

УДК 630.867

ТОРРЕФИКАЦИЯ СКОРЛУПЫ ОРЕХА: КИНЕТИКА И СВОЙСТВА БИОУГЛЯ

© *А.В. Михалёв¹*, О.Ю. Милованов¹, Д.В. Климов¹, Р.Л. Исьёмин¹, В.С. Кох-Татаренко¹, А. Синаг²*

¹ Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, Тамбов, 392000, Россия, renergy@list.ru

² Стамбульский университет Айдын, Кучукчекмессе, Стамбул, 34307, Турция

Исследован процесс влажной торрефикации скорлупы фундука в кипящем слое, в том числе в кипящем слое, содержащем 20–50% катализатора – оливинового песка. Показано, что без применения катализатора при изменении температуры процесса торрефикации от 200 до 300 °C влажность образца снижается на 70.7%, зольность возрастает в 4.2 раза, содержание углерода в образце увеличивается на 18.5%, содержание кислорода уменьшается на 11.7%, а теплота сгорания образца биоугля возрастет на 16.9%. Применение оливинового песка не оказывает заметного влияния на химический состав биоугля в сравнении с биоуглем, полученным при влажной торрефикации без применения катализатора. Но применение катализатора и увеличение его доли в кипящем слое существенно снижают необходимую продолжительность процесса и несколько увеличивают потери массы образца при торрефикации в сравнении с процессом, ведущимся без применения катализатора. Без применения катализатора энергия активации образца скорлупы фундука при влажной торрефикации составляет 20.48 кДж/моль. Наличие в слое 20% катализатора увеличивает энергию активации до 32 кДж/моль; при наличии в слое 50% частиц оливинового песка (по массе) энергия активации скорлупы фундука возрастает до 50 кДж/моль.

Ключевые слова: скорлупа фундука, влажная торрефикация, перегретый пар, кипящий слой, энергия активации.

Для цитирования: Михалёв А.В., Милованов О.Ю., Климов Д.В., Исьёмин Р.Л., Кох-Татаренко В.С., Синаг А. Торрефикация скорлупы ореха: кинетика и свойства биоугля // Химия растительного сырья. 2025. №2. С. 334–342. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250215939>.

Введение

В последние годы в мире возникла угроза разрушения глобальной экосистемы и в связи с этим увеличился интерес к таким вопросам, как экологическая устойчивость, ограничение отходов и применение принципов экономики замкнутого цикла. Экономика замкнутого цикла – это не просто переработка отходов, это преобразование того, что считалось отходами, в высокоценные ресурсы.

В этом контексте многие исследователи сосредоточили свою работу на использовании остатков сельскохозяйственной продукции в качестве функциональных ингредиентов для производства новых продуктов питания и в качестве альтернативного источника биологически активных ингредиентов/добавок. Остатки сельскохозяйственной продукции или отходы агропищевой цепочки содержат лигнин (40–51%), гемицеллюлозу (13–32%) и целлюлозу (17–27%) [1–6]. В этом смысле данный побочный продукт отлично вписывается в концепцию биопереработки, основанной на выборочном разделении основных компонентов сырья с последующим превращением их в новые материалы, химикаты и энергию [7]. Ожидается, что в будущем производство химикатов будет все больше основываться на растительной биомассе [8], и переработка лигноцеллюлозы станет ключевым компонентом промышленного сектора.

В последние годы внимание многих исследователей сфокусировалось на гемицеллюлозной фракции, извлеченной из отходов агропищевой цепочки. Исследования выявили наличие очень интересных соединений, которые могут открыть новые способы использования этих отходов. Гемицеллюлоза в этих отходах в основном состоит из ксиланов [3, 4, 6, 9, 10]. Ксиланы имеют потенциал как источник для производства

* Автор, с которым следует вести переписку.

ксило-олигосахаридов (XOS) методом автогидролиза [3]. Кроме того, другой тип олигосахаридов (OS), а именно арабино-ксилоолигосахариды (AXOS), был также идентифицирован в отходах агропищевой цепочки [10]. (A)XOS могут быть получены из основных компонентов ксилана и их точная химическая структура изменяется в зависимости от процесса извлечения и источника, откуда они получены.

Первым шагом к созданию функциональной пищевой продукции на основе пребиотиков из отходов агропищевой цепочки является извлечение (A)XOS. Очень важным этапом является предварительная обработка, например, измельчение, требующееся для уменьшения размера частиц и увеличения контактной поверхности лигноцеллюлозного материала [11]. После измельчения необходимо применять другие виды предварительной обработки для разложения структуры лигнина, что позволяет гемицеллюлозе подвергнуться процессу гидролиза [12]. Наиболее часто на промышленном уровне используют физико-химические методы, в основном гидротермальная обработка или влажная торрефикация, при которой биомасса обрабатывается горячей водой при высокой температуре. Обычно используются температуры в диапазоне от 160 до 220 °C в сочетании с высоким давлением для поддержания воды в жидким состоянии в течение примерно 15 мин [12].

Процесс влажной торрефикации можно осуществлять в среде водяного пара [13]. Использование перегретого пара в качестве агента карбонизации представляет большой интерес, поскольку позволяет проводить быстрый и равномерный процесс обработки и легко извлекать летучие вещества [14, 15].

Поскольку до процесса влажной торрефикации в среде перегретого водяного пара биомасса подвергается измельчению, то было бы логичным проводить процесс влажной торрефикации в кипящем слое. Однако кинетика процесса влажной торрефикации в кипящем слое в среде перегретого водяного пара исследована недостаточно.

Целью настоящего исследования является изучение кинетики процесса влажной торрефикации скорлупы фундука в кипящем слое в среде перегретого водяного пара. При этом кипящий слой формировался как частицами скорлупы фундука, так и из смеси частиц скорлупы фундука и частиц простейшего катализатора – оливинового песка.

Экспериментальная часть

Скорлупа фундука была поставлена АО «Орехпром», Россия. Ее образцы анализировались согласно стандартам 14775:2009, EN 14774-3:2009, EN 15104:2011 и EN 15148:2009.

Использовалось следующее оборудование: низкотемпературная лабораторная электропечь SNOL 67/350, фирма «SNOL», Литва, электрическая печь SNOL 10/11-B, фирма «SNOL», Литва, анализатор углерода, азота, водорода, серы, фирма «LECO», Германия, калориметр АБК-1., Россия.

Использовался оливиновый песок, поставленный фирмой Northcape Mineral AS, Норвегия. Оливиновый песок имел насыпную плотность 1800–2000 кг/м³ и истинную плотность 3300 кг/м³. Частицы песка имели округлую форму; доля частиц размером 0.354–0.5 мм составляла 11.96%, частиц размером 0.25–0.354 мм – 24.93%, частиц размером 0.177–0.250 мм – 31.9%, частиц размером от 0.125–0.177 мм – 17.95%. Химический состав оливинового песка был следующим: MgO – 47–50%, SiO₂ – 40–42%, FeO + Fe₂O₃ – 7–8%.

Для торрефикации скорлупы фундука в кипящем слое в среде перегретого водяного пара использовалась установка [16], схема которой представлена на рисунке.

Установка состоит из реактора для влажной торрефикации в кипящем слое, бункера для исходной биомассы, бункера для биоугля, циклона для отделения парогазового потока от частиц биоугля, выносимых из реактора, конденсатора парогазовой смеси. В реактор загружалось 2 кг скорлупы фундука и подавался перегретый водяной пар с температурой 200, 250 и 300 °C. Стенки реактора 1 обогревались электронагревателями и в процессе экспериментов в реакторе поддерживалась необходимая температура (200, 250 и 300 °C). С началом процесса влажной торрефикации с помощью газоанализатора «Vario Plus Industrial Syngas», установленным за конденсатором, непрерывно осуществлялся отбор неконденсируемых газов и определение содержания в них двуокиси углерода, окиси углерода, водорода и метана. На первой стадии эксперимента концентрация двуокиси углерода, окиси углерода, метана, и водорода в неконденсируемых газах возрастила и достигала максимума, а затем концентрация этих компонентов начинала снижаться и в конечном итоге достигала значений, которые были до начала процесса торрефикации. Мы считаем, что в этот момент торрефикация исходной биомассы завершалась, биоуголь выгружался из реактора, взвешивался и подвергался анализу.

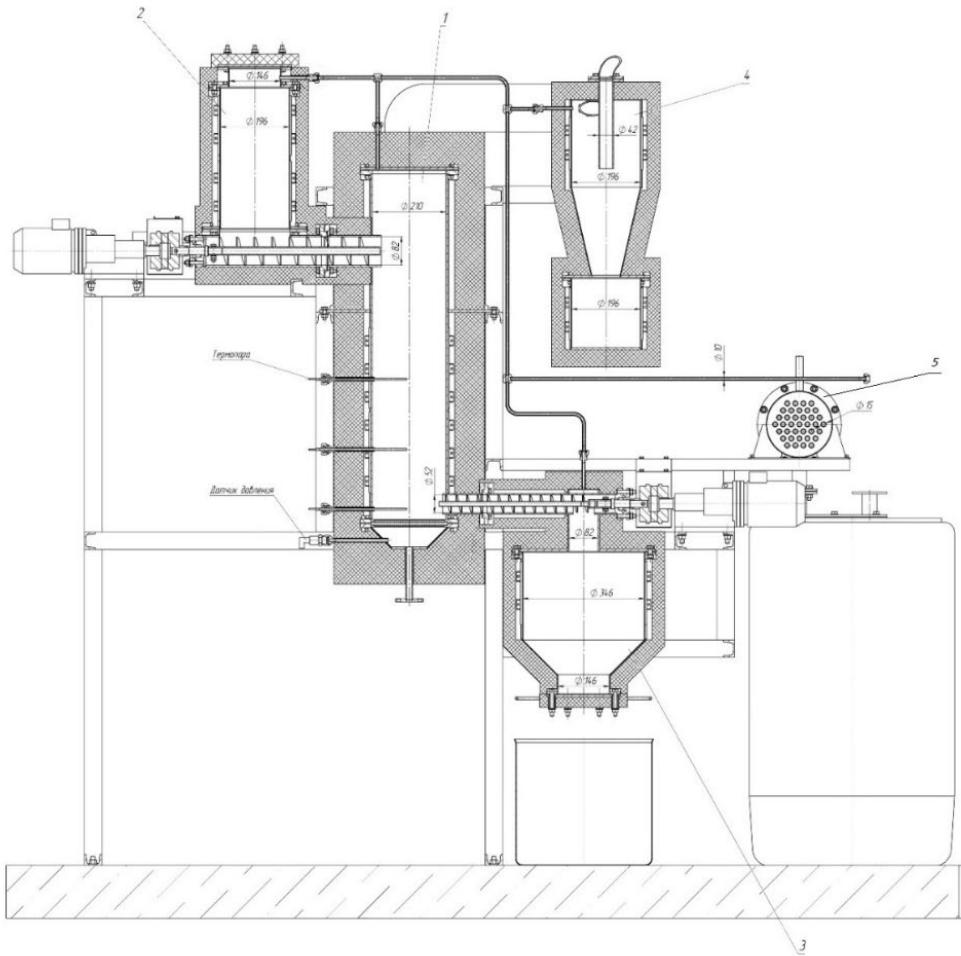


Рис. 1. Схема установки для торрефикации скорлупы фундука в кипящем слое в среде перегретого водяного пара

Из-за большой разности в значениях насыпной плотности между оливиновым песком и измельченной скорлупой фундука возникла проблема с обеспечением устойчивого совместного псевдоожижения этих материалов. Была проведена серия экспериментов на «холодной» модели реактора для влажной торрефикации фундука. Было установлено, что устойчивое псевдоожижение смеси частиц измельченной скорлупы фундука и оливинового песка возможно, если смесь содержит 50% оливинового песка и 50% измельченной скорлупы фундука или 20% оливинового песка и 80% измельченной скорлупы фундука [17]. Поэтому в дальнейших экспериментах с использованием оливинового песка использовались только эти смеси частиц.

По аналогии с [18] константа скорости торрефикации оценивалась реакцией первого порядка [19]:

$$M_s = M_s^0 \cdot e^{-kxt} \quad (1)$$

$$\ln \frac{M_s^0}{M_s} = k \cdot t, \quad (2)$$

где M_s^0 – исходная масса образца скорлупы фундука; M_s – масса скорлупы фундука, полученная в процессе влажной торрефикации; k – константа скорости торрефикации, с^{-1} ; t – время, с.

Уравнение Аррениуса [20] описывает зависимость константы скорости реакции торрефикации (k) и температуры (T):

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (3)$$

или в логарифмической форме

$$\ln(kT) = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (4)$$

где R – газовая постоянная, 8.314 Дж (моль·К)⁻¹; T – температура, К; A – постоянная; E_a – энергия активации Дж·моль⁻¹; k – константа скорости торрефикации, с⁻¹.

Энергия активации могла быть рассчитана, используя значения константы скорости торрефикации и уравнение Аррениуса.

ln (k) представляет собой линейную функцию от 1/T [20]:

$$y = ax + b, \quad (5)$$

где y = ln(k); b = ln A; a = E_a/R.

Обсуждение результатов

В таблицах 1–3 представлены характеристики исходной биомассы (скрлупы фундука), а также характеристики полученных биоуглей в зависимости от температуры обработки и наличия катализатора, в том числе доли катализатора в кипящем слое.

Как следует из таблиц 1–3, применение катализатора не оказывает заметного влияния на изменение химического состава скрлупы фундука в процессе влажной торрефикации. На изменение химического состава скрлупы фундука большее влияние оказывает температура процесса влажной торрефикации.

При повышении температуры процесса влажной торрефикации с 200 до 300 °C без применения катализатора влажность образца (от исходной) снижается на 70.7%, зольность возрастает в 4.2 раза, содержание углерода в образце увеличивается на 18.5%, содержание кислорода уменьшается на 11.7%, а теплота сгорания образца биоугля возрастет на 16.9%. Увеличение температуры процесса влажной торрефикации с 200 до 300 °C приводит к сокращению необходимой продолжительности процесса на 10%, при этом потери массы образца при торрефикации увеличиваются в 2.3 раза.

Применение оливинового песка не оказывает заметного влияния на химический состав биоугля в сравнении с биоуглем, полученным при влажной торрефикации без применения катализатора. При доле оливинового песка в кипящем слое в 20% при повышении температуры процесса влажной торрефикации с 200 до 300 °C влажность образца (от исходной) снижается на 63.75%, зольность возрастает в 2.2 раза, содержание углерода в образце увеличивается на 17.5%, содержание кислорода уменьшается на 11.7%, а теплота сгорания образца биоугля возрастет на 14.25%. В присутствии в кипящем слое 20% катализатора увеличение температуры процесса влажной торрефикации с 200 до 300 °C приводит к сокращению необходимой продолжительности процесса в 1.93 раза, при этом потери массы образца при торрефикации увеличиваются в 2.36 раза.

Таблица 1. Характеристики исходной шелухи орехов и биоугля, полученного в кипящем слое шелухи орехов (без катализатора) методом влажной торрефикации

Наименование показателя	Исходный образец	Биоуголь после WT при 200 °C	Биоуголь после WT при 250 °C	Биоуголь после WT при 300 °C
Продолжительность процесса влажной торрефикации, с	–	2400	2200	2160
Содержание влаги, %	7.09	3.79	3.39	3.02
Зольность, %	0.71	1.12	1.33	1.43
Содержание серы, %	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Содержание углерода, %	48.6	52.5	52.7	57.6
Содержание водорода, %	5.48	5.7	5.8	5.31
Содержание азота, %	0.05	0.02	0.007	0.24
Содержание кислорода, %	38.2	38.06	37.65	31.39
Выход летучих, %	76.06	74.23	70.3	67.0
Потеря массы образца, %	–	8	8.4	18.5
k	–	0.000033	0.000039	0.00009
E _a , кДж/моль		20.48		
A		0.01		
Средняя ошибка аппроксимации, %		0.7		
Низшая теплота сгорания, ккал/кг	4560	4900	4940	5330

Таблица 2. Характеристики исходной шелухи орехов и биоугля, полученного в кипящем слое с катализатором (20% оливинового песка и 80% шелухи орехов)

Наименование показателя	Исходный образец	Биоуголь после ГТК при 200 °C	Биоуголь после ГТК при 250 °C	Биоуголь после ГТК при 300 °C
Продолжительность процесса, с	—	1850	1350	980
Содержание влаги, %	7.09	3.87	3.0	2.57
Зольность, %	0.71	1.01	1.2	1.57
Содержание серы, %	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Содержание углерода, %	48.6	52.2	54.1	57.1
Содержание водорода, %	5.48	5.4	5.38	5.25
Содержание азота, %	0.05	0.17	0.24	0.28
Содержание кислорода, %	38.06	37.9	34.1	33.62
Выход летучих, %	76.06	73.2	70.2	65.52
Потеря массы образца, %	—	7.4	11.3	17.5
k		0.00004	0.00009	0.00019
Ln k		-10.13	-9.32	-8.57
E _a , кДж/моль	—		32	
A			18.52	
Средняя ошибка аппроксимации, %			1.32	
Теплота сгорания в калориметрической бомбе, ккал/кг	4560	4810	5050	5210

Таблица 3. Характеристики исходной шелухи орехов и биоугля, полученного в кипящем слое с катализатором (50% оливинового песка и 50% шелухи орехов)

Наименование показателя	Исходный образец	Биоуголь после ГТК при 200 °C	Биоуголь после ГТК при 250 °C	Биоуголь после ГТК при 300 °C
Продолжительность процесса влажной торрефикации, с	—	1500	1150	659
Содержание влаги, %	7.09	2.61	2.33	2.08
Зольность, %	0.71	2.04	2.85	3.69
Содержание серы, %	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Содержание углерода, %	48.6	51.2	52.3	55.4
Содержание водорода, %	5.48	5.65	5.45	5.39
Содержание азота, %	0.05	0.31	0.33	0.35
Содержание кислорода, %	38.06	38.18	35.6	33.08
Выход летучих, %	76.06	74.33	70.2	66.57
Потеря массы образца, %	—	5.3	7.6	14.0
k		0.000036	0.00007	0.00022
E _a , кДж/моль			50.0	
Теплота сгорания в калориметрической бомбе, ккал/кг	4560	4780	4960	5160

При доле оливинового песка в кипящем слое в 50% при повышении температуры процесса влажной торрефикации с 200 до 300 °C влажность образца (от исходной) снижается на 70.1%, зольность возрастает в 5.2 раза, содержание углерода в образце увеличивается на 14.0%, содержание кислорода уменьшается на 13.1%, а теплота сгорания образца биоугля возрастет на 132%.

В присутствии в кипящем слое 50% катализатора увеличение температуры процесса влажной торрефикации с 200 до 300 °C приводит к сокращению необходимой продолжительности процесса на в 2.28 раза, при этом потери массы образца при торрефикации увеличиваются в 2.64 раза.

Таким образом, применение катализатора и увеличение его доли в кипящем слое существенно снижают необходимую продолжительность процесса влажной торрефикации и несколько увеличивают потери массы образца при торрефикации в сравнении с процессом, ведущимся без применения катализатора.

Без применения катализатора энергия активации образца скорлупы фундука при влажной торрефикации составляет 20.48 кДж/моль. Наличие в слое 20% катализатора увеличивает энергию активации до 32 кДж/моль; при наличии в слое 50% частиц оливинового песка (по массе) энергия активации скорлупы фундука возрастает до 50 кДж/моль.

В работе [21] была оценена энергия активации скорлупы фундука по результатам термогравиметрического анализа в воздухе и в среде двуокиси углерода. По данным авторов, энергия активации скорлупы

фундука составила 30.6–33.3 кДж/моль, что близко к результатам, полученным в нашем исследовании. При этом потери массы образца были 20–28%, что несколько выше, чем в нашем исследовании.

В работе [22] энергия активации лигнина была оценена в 56.3 кДж/моль, энергия активации кислана в 89.8 кДж/моль, целлулозы – в 190.8 кДж/моль. Принимая во внимание этот факт, можно предположить, что при наличии в кипящем слое 50% катализатора и температуре влажной торрефикации 300 °C должна происходить значительная деструкция лигнина скорлупы фундука.

Увеличение температуры процесса влажной торрефикации с 200 д 300 °C способствует увеличению теплоты сгорания получаемого биоугля 4.8–14.7% в сравнении с исходной скорлупой фундука. При этом максимальный рост теплоты сгорания биоугля наблюдается при температуре торрефикации 300 °C. Однако применение катализатора не оказывает существенного влияния на увеличение теплоты сгорания получаемого биоугля.

Выходы

1. Процесс влажной торрефикации в кипящем слое в среде перегретого водяного пара можно применять для термодеструкции скорлупы фундука.
2. Применение катализатора (оливинового песка) позволяет несколько ускорить процесс влажной торрефикации, но практически не влияет на изменение химического состава получаемых биоуглей в сравнении с процессом без применения катализатора.
3. Применение катализатора и увеличение его массовой доли в кипящем слое до 50% приводит к увеличению энергии активации скорлупы фундука в 2.5 раза в сравнении с энергией активации скорлупы фундука при ее торрефикации без применения катализатора.
4. Энергия активации скорлупы фундука при температуре 300 °C в кипящем слое, содержащем 50% оливинового песка, близка к значениям энергии активации лигнина, что позволяет предположить значительную деструкцию лигнина при таких параметрах торрефикации, что делает гемицеллулозные кисланы доступными для извлечения.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Тамбовского государственного технического университета и Стамбульского университета Айдын. 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, предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Demirbas A. Furfural production from fruit shells by acid-catalyzed hydrolysis // Energy Sources Part A Recover. Util. Environ. Eff. 2006. Vol. 28. Pp. 157–165. <https://doi.org/10.1080/009083190889816>.
2. Demirbas A. Estimating of structural composition of wood and non-wood biomass samples // Energy Sources. 2005. Vol. 27. Pp. 761–767. <https://doi.org/10.1080/00908310490450971>.
3. Surek E., Buyukkileci A.O. Production of xylooligosaccharides by autohydrolysis of hazelnut (*Corylus avellana* L.) shell. // Carbohydr. Polym. 2017. Vol. 174. Pp. 565–571. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.109>.
4. Rivas S., Moure A., Parajó J.C. Pretreatment of hazelnut shells as a key strategy for the solubilization and valorization of hemicelluloses into bioactive compounds // Agronomy. 2020. Vol. 10. 760. <https://doi.org/10.3390/agronomy10060760>.
5. Hosgün, E.Z., Bozan B. Effect of Different Types of Thermochemical Pretreatment on the Enzymatic Hydrolysis and the Composition of Hazelnut Shells // Waste Biomass Valorization. 2019. Vol. 11. Pp. 3739–3748. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00711-z>.
6. Pérez-Armada L., Rivas S., González B., Moure A. Extraction of phenolic compounds from hazelnut shells by green processes // Journal of Food Engineering. 2019. Vol. 255. Pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.03.008>.
7. Amidon T.E., Liu S. Water-based woody biorefinery // Biotechnology Advances. 2009. Vol. 27, no. 5. Pp. 542–550. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.04.012>.

8. Fitz Patrick M., Champagne P., Cunningham M.F., Whitney R.A. A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101, no. 23. Pp. 8915–8922. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.125>.
9. Lopes L.P.C., Martins J., Esteves B., Lemos L.T.D.E. New Products from Hazelnut Shell // In Proceedings of the ECOWOOD 2012 – 5th International Conference on Environmentally-Compatible Forest Products, Fernando Pessoa University. Oporto, Portugal, 2012. Pp. 83–90.
10. Charron M. Exploiting the Potential of Hazelnut by-Products in a Confectionary Food Company. Ph.D. Thesis, University of Parma, Parma, Italy, 2020.
11. Kumari D., Singh R. Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: A critical review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. Vol. 90. Pp. 877–891. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.111>.
12. Ponnusamy V.K., Nguyen D.D., Dharmaraja J., Shobana S., Banu J.R., Saratale R.G., Chang S.W., Kumar G. A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential // *Bioresource Technology*. 2019. Vol. 271. Pp. 462–472. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.070>.
13. Halder D., Purkait M.K. Lignocellulosic conversion into value-added products: A review // *Process Biochemistry*. 2019. Vol. 89. Pp. 110–133. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.10.001>.
14. Funke A., Felix Reeks F., Kruse A. Experimental comparison of hydrothermal and vapothermal carbonization // *Fuel Processing Technology*. 2013. Vol. 115. Pp. 261–269. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.04.020>.
15. Roy B., Kleine-Möllhoff P., Dalibard A. Superheated Steam Torrefaction of Biomass Residues with Valorization of Platform Chemicals – Part 1: Ecological Assessment // *Sustainability*. 2022. Vol. 14, no. 3. 1212. <https://doi.org/10.3390/su14031212>.
16. Milovanov O., Klimov D., Kuzmin S., Grigoriev S., Mikhalev A., Isemin R., Brulé M. Application of Torrefaction for Improved Fuel Properties of Sunflower Husks // *Energies*. 2024. Vol. 17, no. 18. 4643. <https://doi.org/10.3390/en17184643>.
17. Mikhalev A.V., Milovanov O.Yu., Klimov D.V., Isemin R.L., Kokh-Tatarenko V.S., Nebyvaev A.V., Tabet F. Study of the influence of catalyst on wet biomass torrefaction process in fluidized bed with superheated steam // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2024. Vol. 59. Pp. 548–554. <https://doi.org/10.1007/s10556-024-01273-1>.
18. Pulka J., Manczarski P., Koziel J.A., Bialowiec A. Torrefaction of Sewage Sludge: Kinetics and Fuel Properties of Biochar's // *Energies*. 2019. Vol. 12, no. 3. 565. <https://doi.org/10.3390/en12030565>.
19. Bates R., Ghoniem A. Biomass Torrefaction: Modeling of volatile and solid product evolution kinetics // *Bioresource Technology*. 2012. Vol. 124. Pp. 460–469. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.018>.
20. Bialowiec A., Pulka J., Gołaszewski J., Manczarski P., Stepien P. The RDF torrefaction: An effect of temperature on characterization of the product – Carbonized Derived Fuel // *Waste Management*. 2017. Vol. 70. Pp. 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.020>.
21. Эюбова Н.А., Алиев С.М., Султанова К.Д. Пиролиз биомассы растительного сырья орехоплодных культур *Suglans Regia* L. и *Corylus Avellana* L. в присутствии и без Ca(OH)₂ // Химия растительного сырья. 2015. №1. С. 197–203. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201501280>.
22. Sarvaramini A., Assima G.P., Larachi F. Dry torrefaction of biomass – Torrefied products and torrefaction kinetics using the distributed activation energy model // *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 229. Pp. 498–507. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.056>.

Поступила в редакцию 4 октября 2024 г.

После переработки 13 ноября 2024 г.

Принята к публикации 13 ноября 2024 г.

Mikhalev A.V.^{1}, Milovanov O.Yu.¹, Klimov D.V.¹, Isyomin R.L.¹, Koh-Tatarenko V.S.¹, Sinag A.² NUT SHELL TORREFACTION: KINETICS AND PROPERTIES OF BIO-CARBON*

¹ Tambov State Technical University, Sovetskaya st., 106, Tambov, 392000, Russia, penergy@list.ru

² Istanbul Aydin University, Kucukcekmece, Istanbul, 34307, Turkey

The process of wet torrefaction of hazelnut shells in a fluidized bed has been studied. It is shown that without the use of a catalyst, when the temperature of the torrefaction process changes from 200 to 300 °C the humidity of the sample decreases by 70.7%, the ash content increases by 4.2 times, the carbon content increases by 18.5%, the oxygen content decreases by 11.7%, and the heat of combustion of the biochar sample increases by 16.9%. The use of olivine sand has no noticeable effect on the chemical composition of bio-coal in comparison with bio-coal obtained by wet torrefaction without the use of a catalyst. However, the use of a catalyst significantly reduce the required duration of the wet torrefaction process and slightly increase the mass loss of the sample during torrefaction. Without the use of a catalyst, the activation energy of a hazelnut shell sample during wet torrefaction is 20.48 kJ/mol. The presence of a 20% catalyst in the layer increases the activation energy to 32 kJ/mol; in the presence of 50% olivine sand particles in the layer (by weight) the activation energy of the hazelnut shell increases to 50 kJ/mol.

Keywords: hazelnut shell, wet torrefaction, superheated steam, boiling layer, activation energy.

For citing: Mikhalev A.V., Milovanov O.Yu., Klimov D.V., Isyomin R.L., Koh-Tatarenko V.S., Sinag A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 2, pp. 334–342. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250215939>.

References

1. Demirbas A. *Energy Sources Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, 2006, vol. 28, pp. 157–165. <https://doi.org/10.1080/009083190889816>.
2. Demirbas A. *Energy Sources*, 2005, vol. 27, pp. 761–767. <https://doi.org/10.1080/00908310490450971>.
3. Surek E., Buyukkileci A.O. *Carbohydr. Polym.*, 2017, vol. 174, pp. 565–571. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.109>.
4. Rivas S., Moure A., Parajó J.C. *Agronomy*, 2020, vol. 10, 760. <https://doi.org/10.3390/agronomy10060760>.
5. Hosgün, E.Z., Bozan B. *Waste Biomass Valorization*, 2019, vol. 11, pp. 3739–3748. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00711-z>.
6. Pérez-Armada L., Rivas S., González B., Moure A. *Journal of Food Engineering*, 2019, vol. 255, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.03.008>.
7. Amidon T.E., Liu S. *Biotechnology Advances*, 2009, vol. 27, no. 5, pp. 542–550. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.04.012>.
8. Fitz Patrick M., Champagne P., Cunningham M.F., Whitney R.A. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, no. 23, pp. 8915–8922. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.125>.
9. Lopes L.P.C., Martins J., Esteves B., Lemos L.T.D.E. In *Proceedings of the ECOWOOD 2012 – 5th International Conference on Environmentally-Compatible Forest Products*, Fernando Pessoa University. Oporto, Portugal, 2012, pp. 83–90.
10. Charron M. *Exploiting the Potential of Hazelnut by-Products in a Confectionary Food Company. Ph.D. Thesis*, University of Parma, Parma, Italy, 2020.
11. Kumari D., Singh R. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2018, vol. 90, pp. 877–891. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.111>.
12. Ponnusamy V.K., Nguyen D.D., Dharmaraja J., Shobana S., Banu J.R., Saratale R.G., Chang S.W., Kumar G. *Bioresource Technology*, 2019, vol. 271, pp. 462–472. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.070>.
13. Haldar D., Purkait M.K. *Process Biochemistry*, 2019, vol. 89, pp. 110–133. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.10.001>.
14. Funke A., Felix Reeks F., Kruse A. *Fuel Processing Technology*, 2013, vol. 115, pp. 261–269. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.04.020>.
15. Roy B., Kleine-Möllhoff P., Dalibard A. *Sustainability*, 2022, vol. 14, no. 3, 1212. <https://doi.org/10.3390/su14031212>.
16. Milovanov O., Klimov D., Kuzmin S., Grigoriev S., Mikhalev A., Isemin R., Brulé M. *Energies*, 2024, vol. 17, no. 18, 4643. <https://doi.org/10.3390/en17184643>.
17. Mikhalev A.V., Milovanov O.Yu., Klimov D.V., Isemin R.L., Kokh-Tatarenko V.S., Nebyvaev A.V., Tabet F. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2024, vol. 59, pp. 548–554. <https://doi.org/10.1007/s10556-024-01273-1>.
18. Pulka J., Manczarski P., Koziel J.A., Białowiec A. *Energies*, 2019, vol. 12, no. 3, 565. <https://doi.org/10.3390/en12030565>.
19. Bates R., Ghoniem A. *Bioresource Technology*, 2012, vol. 124, pp. 460–469. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.018>.
20. Białowiec A., Pulka J., Golaszewski J., Manczarski P., Stepien P. *Waste Management*, 2017, vol. 70, pp. 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.020>.
21. Eyubova N.A., Aliyev S.M., Sultanova K.D. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2015, no. 1, pp. 197–203. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201501280>. (in Russ.).

* Corresponding author.

22. Sarvaramini A., Assima G.P., Larachi F. *Chemical Engineering Journal*, 2013, vol. 229, pp. 498–507. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.056>.

Received October 4, 2024

Revised November 13, 2024

Accepted November 13, 2024

Сведения об авторах

Михалёв Александр Валерьевич – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, penergy@list.ru, original-ras@yandex.ru,

Милованов Олег Юрьевич – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, milowanov.o@yandex.ru

Климов Дмитрий Владимирович – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, marcelldm@mail.ru

Исьёмин Рафаил Львович – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, risemin@gmail.com

Кох-Татаренко Вадим Станиславович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, vadim6873@yandex.ru

Синаг Али – доктор технических наук, профессор, alisinag@aydin.edu.tr

Information about authors

Mikhalev Aleksandr Valerievich – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, penergy@list.ru, original-ras@yandex.ru

Milovanov Oleg Yurievich – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, milowanov.o@yandex.ru

Klimov Dmitry Vladimirovich – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, marcelldm@mail.ru

Isyomin Rafail Lvovich – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, risemin@gmail.com

Koh-Tatarenko Vadim Stanislavovich – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, vadim6873@yandex.ru

Sinag Ali – Doctor of Technical Sciences, Professor, alisinag@aydin.edu.tr