

УДК 62-664.2

ВЛИЯНИЕ ТОРРЕФИКАЦИИ ПОДСОЛНЕЧНОЙ ЛУЗГИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИРОЛИЗА

© С.И. Исламова^{1*}, А.Р. Хаматгалимов²

¹ Институт энергетики и перспективных технологий ФИЦ КазНЦ РАН,
ул. Лобачевского, 2/31, Казань, 420111, Россия, isvetulia@mail.ru

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

Торрефикация – эффективный процесс предварительной обработки биомассы для улучшения физико-химических свойств и использования ее в качестве сырья для пиролиза или газификации. В данном исследовании изучалось влияние торрефикации подсолнечной лузги на характеристики пиролиза. Анализ кинетики термической деградации торрефицированной биомассы важен для оценки эффективности процесса торрефикации и понимания характеристик пиролиза обработанного сырья. В данной работе методом Озавы-Флинна-Уолла (ОФУ) исследовалась кинетика пиролиза пеллет из подсолнечной лузги (ПП) и торрефицированных пеллет из подсолнечной лузги (ТПП) при скоростях нагрева 5, 10 и 20 К/мин. Результаты показали, что у ТПП изменение ДТГ-кривой до пиковой температуры более равномерное, при этом максимальная скорость разложения уменьшилась на ≈30%. Наблюдалось ухудшение показателей воспламенения и горения подсолнечных пеллет вследствие торрефикации. Среднее значение энергии активации для пиролиза ПП составило 250.82 кДж/моль, для пиролиза ТПП – 294.37 кДж/моль. Диффузия была основным управляющим механизмом реакции пиролиза ПП, для ТПП – основной механизм реакции являлся сложным и непредсказуемым. Среднее изменение энタルпии ΔH составило для ПП 244.28 кДж/моль, а для ТПП – 288.25 кДж/моль, свободной энергии Гиббса ΔG осталось на том же уровне, а энтропии ΔS увеличилось на 48%.

Ключевые слова: сельскохозяйственные отходы, луга подсолнечника, торрефикация, кинетика пиролиза, безмодельный метод, термодинамика.

Для цитирования: Исламова С.И., Хаматгалимов А.Р. Влияние торрефикации подсолнечной лузги на характеристики пиролиза // Химия растительного сырья. 2025. №1. С. 318–329. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250115208>.

Введение

Существуют различные методы преобразования биомассы в нужные формы энергии и химические вещества, такие как термохимические, биохимические, механические или физические процессы. Пиролиз – один из термохимических процессов, при котором биомасса превращается в более ценные продукты, такие как биомасло, газы и биоуголь в диапазоне температур 300–700 °C. Несмотря на многие положительные стороны биомассы, ей характерны и недостатки, такие как высокое содержание влаги, низкая теплотворная способность, высокая гигроскопичность, высокое соотношение H/C и O/C, из-за чего биомасса уступает углю [1]. Поэтому для улучшения этих свойств необходима предварительная обработка биомассы. Среди различных способов предварительной обработки торрефикация является эффективным методом повышения физико-химических свойств биомассы и использования ее в качестве сырья для пиролиза или газификации [2]. Торрефикация представляет собой умеренную термохимическую обработку биомассы при температуре 200–300 °C в окислительной или неокислительной атмосфере [3].

Исследование торрефицированной биомассы для эффективного производства энергии предполагает проведение кинетических и термодинамических расчетов. Кинетические и термодинамические параметры важны для проектирования и масштабирования промышленных реакторов [4]. Согласно рекомендациям ICTAC, термогравиметрический анализ (ТГА) является наиболее эффективным методом исследования кинетических параметров. Кинетика реакции биомассы может быть определена с помощью двух групп моделей – изотермические и неизотермические. Последняя группа имеет больше преимуществ, поскольку

* Автор, с которым следует вести переписку.

получение данных в ходе эксперимента занимает меньше времени и дает минимальную погрешность [5]. Неизотермические модели включают безмодельные и модельные методы. Безмодельные методы не требуют предварительного знания о механизмах реакции и используют несколько скоростей нагрева для расчета кинетических параметров [6]. Они успешно используются для оценки кинетических параметров сельскохозяйственных остатков и других видов топлива из биомассы [7]. Широко используемыми являются методы Флинна-Озавы-Уолла (ОФУ), Киссинджера-Акахиро-Сунозы, Штрайнка и модель распределенной энергии активации. Модельные методы допускают использование одной скорости нагрева и основаны на «подгонке» математической модели под экспериментально полученную кинетическую кривую. Самыми распространеными являются модельные методы Аррениуса, Коутса-Редферна и Криадо [8].

Сельскохозяйственные отходы являются легкодоступным видом биомассы, имеют короткий жизненный цикл, при этом используются редко в качестве топлива [2]. Подсолнечная луга является побочным продуктом при производстве подсолнечного масла [9]. Ежегодно растущие производственные мощности приводят к накоплению большого количества отходов подсолнечной луги на предприятиях масложировой промышленности, что требует их эффективной утилизации.

В предыдущей публикации [10] было описано исследование торрефикации гранулированной подсолнечной луги в условиях ограниченного содержания кислорода. Настоящее исследование является продолжением начатых работ и направлено на анализ влияния предварительной торрефикации пеллет подсолнечной луги на кинетические и термодинамические характеристики процесса пиролиза.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Объектом исследования являлись образцы пеллет луги подсолнечника (ПП) и торрефицированного твердого продукта (ТПП). Торрефикацию проводили при температуре 280 °C в течение 60 мин, детали эксперимента описаны в работе [10].

Термогравиметрический анализ (TGA). Эксперимент по пиролизу ПП и ТПП проводили на сопряженной системе прибора синхронного термического анализа ТГ/ДСК STA449-F3 («NETZSCH», Германия). Измельченные образцы (~20.1–24.6 мг) нагревали от комнатной температуры до 1000 °C в корундовых тиглях с перфорированной крышкой вместе с пустым тиглем в качестве образца сравнения при скоростях нагревания 5, 10 и 20 K/мин в потоке аргона 50 мл/мин. В ходе эксперимента фиксировались скорости убыли массы образцов и процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла.

Оценка параметров процесса пиролиза. Для анализа процесса термохимической конверсии образцов использовали следующие параметры: пиковая температура ($T_{\text{пик}}$), температура воспламенения ($T_{\text{восп}}$), температура выгорания ($T_{\text{выг}}$), показатели пиролиза ($\Pi_{\text{пир}}$), реактивности ($\Pi_{\text{РЕАК}}$), воспламенения ($\Pi_{\text{восп}}$) и горения ($\Pi_{\text{выг}}$). $T_{\text{пик}}$, $T_{\text{восп}}$ и $T_{\text{выг}}$ определяли, исходя из анализа ДТГ-кривых. $T_{\text{выг}}$ определяли как температуру, при которой масса образца оставалась неизменной, $T_{\text{восп}}$ определялась в соответствии с графическим методом, описанным в работе [11].

Показатель пиролиза ($\Pi_{\text{пир}}$) рассчитан по формуле [12]:

$$\Pi_{\text{пир}} = \frac{R_{\text{ДТГ max}} \cdot R_{\text{cp}}^{\text{летуч}}}{T_n^2 \cdot T_k} \quad (1)$$

где $R_{\text{ДТГ max}}$ – максимальная скорость выделения летучих (%/мин); $R_{\text{cp}}^{\text{летуч}}$ – средняя скорость выделения летучих (%/мин); T_n – начальная температура выделения летучих веществ (°C); T_k – конечная температура выделения летучих веществ (°C).

Показатель $\Pi_{\text{РЕАК}}$ определен следующим образом [12]:

$$\Pi_{\text{РЕАК}} = \frac{R_{\text{ДТГ max}}}{T_{\text{пик}}} \quad (2)$$

где $T_{\text{пик}}$ – пиковая температура (°C).

Показатель $\Pi_{\text{восп}}$ рассчитан по формуле [13]:

$$\Pi_{восп} = \frac{R_{ДТГ\max}}{t_{ник} \cdot t_{восп}} \quad (3)$$

где $t_{ник}$ – время, соответствующее пиковой температуре (мин), $t_{восп}$ – время, соответствующее температуре воспламенения (мин).

Показатель $\Pi_{выг}$ определен следующим образом [14]:

$$\Pi_{выг} = \frac{R_{ДТГ\max} \cdot R_{ДТГср}}{T_{восп}^2 \cdot T_{выг}} \quad (4)$$

где $R_{ДТГср}$ – средняя скорость потери веса (%/мин); $T_{восп}$ – температура воспламенения ($^{\circ}\text{C}$); $T_{выг}$ – температура выгорания ($^{\circ}\text{C}$).

Кинетический анализ. Кинетическое уравнение для реакций термического разложения твердофазного вещества основано на скорости конверсии:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (5)$$

где α – степень конверсии, %; $d\alpha/dt$ скорость конверсии; t – время, с; T – абсолютная температура, К; $k(T)$ – константа скорости реакции; $f(\alpha)$ – функция механизма реакции.

Скорость конверсии биомассы определялась по следующему уравнению:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_\alpha}{m_0 - m_f} \quad (6)$$

где m_0 – начальная масса образца (мг); m_α – текущая масса образца (мг); m_f – конечная масса образца (мг).

Константа скорости реакции выражалась уравнением Аррениуса:

$$k(T) = A e^{-E\alpha/RT} \quad (7)$$

где E_α – энергия активации (кДж/моль); R – универсальная газовая постоянная (Дж/К·моль); A – предэкспоненциальный фактор (с^{-1}).

Для неизотермических экспериментов термического разложения твердого тела при линейной скорости нагрева $\beta = dT/dt$ обобщенное фундаментальное уравнение имело вид:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (8)$$

где $f(\alpha)$ – модель реакции в дифференциальной форме.

Интегрирование уравнения (9) позволяет проанализировать кинетические данные, полученные методом ТГА. Интегрирование может быть выполнено с помощью изоконверсионных (безмодельных) методов, которые оценивают энергию активации при изменении степени конверсии и не требуют каких-либо предварительных знаний о механизме реакции разложения [15].

Безмодельный изоконверсионный метод Озава-Флинн-Уолла (ОФУ) – один из распространенных методов расчета кинетических характеристик процессов термического разложения твердой биомассы по ТГ-кривым. Данный метод может применяться для получения значений энергии активации без заранее известной модели реакции на основе скорости конверсии при нескольких скоростях нагрева. В соответствии с теорией ОФУ, основанной на приближении Дойля, уравнение для расчета энергии активации имело следующий вид [16]:

$$\ln(\beta_i) = \ln\left(\frac{A \cdot E_\alpha}{R \cdot g(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_\alpha}{RT} \quad (9)$$

Энергия активации E_α рассчитывалась величиной угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln\beta-1/T$ при эквивалентной скорости преобразования α для различных скоростей нагрева.

Процессы разложения биомассы очень сложны, так как тысячи реакций происходят за короткий промежуток времени. Процесс разложения ПП и ТПП изучен с использованием метода Криадо на основе Z-мастер-графиков [17].

$$\frac{Z(\alpha)}{Z(0.5)} = \frac{f(\alpha) \cdot g(\alpha)}{f(0.5) \cdot g(0.5)} \quad (10)$$

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \exp\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) \int_0^T \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right) dt \quad (11)$$

где $Z(\alpha)/Z(0.5)$ в уравнении (10) использовалось для получения теоретического основного графика, а $Z(\alpha)/Z(0.5)$ в уравнении (11) использовалось для получения экспериментального графика. Оба графика были сравнены, чтобы найти фактический механизм реакции. К твердофазным кинетическим данным подбирались различные модели, основанные на межфазной реакции (R_n), зародышеобразовании и росте (A_n), порядке реакции (F_n) и диффузии (D_n). При этом теоретические мастер-графики зависят от кинетической модели, используемой для моделирования реакции, и не зависят от скорости нагрева [18].

Термодинамический анализ. Оценка термодинамических параметров является полезным инструментом для понимания пиролиза биомассы, определения осуществимости процесса термического разложения и расчета энергетических показателей [19]. Изменение энталпии ΔH (кДж/моль), свободная энергия Гиббса ΔG (кДж/моль), изменение энтропии ΔS (Дж/моль·К) и предэкспоненциальный фактор A (с^{-1}) рассчитывались в соответствии с уравнениями, полученными из теории активационного комплекса (Eyring Theory) по следующим формулам [20]:

$$\Delta H = E_\alpha - R \cdot T_{nuk} \quad (12)$$

$$\Delta G = E_\alpha + \left(R \cdot T_{nuk} \cdot \ln \frac{K_B \cdot T_{nuk}}{h \cdot A} \right) \quad (13)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_{nuk}} \quad (14)$$

$$A = \beta \cdot E_\alpha \cdot \exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_p}\right) / \left(R \cdot T_{nuk}^2\right) \quad (15)$$

где T_{nuk} – температура, соответствующая максимальной скорости потери массы, °C; R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль·К); K_B – постоянная Больцмана ($1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); h – постоянная Планка ($6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Результаты и обсуждения

ТГ-анализ. Термогравиметрические (ТГ) и дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) кривые, характеризующие процесс термической деструкции ПП и ТПП в инертной атмосфере при скоростях нагрева 5, 10 и 20 К/мин, показаны на рисунке 1. Весь процесс термического разложения образцов ПП и ТПП состоит из трех отдельных стадий: обезвоживания, удаления летучих веществ и карбонизации. Эти стадии характерны для пиролиза биомассы, содержащей гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин [21]. Первая стадия, включающая потерю воды и низкомолекулярных летучих веществ, происходит при температуре от 39 до 190 °C. Средняя потеря массы на данной стадии при трех скоростях нагрева для ПП составляет 3.8–4.4% (рис. 1а), ТПП – 4.5–5.5% (рис. 1б). Вторая стадия, включающая фазу удаления летучих веществ из лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы, протекает в интервале температур от 190 до 570 °C. За расщеплением гемицеллюлозы и лигнина следует выделение из целлюлозы летучих органических соединений. Данная стадия характеризуется

наибольшей потерей массы (67.3–69.2% от исходной массы ПП и 48.8–50.3% от исходной массы ТПП) и представляет собой основной процесс термического разложения или «активного» пиролиза. На ДТГ-кривых наблюдается пик, характеризующий максимальную скорость разложения биомассы. Данный пик связан с разложением целлюлозного и гемицеллюлозного компонентов [16]. У ТПП практически устранено «плечо» на ДТГ-кривой, что свидетельствует о достаточно низкой остаточной фракции гемицеллюлозы. Установлено снижение максимальной скорости разложения (R_{DTGmax}), что можно объяснить тем, что при торрефикации в первую очередь разрушается гемицеллюлоза с частичным разложением целлюлозы [2].

Третья стадия, на которой преобладает расщепление лигнина и углеродистых твердых веществ с незначительной потерей массы, происходит при температурах выше 570 °C. Данный процесс отражается в виде типичного длинного хвоста ТГ-кривых. Стадия заканчивается образованием пористого углеродистого остатка. С повышением температуры выступ на ДТГ-кривой ТПП становится более крутым из-за увеличения содержания лигнина после торрефикации. В результате термического разложения средняя остаточная масса углеродистого остатка ПП составляет 41.5–43.4%, углеродистого остатка ТПП – 27.7–28.8%, величина которого обусловлена содержанием связанных углерода и минеральных компонентов.

Характеристики процесса активного пиролиза подсолнечной лузги. Полученные результаты, соответствующие трем скоростям нагрева для образцов ПП и ТПП, представлены в таблице 1 и 2. При увеличении скорости нагрева с 5 до 20 K/min пиковая температура и соответствующая ей максимальная скорость удаления летучих веществ смещаются в сторону более высоких значений, что обусловлено активным протеканием процесса термохимической конверсии [22].

Конечная температура выделения летучих веществ у ТПП равна 500 °C, в то время как у ПП она находится в диапазоне от 520.5 до 570.8 °C. Таким образом, «активный» пиролиз у образцов ТПП заканчивается раньше. Установлено, что значения пиковых температур ПП и ТПП практически одинаковы. У ТПП средняя скорость выделения летучих веществ снизилась на ≈20%, а максимальная скорость уменьшилась на ≈30%. Показатели ПРЕАК и ППИР образцов ПП и ТПП увеличиваются с ростом скорости нагрева. Чем выше этот показатель, тем лучшую реакционную способность проявляет образец [23]. Следовательно, для пиролиза ПП и ТПП наиболее эффективны более высокие скорости нагрева. Однако после торрефикации показатель ПРЕАК стал ниже на ≈30% для всех скоростей нагрева. Значения ППИР также снижаются при скорости 5 °C/min на 47.1%, при скорости 10 °C/min на 27.6%, при скорости 20 на 36.2%.

С увеличением скорости нагрева температура воспламенения $T_{восп}$ образцов ПП и ТПП увеличивается, а соответствующее время $t_{восп}$ уменьшается. Показатель П_{восп} также увеличивается с ростом скорости нагрева, что указывает на легкость воспламенения подсолнечной лузги. Чем выше значение индекса воспламенения, тем больше летучих соединений выделяется из исследуемой пробы и легче воспламеняться на ранней стадии процесса [14].

Так как пиковые температуры одинаковы у ПП и ТПП, то и значение времени, соответствующее пиковой температуре, также мало отличается. Температура воспламенения у ТПП выше на 17%, по сравнению с ПП. Установлено, что требуется больше времени для достижения температуры воспламенения торрефицированным сырьем.

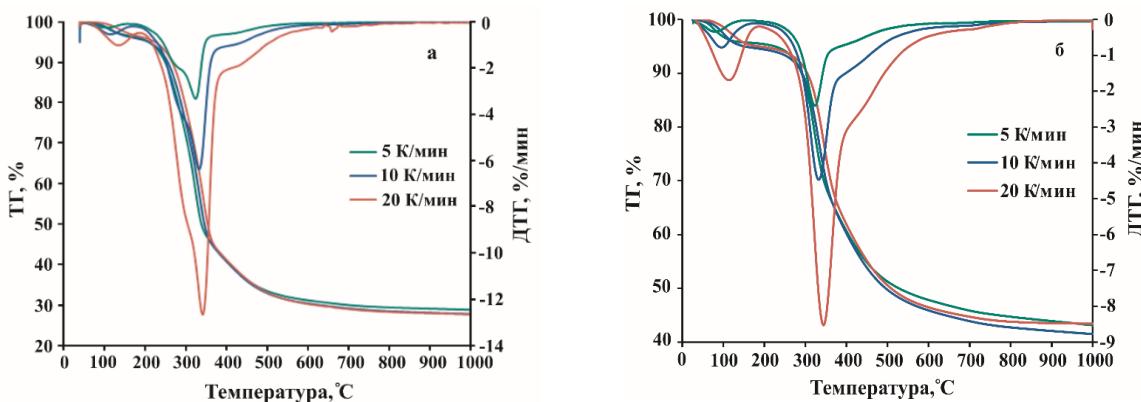


Рис. 1. ТГ и ДТГ-кривые процесса термической деструкции ПП (а) и ТПП (б)

Таблица 1. Показатели реакционной способности ПП и ТПП

Скорость нагрева (°C/мин)	$T_h - T_k$ (°C)	R_{DTG} (%/мин)	$T_{пик}$ (°C)	R_{DTGmax} (%/мин)	ПРЕАК (%)·мин·°C)	$\Pi_{Пир}$
ПП						
5	190.1–520.5	0.3710	324.3	3.33	1.03	0.00017
10	190.3–545.2	0.7533	332.6	6.39	1.92	0.00058
20	190.7–570.8	1.5060	341.7	12.67	3.71	0.00210
ТПП						
5	190.1–500.4	0.2923	323.1	2.40	0.74	0.00009
10	190.2–500.6	0.6030	332.6	4.47	1.34	0.00042
20	190.3–500.7	1.1956	343.8	8.53	2.48	0.00134

Таблица 2. Показатели воспламенения и горения ПП и ТПП

Скорость нагрева (°C/мин)	$T_{пик}$ (мин)	$T_{восп}$ (°C)	$t_{восп}$ (мин)	$\Pi_{восп} \cdot 10^6$	$T_{выг}$ (°C)	$T_{выг}$ (мин)	$\Pi_{выг} \cdot 10^7$
ПП							
5	56.89	240.04	40.03	0.4062	767.1	145.45	0.0280
10	29.28	251.09	21.12	2.8682	775.2	74.93	0.9852
20	15.10	275.09	11.75	19.8327	786.8	36.03	3.2067
ТПП							
5	58.8	278.80	49.81	0.2076	830.1	160.05	0.1087
10	30.79	295.88	27.10	1.4872	844.9	82.02	0.3643
20	15.67	300.75	13.51	11.1922	860.8	41.56	1.3099

При увеличении скорости нагрева температура выгорания $T_{выг}$ увеличивается, а соответствующее время $t_{выг}$ уменьшается. Увеличение скорости нагрева ускоряет процесс и повышает его характерную температуру, т.е. конечная температура реакции достигается быстрее. В результате с увеличением скорости нагрева активность сгорания образцов возрастает, о чем свидетельствует увеличение показателя $\Pi_{выг}$. При этом выгорание ТПП достигается медленнее, чем ПП. Полученные значения свидетельствуют об ухудшении показателей воспламенения и горения подсолнечных пеллет вследствие торрефикации, т.е. качество торрефицированных пеллет как топлива ухудшилось.

Кинетический анализ. Кинетические параметры определялись безмодельным методом ОФУ при степени конверсии образцов ПП и ТПП $\alpha=0.1–0.9$. Проведен расчет энергии активации путем построения графика зависимости $\ln(\beta)$ от $1/T$, результаты которого представлены на рисунке 2. Корреляция R^2 обоих образцов была близка к 1, что указывает на то, метод ОФУ подходит для анализа кинетики пиролиза ПП и ТПП. График значений энергии активации E_a от степени конверсии α показан на рисунке 3. Механизм пиролиза подсолнечной лузги достаточно сложен из-за лигноцеллюлозного состава биомассы. Среднее значение энергии активации для пиролиза ПП составляет 250.82 кДж/моль (166.88–407.11 кДж/моль), для пиролиза ТПП – 294.37 кДж/моль (206.69–399.37 кДж/моль). Для пиролиза ПП энергия активации имеет тенденцию к плавному увеличению при $\alpha=0.1–0.7$. При конверсии $\alpha=0.7–0.9$ наблюдается пик значений E_a . Увеличение значений энергии активации в конце процесса пиролиза можно объяснить низкой летучестью и высокой стабильностью структуры лигнина [24].

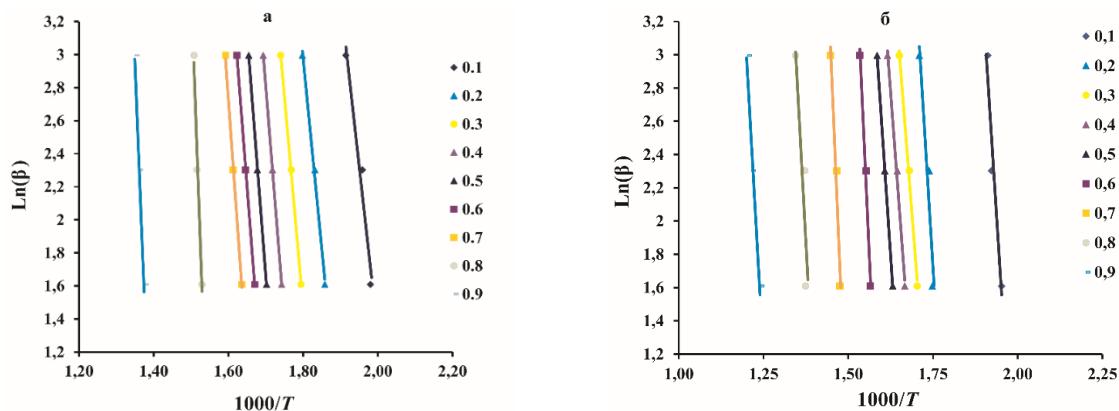


Рис. 2. Кинетические зависимости на основе метода ОФУ: ПП (а); ТПП (б)

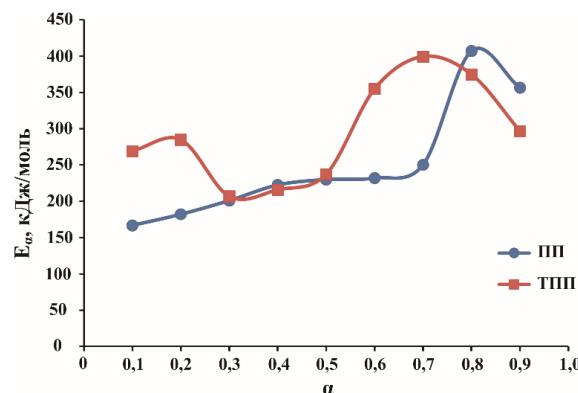


Рис. 3. Энергии активации ПП и ТПП, полученные методом ОФУ при различных степенях конверсии

Значения энергии активации ПП и ТПП значительно отличаются почти на всех интервалах конверсии, кроме $\alpha=0.3\text{--}0.5$, который соответствует термическому разложению целлюлозы [2]. Изменения энергии активации ТПП имеют зигзагообразную тенденцию, реакция разложения протекает сложнее. Торрефикация приводит к устраниению функциональных групп с низкой термостабильностью, таких как гидроксили и разветвленные цепи, и термостабильность торрефицированной гемицеллюлозы увеличивается. В свою очередь деполимеризация целлюлозы приводит к образовыванию псевдоцеллюлозного вещества, с лучшей термостабильностью за счет удаления О-Н-связей [25]. Повышенная термическая стабильность трех основных компонентов способствует увеличению средней энергии активации при пиролизе торрефицированных образцов. Более высокая энергия активации указывает на то, что реакции протекают медленнее.

Механизм реакции. Механизм реакции процесса твердофазного пиролиза определялся путем сравнения экспериментальной кривой $Z(\alpha)/Z(0.5)$ с теоретическими кривыми $Z(\alpha)/Z(0.5)$ в зависимости от степени конверсии α (рис. 4). Как видно из рисунка 4а в промежутке конверсии 0.1–0.3 экспериментальная кривая близка к теоретической кривой D2 и D3, что связано с двумерной и трехмерной диффузией. На интервале конверсии 0.3–0.6 экспериментальная кривая близка к D2 (двумерной диффузии) и F1/3 (порядку химической реакции). При степени конверсии 0.6–0.9 механизм реакции является сложным и не может быть идентифицирован. Таким образом, диффузия является основным управляющим механизмом реакции пиролиза ПП.

Из рисунка 4б видно, что в интервалах $\alpha=0.1\text{--}0.4$ и $\alpha=0.6\text{--}0.9$ точный механизм не может быть выведен, так как между этими степенями превращения экспериментальная кривая пересекает различные теоретические кривые. На интервале конверсии 0.4–0.5 экспериментальная кривая совпадает с теоретической кривой F4, соответствующей химической реакции четвертого порядка, а на интервале 0.5–0.6 – G3, соответствующей уравнению кинетики с неоправданным механизмом.

Термодинамическое исследование. Термодинамические параметры рассчитаны с использованием энергии активации, полученной по методу ОФУ, при скорости нагрева 10 К/мин, и представлены в таблице 3. Общая энергия, требуемая сырью для процесса пиролиза, обозначается изменением энталпии (ΔH) и дает представление о том, является реакция эндотермической или экзотермической. Положительные значения ΔH показывают эндотермический характер пиролиза биомассы, подразумевающий потребность в энергии от внешнего источника тепла [26]. Изменение энталпии ΔH составляет 161.85–402.07 кДж/моль и 201.65–394.34 кДж/моль со средними значениями 244.28 и 288.25 кДж/моль для ПП и ТПП соответственно. Изменение энталпии при определенной степени конверсии соответствует изменению энергии активации. Разница в средних значениях E_a и ΔH составляет ≈ 6 кДж/моль, что указывает на наличие лишь небольшого энергетического барьера между биомассой и активированным комплексом для превращения реагентов в продукты [15]. Среднее значение ΔH после торрефикации увеличилось на 18%. Следовательно, увеличилось время процесса пиролиза ТПП.

Свободная энергия Гиббса (ΔG) (изобарно-изотермический потенциал, свободная энталпия) является потенциалом термодинамической системы. Изменение свободной энергии Гиббса в ходе химической реакции соответствует изменению внутренней энергии системы, необходимой для образования активированного комплекса. Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности осуществления процесса. Чем выше значение ΔG , тем труднее произойти реакции [27]. Значения ΔG изменяются от 150.26 до 154.89 кДж/моль и 150.36–153.78 кДж/моль со средними значениями 153.00 и

152.09 кДж/моль для ПП и ТПП соответственно. Положительные значения ΔG указывают на несамопроизвольный пиролиз биомассы, для которого требуются значительные затраты энергии. Для большинства биомасс и их смесей значения ΔG положительны [17, 28].

Энтропия (ΔS) – это функция состояния, которая представляет собой степень неупорядоченности термодинамической системы. На протяжении всего процесса пиролиза значения ΔS для ПП и ТПП являются положительными, что указывает на высокую реакционную способность биомассы и на быстроту образования активированного комплекса. Также степень беспорядка в образовавшихся продуктах достаточно высокая, и для увеличения степени порядка в реакционной системе необходимо затратить энергию [17, 29]. Среднее значение ΔS для ТПП увеличилось на 48%, следовательно, для этого сырья необходимы более высокие энергетические затраты.

Полученные значения A превышают 10^9 с^{-1} , что указывает на слабые связи между образующимися активированными комплексами [20].

Зависимость между значениями $\ln A$ и E_a , рассчитанная для процесса пиролиза ПП и ТПП, показана на рисунке 5. Как видно из рисунка, оба образца демонстрируют хорошие линейные зависимости между $\ln A$ и E_a ($R^2=1$).

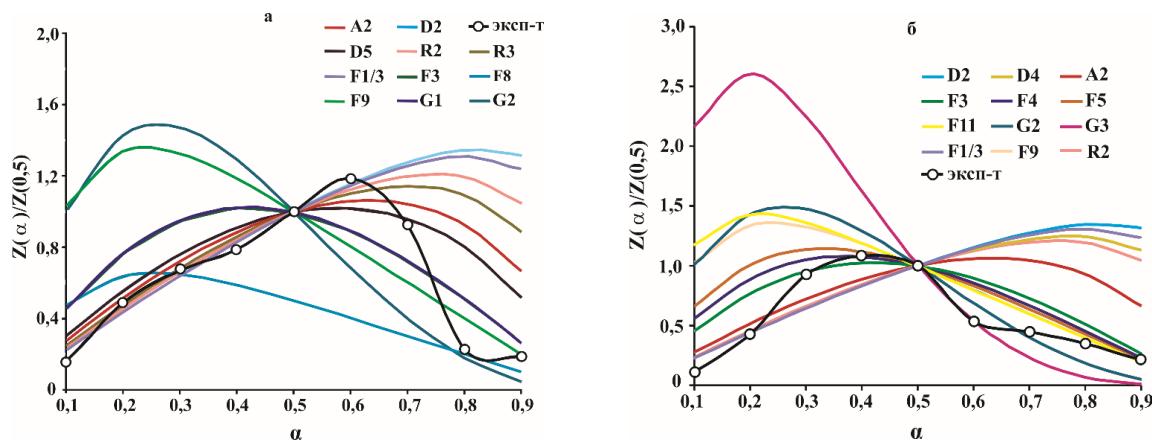


Рис. 4. Теоретические и экспериментальные кривые для ПП (а) и ТПП (б)

Таблица 3. Термодинамический анализ ПП и ТПП

Образец	Конверсия, α	$A (\text{с}^{-1})$	$\Delta H (\text{кДж/моль})$	$\Delta G (\text{кДж/моль})$	$\Delta S (\text{Дж/моль}\cdot\text{К})$
ПП	0.1	1.366E+14	161.85	154.89	11.493
	0.2	3.144E+15	177.19	154.43	37.566
	0.3	1.460E+17	196.02	153.93	69.476
	0.4	1.157E+19	217.52	153.41	105.831
	0.5	5.274E+19	224.99	153.24	118.446
	0.6	8.056E+19	227.07	153.19	121.969
	0.7	3.271E+21	245.34	152.80	152.765
	0.8	1.768E+35	402.07	150.26	415.674
	0.9	6.544E+30	351.37	150.88	330.971
	Среднее	1.964E+34	244.82	153.00	151.58
ТПП	0.1	1.523E+23	264.29	152.41	184.700
	0.2	3.425E+24	279.68	152.12	210.583
	0.3	4.604E+17	201.65	153.78	79.028
	0.4	2.929E+18	210.75	153.56	94.411
	0.5	2.314E+20	232.26	153.07	130.744
	0.6	4.880E+30	349.90	150.98	328.394
	0.7	3.745E+34	394.34	150.36	402.771
	0.8	2.631E+32	369.70	150.69	361.546
	0.9	3.842E+25	291.65	151.83	230.820
	Среднее	4.191E+33	288.25	152.09	224.78

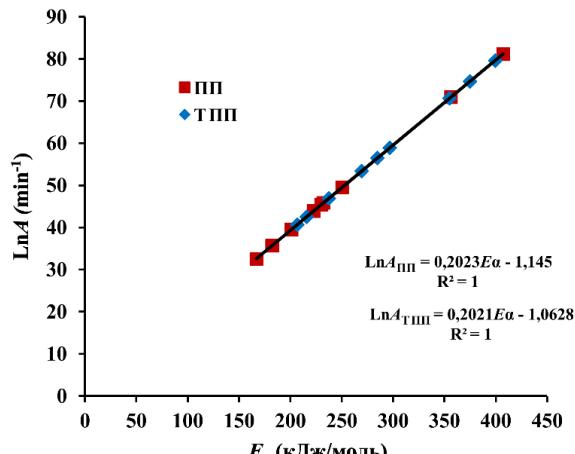


Рис. 5. Эффект кинетической компенсации для ПП и ТПП

Выходы

В данном исследовании изучалось влияние торрефикации подсолнечной лузги на характеристики пиролиза. Результаты показали снижение максимальной скорости термического разложения торрефицированной подсолнечной лузги. Конечная температура выделения летучих веществ у ТПП составляла 500 °C, в то время как у ПП находилась в диапазоне от 520 до 570 °C. Также установлено ухудшение качества торрефицированных пеллет как топлива. Среднее значение энергии активации для пиролиза ПП составило 250.82 кДж/моль, для пиролиза ТПП – 294.37 кДж/моль. Торрефикация вызвала увеличение средней энергии активации биомассы, что указывало на замедление реакций, протекающих при пиролизе торрефицированных пеллет, о чем также свидетельствовало увеличение ΔH . Основным управляющим механизмом реакции пиролиза ПП являлась диффузия, пиролиза ТПП – не установлен.

Благодарность

Авторы благодарят Коллективный спектро-аналитический Центр физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов (ЦКП-САЦ) ФИЦ КазНЦ РАН за проведенный синхронный термический анализ образцов.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института энергетики и перспективных технологий и Института органической и физической химии имени А.Е. Арбузова. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Mishra R.K., Lu Q., Mohanty K. Thermal behaviour, kinetics and fast pyrolysis of Cynodon dactylon grass using Py-GC/MS and Py-FTIR analyser // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2020. Vol. 150. 104887. <https://doi.org/10.1016/j.jaat.2020.104887>.
2. Chen C., Qu B., Wang W., Wang W., Ji G., Li A. Rice husk and rice straw torrefaction: Properties and pyrolysis kinetics of raw and torrefied biomass // Environmental Technology & Innovation. 2021. Vol. 24. 101872. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101872>.
3. Chen D., Chen F., Cen K., Cao X. Upgrading rice husk via oxidative torrefaction: characterization of solid, liquid gaseous products and a comparison with non-oxidative torrefaction // Fuel. 2020. Vol. 275. 117936. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117936>.

4. Hu Q., Yang H., Xu H., Wu Z., Lim C.J., Bi X.T., Chen H. Thermal behavior and reaction kinetics analysis of pyrolysis and subsequent in-situ gasification of torrefied biomass pellets // Energy Conversion and Management. 2018. Vol. 161. Pp. 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.003>.
5. Heydari M., Rahman M., Gupta R. Kinetic study and thermal decomposition behavior of lignite coal // International Journal of Chemical Engineering. 2015. 481739. <https://doi.org/10.1155/2015/481739>.
6. Nawaz A., Mishra R.K., Sabbarwal S., Kumar P. Studies of physicochemical characterization and pyrolysis behavior of low-value waste biomass using Thermogravimetric analyzer: evaluation of kinetic and thermodynamic parameters // Bioresource Technology Reports. 2021. Vol. 16. 100858. <https://doi.org/10.1016/J.BITEB.2021.100858>.
7. Ashraf A., Sattar H., Munir Sh. Thermal decomposition study and pyrolysis kinetics of coal and agricultural residues under non-isothermal conditions // Fuel. 2019. Vol. 235. Pp. 504–514. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.120>.
8. Казарян Л.К., Лоскутов С.Р., Шапченкова О.А., Пляшечник М.А., Пермякова Г.В., Шимова Ю.С. Характеристика продуктов пиролиза послеэкстракционного остатка хвои сосны (*Pinus sylvestris L.*) // Лесной вестник. 2023. Т. 27, №6. С. 84–97. <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2023-6-84-97>.
9. Perea-Moreno M-A., Manzano-Agugliaro F., Perea-Moreno A.J. Sustainable energy based on sunflower seed husk boiler for residential buildings // Sustainability. 2018. Vol. 10. 3407. <https://doi.org/10.3390/su10103407>.
10. Исламова С.И., Добринин А.Б. Переработка подсолнечной лузги методом окислительной торрефикации // Химия растительного сырья. 2022. №1. С. 325–334. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220110226>.
11. El-Sayed S.A., Khairy M. Effect of heating rate on the chemical kinetics of different biomass pyrolysis materials // Biofuels. 2015. Vol. 6(3). Pp. 157–170. <https://doi.org/10.1080/17597269.2015.1065590>.
12. Ghetti P., Ricca L., Angelini L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products // Fuel. 1996. Vol. 75. Pp. 565–573. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00296-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00296-0).
13. Sahu S.G., Sarkar P., Chakraborty N., Adak A.K. Thermogravimetric assessment of combustion characteristics of blends of a coal with different biomass chars // Fuel Processing Technology. 2010. Vol. 91. Pp. 369–378. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.12.001>.
14. El-Sayed S.A., Ismail M.A., Mostafa M.E. Thermal Decomposition and Combustion Characteristics of Biomass Materials Using TG/DTG at Different High Heating Rates and Sizes in the Air // Environmental Progress & Sustainable Energy. 2019. Vol. 38, no. 4. 13124. <https://doi.org/10.1002/ep.13124>.
15. Jiang G., Wei L. Analysis of pyrolysis kinetic model for processing of thermogravimetric analysis data. IntechOpen Limited, 2018. 174 p. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79226>.
16. Karaeva J.V., Timofeeva S.S., Islamova S.I., Gerasimov A.V. Pyrolysis kinetics of new bioenergy feedstock from anaerobic digestate of agro-waste by thermogravimetric analysis // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2022. Vol. 10. 107850. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107850>.
17. Mallick D., Poddar M.K., Mahanta P., Moholkar V.S. Discernment of synergism in pyrolysis of biomass blends using thermogravimetric analysis // Bioresource Technology. 2018. Vol. 261. Pp. 294–305. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.011>.
18. Pérez-Maqueda L.A., Perejón A., Criado J.M. Generalized master plots as a straightforward approach for determining the kinetic model: the case of cellulose pyrolysis // Thermochimica acta. 2013. Vol. 552. Pp. 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.003>.
19. Loskutov S.R., Kazaryan L.K., Petrunina E.A., Aaniskina A.A. Thermal Analysis and Pyrolysis of Pine Needles (*Pinus sylvestris* Ledeb.) // Chemistry for Sustainable Development. 2023. Vol. 31 (1). Pp. 48–58. <https://doi.org/10.15372/KhUR2023438>.
20. Kumar M., Mishra P.K., Upadhyay S.N. Thermal degradation of rice husk: effect of pre-treatment on kinetic and thermodynamic parameters // Fuel. 2020. Vol. 268. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117164>.
21. Setter C., Silva F.T.M., Assis M.R., Ataíde C.H., Trugilho P.F., Oliveira T.J.P. Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: characterization of the solid and liquid fractions // Fuel. 2020. Vol. 261. 116420. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116420>.
22. Liu L., Pang Y., Lv D., Wang K., Wang Y. Thermal and kinetic analyzing of pyrolysis and combustion of self-heating biomass particle // Process Safety and Environmental Protection. 2021. Vol. 151. Pp. 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.05.011>.
23. Parthasarathy P., Al-Ansari T., Mackey H.R., McKay G. Effect of heating rate on the pyrolysis of camel manure // Biomass Conversion and Biorefinery. 2023. Vol. 13. Pp. 6023–6035. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01531-9>.
24. Islam M.A., Auta M., Kabir G., Hameed B.H. A thermogravimetric analysis of the combustion kinetics of karanja (*Pongamia pinnata*) fruit hulls char // Bioresource Technology. 2016. Vol. 200. Pp. 335–341. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.057>.
25. Jiang L., Yuan X., Xiao Z., Liang J., Li H., Cao L., Wang H., Chen X., Zeng G. A comparative study of biomass pellet and biomass-sludge mixed pellet: Energy input and pellet properties // Energy Conversion and Management. 2016. Vol. 126. Pp. 509–515. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.08.035>.
26. Wen Y., Shi Z., Wang S., Mu W., Jonsson P.G., Yang W. Pyrolysis of raw and anaerobically digested organic fractions of municipal solid waste: Kinetics, thermodynamics, and product characterization // Chemical Engineering Journal. 2021. Vol. 415. 129064. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129064>.
27. Vikraman V.K., Boopathi G., Kumar D.P., Mythili R., Subramanian P. Non-isothermal pyrolytic kinetics of milk dust powder using thermogravimetric analysis // Renewable Energy. 2021. Vol. 180. Pp. 838–849. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.08.099>.

28. Mishra A., Kumari U., Turlapati V.Y., Siddiqi H., Meikap B.C. Extensive thermogravimetric and thermo-kinetic study of waste motor oil based on isoconversional methods // Energy Conversion and Management. 2020. Vol. 221. 113194. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113194>.
29. Singh S., Chakraborty J.P., Mondal M.K. Intrinsic kinetics, thermodynamic parameters and reaction mechanism of non-isothermal degradation of torrefied Acacia nilotica using isoconversional methods // Fuel. 2020. Vol. 259. 116263. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116263>.

Поступила в редакцию 16 мая 2024 г.

После переработки 28 мая 2024 г.

Принята к публикации 25 июня 2024 г.

Islamova S.I.^{1}, Khamatgalimov A.R.² THE EFFECT OF SUNFLOWER HUSK TORREFICATION ON PYROLYSIS CHARACTERISTICS*

¹ Institute of Power Engineering and Advanced Technologies, FRC KazSC RAS, Lobachevskog st., 2/31, Kazan, 420111, Russia, isvetulia@mail.ru

² A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC KazSC RAS, Akademika Arbuzova st., 8, Kazan, 420088, Russia

Torrefaction is an effective process of pretreatment of biomass to improve its physico-chemical properties and use it as a raw material for pyrolysis or gasification. In this study, the effect of sunflower husk torrefaction on pyrolysis characteristics was studied. The analysis of the kinetics of thermal degradation of torrefied biomass is important for evaluating the effectiveness of the torrefaction process and understanding the pyrolysis characteristics of processed raw materials. In this work, the Ozawa-Flynn-Wall (OFW) method investigated the kinetics of pyrolysis of sunflower husk pellets (PS) and torrefied sunflower husk pellets (TPS) at heating rates of 5, 10 and 20 K/min. The results showed that at TPS, the change in the DTG curve to the peak temperature is more uniform, while the maximum decomposition rate decreased by about 30%. There was a decline in the ignition and combustion of sunflower pellets due to torrefaction. The average activation energy for pyrolysis of PS was 250.82 kJ/mol, for pyrolysis of TPS – 294.37 kJ/mol. Diffusion was the main controlling mechanism of the pyrolysis reaction of PS, for TPS – the main reaction mechanism was complex and unpredictable. The average enthalpy change ΔH was 244.28 kJ/mol for PS, and 288.25 kJ/mol for TPS, the Gibbs free energy ΔG remained at the same level, and the entropy ΔS increased by 48%.

Keywords: agricultural waste, sunflower husk, torrefaction, pyrolysis kinetics, model-free method, thermodynamics.

For citing: Islamova S.I., Khamatgalimov A.R. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 1, pp. 318–329. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250115208>.

References

1. Mishra R.K., Lu Q., Mohanty K. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, vol. 150, 104887. <https://doi.org/10.1016/j.jaat.2020.104887>.
2. Chen C., Qu B., Wang W., Wang W., Ji G., Li A. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, vol. 24, 101872. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101872>.
3. Chen D., Chen F., Cen K., Cao X. *Fuel*, 2020, vol. 275, 117936. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117936>.
4. Hu Q., Yang H., Xu H., Wu Z., Lim C.J., Bi X.T., Chen H. *Energy Conversion and Management*, 2018, vol. 161, pp. 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.003>.
5. Heydari M., Rahman M., Gupta R. *International Journal of Chemical Engineering*, 2015, 481739. <https://doi.org/10.1155/2015/481739>.
6. Nawaz A., Mishra R.K., Sabbarwal S., Kumar P. *Bioresource Technology Reports*, 2021, vol. 16, 100858. <https://doi.org/10.1016/J.BITEB.2021.100858>.
7. Ashraf A., Sattar H., Munir Sh. *Fuel*, 2019, vol. 235, pp. 504–514. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.120>.
8. Kazaryan L.K., Loskutov S.R., Shapchenkova O.A., Plyashechnik M.A., Permyakova G.V., Shimova Yu.S. *Lesnoy vestnik*, 2023, vol. 27, no. 6, pp. 84–97. <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2023-6-84-97>. (in Russ.).
9. Perea-Moreno M-A., Manzano-Agugliaro F., Perea-Moreno A.J. *Sustainability*, 2018, vol. 10, 3407. <https://doi.org/10.3390/su10103407>.
10. Islamova S.I., Dobrynin A.B. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2022, no. 1, pp. 325–334. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220110226>. (in Russ.).
11. El-Sayed S.A., Khairy M. *Biofuels*, 2015, vol. 6(3), pp. 157–170. <https://doi.org/10.1080/17597269.2015.1065590>.
12. Ghetti P., Ricca L., Angelini L. *Fuel*, 1996, vol. 75, pp. 565–573. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00296-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00296-0).

* Corresponding author.

13. Sahu S.G., Sarkar P., Chakraborty N., Adak A.K. *Fuel Processing Technology*, 2010, vol. 91, pp. 369–378. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.12.001>.
14. El-Sayed S.A., Ismail M.A., Mostafa M.E. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2019, vol. 38, no. 4, 13124. <https://doi.org/10.1002/ep.13124>.
15. Jiang G., Wei L. *Analysis of pyrolysis kinetic model for processing of thermogravimetric analysis data*. IntechOpen Limited, 2018, 174 p. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79226>.
16. Karaeva J.V., Timofeeva S.S., Islamova S.I., Gerasimov A.V. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, vol. 10, 107850. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107850>.
17. Mallick D., Poddar M.K., Mahanta P., Moholkar V.S. *Bioresource Technology*, 2018, vol. 261, pp. 294–305. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.011>.
18. Pérez-Maqueda L.A., Perejón A., Criado J.M. *Thermochimica acta*, 2013, vol. 552, pp. 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.003>.
19. Loskutov S.R., Kazaryan L.K., Petrunina E.A., Aaniskina A.A. *Chemistry for Sustainable Development*, 2023, vol. 31 (1), pp. 48–58. <https://doi.org/10.15372/KhUR2023438>.
20. Kumar M., Mishra P.K., Upadhyay S.N. *Fuel*, 2020, vol. 268. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117164>.
21. Setter C., Silva F.T.M., Assis M.R., Ataíde C.H., Trugilho P.F., Oliveira T.J.P. *Fuel*, 2020, vol. 261, 116420. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116420>.
22. Liu L., Pang Y., Lv D., Wang K., Wang Y. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, vol. 151, pp. 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.05.011>.
23. Parthasarathy P., Al-Ansari T., Mackey H.R., McKay G. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, vol. 13, pp. 6023–6035. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01531-9>.
24. Islam M.A., Auta M., Kabir G., Hameed B.H. *Bioresource Technology*, 2016, vol. 200, pp. 335–341. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.057>.
25. Jiang L., Yuan X., Xiao Z., Liang J., Li H., Cao L., Wang H., Chen X., Zeng G. *Energy Conversion and Management*, 2016, vol. 126, pp. 509–515. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.08.035>.
26. Wen Y., Shi Z., Wang S., Mu W., Jonsson P.G., Yang W. *Chemical Engineering Journal*, 2021, vol. 415, 129064. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129064>.
27. Vikraman V.K., Boopathi G., Kumar D.P., Mythili R., Subramanian P. *Renewable Energy*, 2021, vol. 180, pp. 838–849. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.08.099>.
28. Mishra A., Kumari U., Turlapati V.Y., Siddiqi H., Meikap B.C. *Energy Conversion and Management*, 2020, vol. 221, 113194. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113194>.
29. Singh S., Chakraborty J.P., Mondal M.K. *Fuel*, 2020, vol. 259, 116263. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116263>.

Received May 16, 2024

Revised May 28, 2024

Accepted June 25, 2024

Сведения об авторах

Исламова Светлана Ивановна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории энергетических систем и технологий, isvetulia@mail.ru
Хаматгалимов Айрат Раисович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химического анализа, ayrat_kh@iopc.ru

Information about authors

Islamova Svetlana Ivanovna – candidate of technical sciences, senior researcher of the laboratory of energy systems and technologies, isvetulia@mail.ru
Khamatgalimov Airat Raisovich – doctor of chemical sciences, leading researcher of the laboratory of physical and chemical analysis, ayrat_kh@iopc.ru