислорода в биомассу. Данная технология окислительной торрефикации была исследована только на древесной биомассе [12, 14].

Так как тип минерального наполнителя может существенно влиять на свойства торрефицированной биомассы, то в настоящем исследовании предлагается использовать термостойкий каолиновый шамот. Данный материал не подвергается специальной обработке (активации, дегидроксилированию и т.д.), поэтому не оказывает каталитического действия на процесс деструкции биомассы [14].

Целью работы является экспериментальное исследование переработки гранулированной подсолнечной лузги методом окислительной торрефикации внутри слоя каолинового шамота при температуре 280 °С и получения биотоплива с улучшенными свойствами.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Объектом исследования являлись образцы гранулированной подсолнечной лузги, полученные на Казанском маслоэкстракционном заводе, с диаметром 8 мм и длиной около 20 мм. В соответствии с ТУ 9147-003-77194055-15 гранулы из лузги подсолнечника имели массовую долю сырого жира 3–5% (абс. сухое вещество), массовую долю сырой клетчатки 55–70% (абс. сухое вещество). Перед началом эксперимента гранулы подсолнечной лузги были высушены в сушильном шкафу (ШСЛ-43/250В, Россия) при 105 °С в течение 1 ч и хранились в герметичных пластиковых пакетах для дальнейших экспериментов. Каолиновый шамот (далее каолин) был высушен при 200 °С в течение 2 ч.

Экспериментальная процедура. Торрефикация образцов подсолнечной лузги проводилась в стеклянном стакане объемом 100 мл, заполненном слоем каолина (рис. 1). Каолин ограничивал доступ кислорода к образцам лузги подсолнечника из окружающей среды. Стакан нагревался в муфельной печи (ПМЛС-2/1200, Россия). Сначала на дно стеклянного стакана насыпалась небольшая часть каолинового шамота, затем укладывались гранулы, затем засыпалась оставшаяся часть каолина. Эксперименты по торрефикации проводились при температуре 280 °С, времени пребывания: 30, 60 мин и высоте слоя каолина: 3, 4, 5 см. Эксперимент при каждом рабочем режиме повторялся три раза для обеспечения повторяемости эксперимента. Биомасса со слоем каолина после обжига охлаждалась до комнатной температуры в эксикаторе. После охлаждения торрефицированные гранулы подсолнечника очищались от каолина, взвешивались и хранили в герметичных пластиковых пакетах для дальнейшего анализа. Рабочие параметры торрефикации представлены в таблице 1.

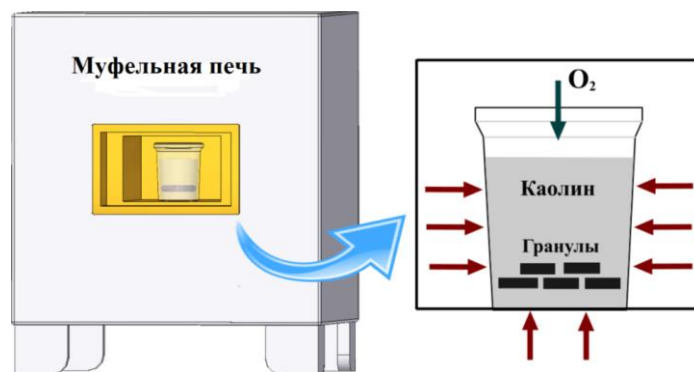


Рис. 1. Схема окислительной торрефикации гранул из лузги подсолнечника в каолиновом слое

Таблица 1. Рабочие параметры эксперимента торрефикации образцов подсолнечной лузги при температуре 280 °С

№ образца	Время, мин	Высота слоя, см
1	30	3
2		4
3		5
4	60	3
5		4
6		5

Теплотехнические характеристики. Элементный анализ образцов подсолнечной лузги проводился на СННС анализаторе EuroEA3000 производства «Eurovector SpA» (Италия). Содержание кислорода определяли путем вычета из 100% содержания СННС и золы. Влажность, зольность и содержание летучих веществ в пересчете на сухой вес образцов лузги подсолнечника определяли по ГОСТ 32975.3-2014, Р 56881-2016, 32990-2014. Содержание фиксированного углерода рассчитывали в соответствии со стандартом ASTM D7582 путем вычитания процентного содержания летучих веществ, влажности и содержания золы из исходного веса образца:

$$F_c = 100 - (VM + W^p + A^p), \tag{1}$$

где VM – содержание летучих веществ, %; W^p – влажность, %; A^p – содержание золы, %.

Массовый выход (МУ) рассчитывали как отношение массы торрефицированного образца к исходной массе необработанного образца:

$$MY = \frac{(m_{торр})}{(m_{необраб})} * 100\% \tag{2}$$

Высшая теплота сгорания образцов подсолнечной лузги (HHV) рассчитывалась согласно соотношению [16]:

$$HHV = 0.00355 * C^2 - 0.232 * C - 2.23 * H + 0.0512 * C * H + 0.131 * N + 20.6, \tag{3}$$

где C , H и N – содержание углерода, водорода и азота (мас.%) соответственно.

Выход энергии (EY) рассчитывался по следующей формуле [17]:

$$EY = MY * \frac{HHV_{торр} * m_{торр}}{HHV_{необраб} * m_{необраб}} \tag{4}$$

Анализ изменений в морфологической структуре образцов подсолнечной лузги до и после торрефикации проводили с использованием микроскопа SEM HITACHI TM-1000 с увеличением до 10000 и разрешением 30 нм.

Водопоглощение гранулированной лузги подсолнечника исследовали выдерживанием образцов в емкости с дистиллированной водой на сетчатом фильтре при комнатной температуре в течение двух часов. Далее образцы сушили на воздухе в течение часа и взвешивали. Водопоглощение определяли по формуле:

$$W_{abs} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} * 100\%, \quad (5)$$

где m_0 – масса сухого образца, г; m_1 – масса влажного образца, г.

Результаты исследований

Изменение высоты каолинового слоя и времени торрефикации существенно влияло на свойства торрефицированной биомассы. Элементный анализ (табл. 2) показал, что в результате торрефикации содержание углерода в образцах увеличивалось, а содержание водорода и кислорода уменьшалось, что указывает на удаление легких летучих веществ, физически связанной влаги и снижении содержания гемицеллюлозы. Низкое содержание кислорода благоприятно сказывается на качестве топлива, так как биомасса становится менее гидрофильной и увеличивается время ее хранения. Содержание азота было невысоким, а сера в пробах не обнаруживалась.

Как следует из таблицы, влажность гранул подсолнечной лузги снизилась с 7 до 1.2–1.3%, а зольность увеличилась с 2.9 до 3.6–4.7%. Изменение времени торрефикации и высоты слоя не влияло на значения влажности. Зольность образцов возрастала в зависимости от увеличения времени эксперимента. А увеличение высоты каолинового слоя оказывало противоположный эффект. Отметим, что во время сжигания на конверсию биомассы влияет шлакование и загрязнение, вызванное содержанием золы в биомассе [18].

Обычно биомасса содержит более высокие уровни летучих веществ, чем ископаемое топливо [18]. Необработанная лузга подсолнечника содержала 77.6% летучих веществ и 12.5% связанного углерода. С увеличением времени торрефикации наблюдалась тенденция к уменьшению количества летучих веществ и увеличению количества связанного углерода, а высота слоя каолина также оказывала противоположный эффект. Содержание летучих веществ торрефицированной лузги подсолнечника составляло от 64.3 до 76.9%, а содержание связанного углерода – от 18.2 до 32.2%. Увеличение зольности и связанного углерода указывают на явление карбонизации в результате термического разрушения целлюлозы.

По соотношению $FC:V^{daf}$ определяется степень реактивности твердого топлива [19]. Процесс воспламенения будет затруднен, если величина $FC:V^{daf}$ будет больше 1.5. На рисунке 2 показан график зависимости $FC:V^{daf}$ от содержания влаги для образцов подсолнечной лузги. Топливное соотношение увеличилось в результате сокращения количества летучих веществ в торрефицированной лузге и находилось в интервале 0.24–0.52. Данное соотношение у необработанной подсолнечной лузги было всего 0.16, что достаточно мало для использования в качестве перспективного твердого топлива. Так как более низкое значение связанного углерода увеличивает выход пиролизных масел.

Отметим, что топливное соотношение как необработанных, так и торрефицированных подсолнечных гранул было меньше 1.5, что подтверждает быстроту их воспламенения и сгорания [18].

Таблица 2. Свойства образцов подсолнечной лузги до и после торрефикации

№ образца	0	1	2	3	4	5	6
C, %	47.3	47.8	50.0	50.5	53.0	54.4	50.7
H, %	6.5	6.1	5.8	6.4	6.3	6.4	5.9
N, %	1.0	0.5	0.4	0.2	0.1	0.2	0.6
O, %	42.3	41.9	39.9	39.3	35.9	34.7	38.9
Зольность, A^p (%)	2.9	3.9	3.6	3.6	4.7	4.3	3.9
Летучие вещества, V^{daf} (%)	77.6	75.2	76.1	76.9	59.9	64.3	66.4
Связанный углерод, FC (%)	12.5	20.0	19.1	18.2	32.2	30.2	28.5
Влажность, W^p (%)	7.0	1.2	1.2	1.3	1.2	1.2	1.2
HHV, МДж/кг	18.94	19.02	19.86	20.25	21.33	22.06	20.19

Торрефикация привела к существенному увеличению высшей теплоты сгорания образцов лузги подсолнечника. Можно отметить, что на величины ННВ также влияли оба параметра торрефикации (высота слоя и время торрефикации). Максимальное значение ННВ получено для образца №5 (22 МДж/кг), что соответствует увеличению ННВ на 16.5% по сравнению с необработанной лузгой подсолнечника. Использование каолинового слоя при окислительной торрефикации позволяет улучшить энергетические характеристики пеллет и сопоставимо с применением псевдоожигженного слоя [7, 8, 11].

На диаграмме Ван Кревелена (рис. 3) представлены атомные соотношения O/C и H/C образцов подсолнечной лузги до и после торрефикации. Окислительная торрефикация в слое каолина привела к снижению атомных соотношений O/C и H/C. На рисунке видны изменения, приводящие к перемещению позиции подсолнечной лузги по направлению к торфу [9]. Это указывает на возможность замены биомассы в системах совместного сжигания.

Оценено влияние параметров торрефикации на массовый выход образцов подсолнечной лузги. Полученные значения массового выхода представлены на рисунке 4 (а). При температуре 280 °С осуществлялся диффузионный режим торрефикации и процесс в основном характеризовался деполимеризацией лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы. Наибольшее влияние на изменение массового выхода оказывало время процесса. Увеличение времени приводило к значительному снижению массового выхода. При этом массовый выход увеличивался с ростом высоты каолинового слоя. При низкой высоте каолина на массовый выход влияла диффузия кислорода, а с увеличением высоты – концентрация водяного пара внутри стеклянного стакана [12]. Из рисунка следует, что массовый выход имел достаточно высокие значения (77–92%). Отметим, что торрефикация различных видов биомассы при исследуемой температуре как в среде кислорода, так и в среде азота давала меньшие значения выхода массы [20].

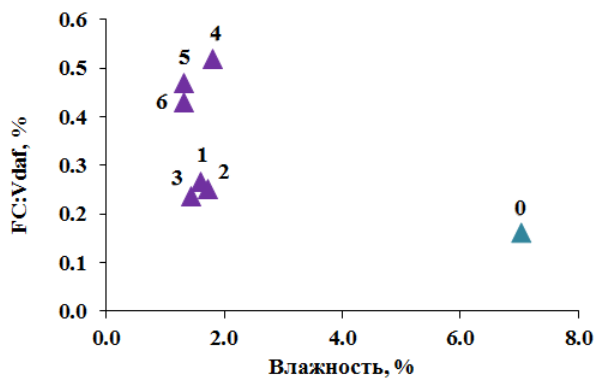


Рис. 2. График зависимости FC:V^{daf} от влажности образцов подсолнечной лузги до и после торрефикации

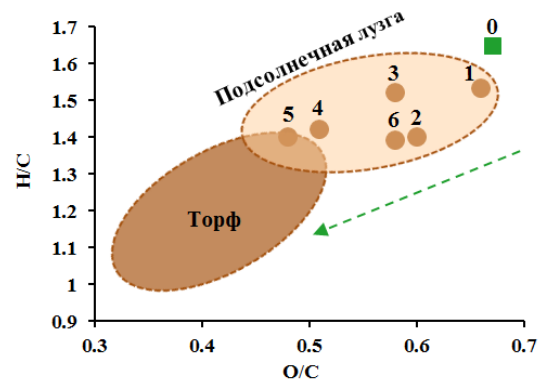


Рис. 3. Диаграмма Ван Кревелена для образцов лузги подсолнечника

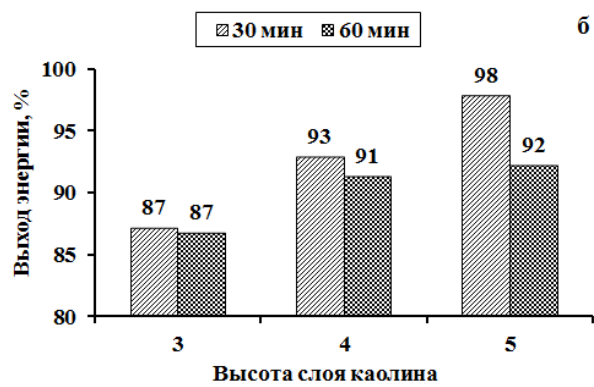
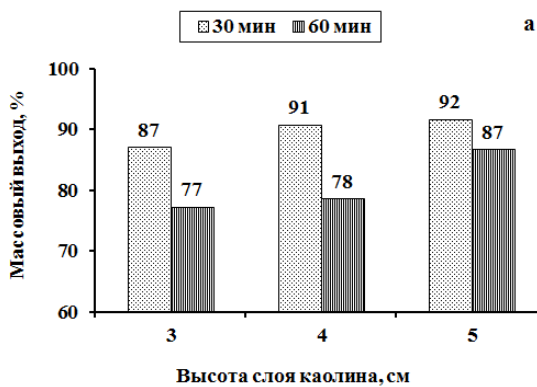


Рис. 4. а – Значения массового выхода образцов лузги подсолнечника; б – Значения выхода энергии образцов лузги подсолнечника

На рисунке 4б представлены значения выхода энергии образцов подсолнечной лузги в зависимости от высоты слоя и времени торрефикации. При высоте слоя 3 и 4 см выход энергии был невысоким (87–93%), а увеличение времени торрефикации не оказывало существенного влияния. При высоте слоя каолина 5 см выход энергии увеличился до 92–98%, а влияние времени процесса было более заметным.

Микрофотографии образцов лузги подсолнечника до и после торрефикации при температуре 280 °С представлены на рисунке 5. Как правило, сырая, необработанная лузга подсолнечника имеет плотную и однородную ячеистую структуру, а ее клеточная стенка в основном состоит из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. В результате теплового воздействия происходят физические изменения в структуре и клеточной стенке биомассы. Стоит отметить, что в литературе нет общепринятого согласия относительно морфологических изменений биомассы после торрефикации [9].

В процессе предварительного измельчения и гранулирования волокнистая структура исходной лузги подсолнечника была значительно разрушена. В результате высокого давления во время прессования кусочки волокон начали слипаться за счет вновь образовавшихся межмолекулярных связей. На микрофотографии образец неторрефицированной лузги подсолнечника (а) имел в целом компактную фибриллярную структуру с некоторой шероховатостью на внешней поверхности, также можно заметить внутреннюю структуру с пористыми овалами.

В торрефицированном образце лузги подсолнечника (б) структура волокон сохранилась и на поверхности заметны трещины и неровности. Удаление летучих веществ изменило структуру таким образом, что торрефицированный образец выглядит хрупким и фрактальным из-за образовавшихся трещин. Это увеличило удельную поверхность и пористость подсолнечной лузги, что может положительно повлиять на скорость и эффективность ее сгорания. Также присутствует значительное расслоение микрофибрилл и скручивание их краев. На листовых поверхностях видна некоторая пористая структура с четко очерченными овалами, образованными удалением летучих веществ и влаги из внутренней части клеток. Эти новые поры отличались от пор, наблюдаемых на микрофотографии необработанной биомассы, поскольку они были более округлыми.

На рисунке 6 представлен график изменения водопоглощения образцов подсолнечной лузги в зависимости от условий торрефикации. Видна общая тенденция к снижению водопоглощения с усилением условий торрефикации (увеличением высоты слоя и времени торрефикации). Необработанная подсолнечная лузга имела наибольшую величину поглощения воды 213%. Наименьшее значение водопоглощения при времени торрефикации 30 мин составляло 34%, а при 60 мин – 26%. Похожие результаты по исследованию водопоглощения биомассы получены в работе [21]. Таким образом, торрефикация улучшила физические свойства образцов подсолнечной лузги, так как образовывалось более сухое твердое вещество, снижалось разбухание образцов подсолнечных гранул, что упрощало требования к условиям хранения и транспортировки и сохраняло его энергетическую ценность.

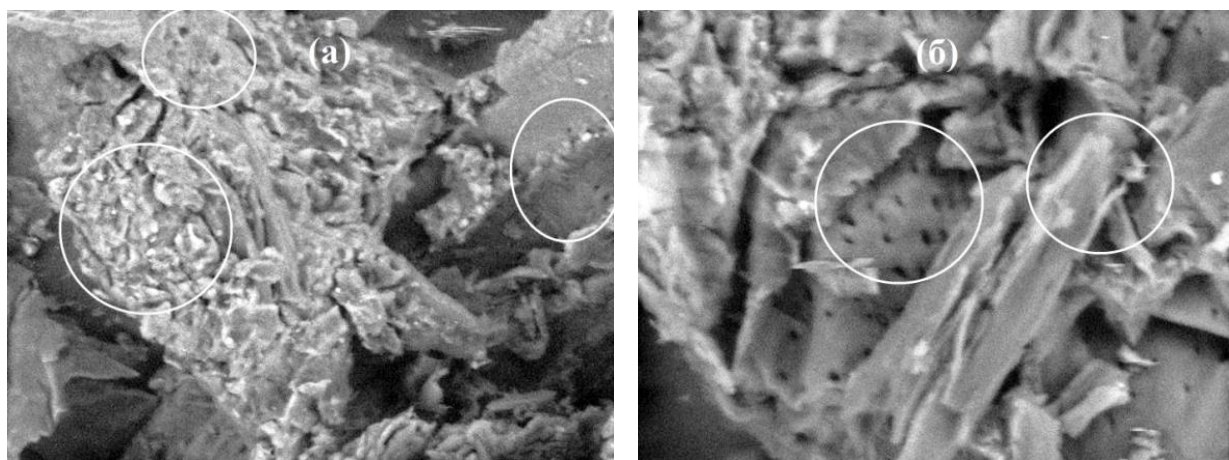


Рис. 5. Микрофотографии образцов лузги подсолнечника: (а) – образец лузги подсолнечника до торрефикации; (б) – после торрефикации

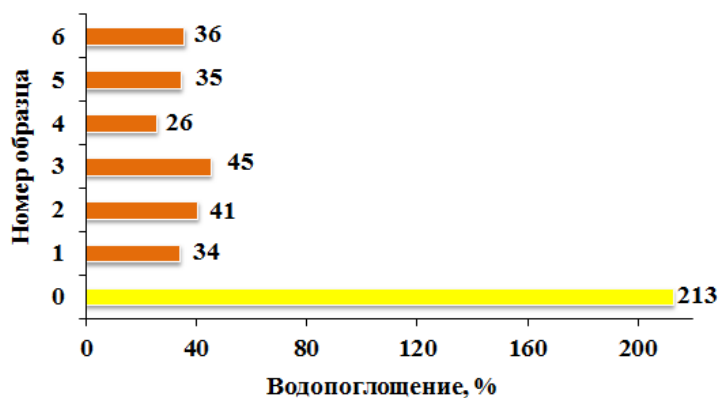


Рис. 6. Водопоглощение образцов необработанной и торрефицированной подсолнечной лузги

Выводы

1. Впервые исследована переработка гранулированной подсолнечной лузги методом окислительной торрефикации внутри слоя каолинового шамота при температуре 280 °С, высоте слоя 3–5 см и времени процесса 30, 60 мин. Каолиновый шамот эффективно уменьшал диффузию кислорода в биомассу и подавлял реакции окисления.

2. Карбонизация образцов подсолнечной лузги в процессе торрефикации привела к увеличению зольности и связанного углерода. Торрефицированные образцы подсолнечной лузги имели низкое содержание кислорода, что указывает на снижение гидрофильности и улучшение качества биотоплива. Максимальное значение теплоты сгорания (22 МДж/кг) получено для образца, торрефицированного при времени 60 мин и высоте каолинового слоя 4 см, что соответствует увеличению ННВ на 16.5% по сравнению с необработанной лузгой подсолнечника. В результате торрефикации снизились атомные соотношения О/С и Н/С и элементный состав подсолнечной лузги переместился в сторону торфа. При исследуемой температуре осуществлялся диффузионный режим торрефикации и наибольшее влияние на изменение массового выхода оказывало время процесса. Торрефикация улучшила топливное соотношение с 0.16 до 0.52.

3. Микроскопический анализ образцов лузги подсолнечника до и после торрефикации показал, что структура волокна сохранилась, но на поверхности образовались трещины, что в свою очередь увеличило удельную поверхность и пористость образцов. Это может положительно повлиять на скорость и эффективность последующей термохимической конверсии биотоплива из подсолнечной лузги.

4. Торрефикация улучшила физические свойства лузги подсолнечника за счет повышения ее гидрофобности. Наименьшее количество поглощенной влаги для каждой температуры и времени торрефикации было получено при самой низкой высоте слоя каолина.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП-САЦ ФИЦ «КазНЦ РАН».

Список литературы

1. Харьков В.В., Тунцев Д.В., Кузнецов М.Г. Термохимическая переработка лузги подсолнечника // Вестник Казанского ГАУ. 2018. №4(51). С. 130–134.
2. Тунцев Д.В., Харьков В.В., Кузнецов М.Г. Переработка лузги подсолнечника в угольные брикеты высокой прочности // Вестник Казанского ГАУ. 2019. №4(56). С. 86–90.
3. Тимербаев Н.Ф., Сафин Р.Г., Зиатдинова Д.Ф., Хабибуллина А.Р. Теоретические и экспериментальные исследования тепло- и массообмена при термохимической переработке органических отходов в активированный уголь // Вестник Казанского государственного энергетического университета. 2019. №4. С. 76–86.
4. Spirchez C., Lunguleasa A., Croitoru C. Ecological briquettes from sunflower seed husk // E3S Web of Conferences. 2019. Vol. 80. 01001. DOI: 10.1051/e3sconf/20198001001.
5. Sklyarenko Y., Vorobiov L. Energy Characteristics of Composite BioFuel Based on Sunflower Husk // Path of Science. 2019. Vol. 5. N3. Pp. 3001–3010.
6. Wyslalska K. Effects of pyrolysis parameters on the yield and properties of biochar from pelletized sunflower husk // E3S Web of Conferences. 2018. Vol. 44. 00197. DOI: 10.1051/e3sconf/20184400197.
7. Isemin R., Mikhalev A., Klimov D., Grammelis P., Margaritis N., Kourkoumpas D.-S., Zaichenko V. Torrefaction and combustion of pellets made of a mixture of coal sludge and straw // Fuel. 2017. Vol. 210. Pp. 859–865. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.09.032.

8. Kienz N., Margaritis N., Isemin R., Zaychenko V., Strasser C., Kourkoumpas D.-S., Grammelis P., Klimov D., Larina O., Sytchev G., Mikhalev A. Applicability of torrefied sunflower husk in small and medium scale furnaces // Waste and Biomass Valorization. 2021. Vol. 12. Pp. 2579–2596. DOI: 10.1007/s12649-020-01170-7.
9. Bilgic E., Yaman S., Haykiri-Acma H., Kucukbayrak S. Limits of variations on the structure and the fuel characteristics of sunflower seed shell through torrefaction // Fuel Processing Technology. 2016. Vol. 144. Pp. 197–202. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.01.006.
10. Demey H., Melkior T., Chatroux A., Grateau M., Thiery S., Marchand M. Torrefaction of wheat straw and sunflower shells biomasses as low-cost materials for energy co-generation // Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions. Springer Nature, 2020. 271. DOI: 10.1007/978-3-030-51210-1_271.
11. Zaichenko V.M., Krylova A.Yu., Sytchev G.A., Shevchenko A.L. Thermal effects during biomass torrefaction // Solid Fuel Chemistry. 2020. Vol. 54. N4. Pp. 228–231. DOI: 10.3103/S0361521920040084.
12. Korshunov A., Kichatov B., Sudakov V., Kolobov A., Gubernov V., Kiverin A. Torrefaction of wood in a quiescent layer of talc // Energy Fuels. 2020. Vol. 34. Pp. 4660–4669. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b04478.
13. Isemin R.L., Klimov D.V., Mikhalev A.V., Muratova N., Nebivaev A. Study of oxidative torrefaction process of sunflower husks // Chemical engineering transactions. 2020. Vol. 82. Pp. 331–336. DOI: 10.3303/CET2082056.
14. Leontiev A., Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Zaichenko V., Sytchev G., Melnikova K. Oxidative torrefaction of pine pellets in the quiescent layer of mineral filler // Fuel Processing Technology. 2018. Vol. 182. Pp. 113–122. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.10.021.
15. Gandidi I.M., Susila M.D., Rustamaji H. Effect of natural zeolite and kaolin as a catalyst in the isothermal-catalytic cracking of real municipal solid waste (MSW) for bio-oil production // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2018. Vol. 160. 012018. DOI:10.1088/1755-1315/160/1/012018.
16. Максимук Ю.В., Крук В.С., Антонова З.А., Пономарев Д.А., Сушкова А.В. Расчет теплоты сгорания древесного топлива по элементному составу // Лесной журнал. 2016. №6. С. 110–121. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.6.110.
17. Basu P. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. Academic Press, 2018. 564 p. DOI: 10.1016/C2016-0-04056-1.
18. Pattanayak S., Hauchhum L., Loha Ch., Sailo L. Selection criteria of appropriate bamboo based biomass for thermochemical conversion process // Biomass Conversion and Biorefinery. 2020. Vol. 10. Pp. 401–407. DOI: 10.1007/s13399-019-00421-5.
19. Sukarni S. Exploring the Potential of Municipal Solid Waste (MSW) as Solid Fuel for Energy Generation: Case Study in the Malang City, Indonesia // Proceedings of the International Mechanical Engineering and Engineering Education Conferences. 2016. Vol. 1778. Pp. 020003-1–020003-7. DOI: 10.1063/1.4965733.
20. Singh S., Chakraborty J.P., Mondal M.K. Torrefaction of woody biomass (*Acacia nilotica*): Investigation of fuel and flow properties to study its suitability as a good quality solid fuel // Renewable Energy. 2020. Vol. 153. Pp. 711–724. DOI: 10.1016/j.renene.2020.02.037.
21. Aslam U., Ramzan N., Aslam Z., Iqbal T., Sharif S., Waheed ul Hasan S., Malik A. Enhancement of fuel characteristics of rice husk via torrefaction process // Waste Management & Research. 2019. Vol. 37. Pp. 737–745. DOI: 10.1177/0734242X19838620.

Поступила в редакцию 14 сентября 2021 г.

После переработки 10 ноября 2021 г.

Принята к публикации 12 ноября 2021 г.

Для цитирования: Исламова С.И., Добрынин А.Б. Переработка подсолнечной лузги методом окислительной торрефикации // Химия растительного сырья. 2022. №1. С. 325–334. DOI: 10.14258/jcrpm.20220110226.

Islamova S.I.^{1*}, Dobrynin A.B.^{2,3} PROCESSING OF SUNFLOWER HUSK BY OXIDATIVE TORREFACTION

¹ Institute of Energy and Advanced Technologies FRC KazSC RAS, ul. Lobachevskogo, 2/31, Kazan, 420111 (Russia), e-mail: isvetulia@mail.ru

² Institute of Organic and Physical Chemistry A.A. Arbuzov FRC KazSC RAS, ul. Acad. Arbuzova, 8, Kazan, 420088 (Russia)

³ Kazan National Research Technical University named after V.I. A.N. Tupolev, ul. K. Marxa, 10, Kazan, 420111 (Russia)

The paper presents for the first time an experimental study of the processing of sunflower husk pellets by oxidative torrefaction inside a kaolin chamotte layer. The process temperature was 280 °C, which contributed to significant changes in the chemical composition, thermal properties and morphology of plant biomass. Kaolin chamotte was used to limit the supply of oxygen to sunflower husk and suppress oxidation reactions and didn't have a catalytic effect on the biomass destruction process. Torrefaction time and layer height of kaolin chamotte varied in the range of 30-60 min and 3-5 cm, respectively. As a result of oxidative torrefaction, a decrease in the amount of volatiles in sunflower husk was obtained, as well as an increase in ash content and fixed carbon. Comparison of the atomic ratios H/C and O/C before and after torrefaction showed that the elemental composition of sunflower husk shifted toward peat. The maximum value of the heat of combustion (22 MJ/kg) was obtained for the sample torrefied at 60 min and 4 cm. The diffusion mode of torrefaction was carried out at the investigated temperature, and the process time had the greatest influence on the change in the mass yield. It was found that during oxidative torrefaction kaolin chamotte effectively reduced the diffusion of oxygen into the biomass and suppressed the oxidation reactions. The obtained torrefied sunflower husk were characterized by improved fuel properties, which can positively affect the speed and efficiency of their subsequent thermochemical conversion.

Keywords: biomass, sunflower husk pellets, oxidative torrefaction, kaolin, thermal properties, morphology, mass yield, water absorption.

References

1. Khar'kov V.V., Tuntsev D.V., Kuznetsov M.G. *Vestnik Kazanskogo GAU*, 2018, no. 4(51), pp. 130–134. (in Russ.).
2. Tuntsev D.V., Khar'kov V.V., Kuznetsov M.G. *Vestnik Kazanskogo GAU*, 2019, no. 4(56), pp. 86–90. (in Russ.).
3. Timerbayev N.F., Safin R.G., Ziatdinova D.F., Khabibullina A.R. *Vestnik kazanskogo gosudarstvennogo energeticheskogo universiteta*, 2019, no. 4, pp. 76–86. (in Russ.).
4. Spirchez C., Lunguleasa A., Croitoru C. *E3S Web of Conferences*, 2019, vol. 80, 01001. DOI: 10.1051/e3sconf/20198001001.
5. Sklyarenko Y., Vorobiov L. *Path of Science*, 2019, vol. 5, no. 3, pp. 3001–3010.
6. Wystalska K. *E3S Web of Conferences*, 2018, vol. 44, 00197. DOI: 10.1051/e3sconf/20184400197.
7. Isemin R., Mikhalev A., Klimov D., Grammelis P., Margaritis N., Kourkoumpas D.-S., Zaichenko V. *Fuel*, 2017, vol. 210, pp. 859–865. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.09.032.
8. Kienz N., Margaritis N., Isemin R., Zaychenko V., Strasser C., Kourkoumpas D.-S., Grammelis P., Klimov D., Larina O., Sytchev G., Mikhalev A. *Waste and Biomass Valorization*, 2021, vol. 12, pp. 2579–2596. DOI: 10.1007/s12649-020-01170-7.
9. Bilgic E., Yaman S., Haykiri-Acma H., Kucukbayrak S. *Fuel Processing Technology*, 2016, vol. 144, pp. 197–202. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.01.006.
10. Demey H., Melkior T., Chatroux A., Grateau M., Thiery S., Marchand M. *Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions*. Springer Nature, 2020, 271. DOI: 10.1007/978-3-030-51210-1_271.
11. Zaichenko V.M., Krylova A.Yu., Sytchev G.A., Shevchenko A.L. *Solid Fuel Chemistry*, 2020, vol. 54, no. 4, pp. 228–231. DOI: 10.3103/S0361521920040084.
12. Korshunov A., Kichatov B., Sudakov V., Kolobov A., Gubernov V., Kiverin A. *Energy Fuels*, 2020, vol. 34, pp. 4660–4669. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b04478.
13. Isemin R.L., Klimov D.V., Mikhalev A.V., Muratova N., Nebivaev A. *Chemical engineering transactions*, 2020, vol. 82, pp. 331–336. DOI: 10.3303/CET2082056.
14. Leontiev A., Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Zaichenko V., Sytchev G., Melnikova K. *Fuel Processing Technology*, 2018, vol. 182, pp. 113–122. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.10.021.
15. Gandidi I.M., Susila M.D., Rustamaji H. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, vol. 160, 012018. DOI:10.1088/1755-1315/160/1/012018.
16. Maksimuk Yu.V., Kruk V.S., Antonova Z.A., Ponomarev D.A., Sushkova A.V. *Lesnoy zhurnal*, 2016, no. 6, pp. 110–121. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.6.110. (in Russ.).
17. Basu P. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*. Academic Press, 2018, 564 p. DOI: 10.1016/C2016-0-04056-1.

* Corresponding author.

18. Pattanayak S., Hauchhum L., Loha Ch., Sailo L. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020, vol. 10, pp. 401–407. DOI: 10.1007/s13399-019-00421-5.
19. Sukarni S. *Proceedings of the International Mechanical Engineering and Engineering Education Conferences*, 2016, vol. 1778, pp. 020003-1–020003-7. DOI: 10.1063/1.4965733.
20. Singh S., Chakraborty J.P., Mondal M.K. *Renewable Energy*, 2020, vol. 153, pp. 711–724. DOI: 10.1016/j.renene.2020.02.037.
21. Aslam U., Ramzan N., Aslam Z., Iqbal T., Sharif S., Waheed ul Hasan S., Malik A. *Waste Management & Research*, 2019, vol. 37, pp. 737–745. DOI: 10.1177/0734242X19838620.

Received September 14, 2021

Revised November 10, 2021

Accepted November 12, 2021

For citing: Islamova S.I., Dobrynin A.B. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 1, pp. 325–334. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20220110226.