

УДК 544.4

## КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЛУЗГИ ГРЕЧИХИ

© *С.И. Исламова\**, *С.С. Тимофеева*, *Ю.В. Караева*

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

В работе проведено комплексное исследование процесса пиролиза лузги гречихи для получения информации о кинетических параметрах и механизме реакции. Процесс термического разложения гречневой лузги при трех скоростях нагрева 5, 10, 20 °С/мин исследован с использованием методов термогравиметрии, ИК-Фурье-спектроскопии и кинетического анализа. Пиролиз гречневой лузги включал стадии сушки, удаления летучих веществ и карбонизации. Большая часть газообразных продуктов (CO<sub>2</sub>, CO) выделялась на основной стадии пиролиза при температуре разложения 270–440 °С, что сопровождалось наибольшей потерей массы. Для расчета кинетических параметров термического разложения гречневой лузги использован интегральный изоконверсионный метод Озава-Флинн-Уолла, а для определения механизма разложения – метод Коутса – Редферна. Средние значения энергии активации для скоростей нагрева 5, 10 и 20 °С/мин составляли 29.88–37.04 кДж/моль. Установлено, что термохимическая деструкция гречневой лузги лучше всего описывается моделью химической реакции первого и второго порядка. Визуальное изучение корреляций кинетических параметров пиролиза гречневой лузги проводили с помощью геостатистического интерполяционного метода Кригинга. Данный метод характеризуется высокой точностью по сравнению с другими методами интерполяции и позволяет учесть пространственную автокорреляцию данных. Полученные трехмерные поверхности распределения нормализованных значений содержали как линейные области, так и локальные экстремумы. Область максимальных значений соответствовала диапазону степеней конверсии 0.7–0.8.

*Ключевые слова:* сельскохозяйственные отходы, гречневая лузга, пиролиз, ТГА, кинетический анализ, кинетический триплет, метод Кригинга.

**Для цитирования:** Исламова С.И., Тимофеева С.С., Караева Ю.В. Кинетическое исследование термического разложения лузги гречихи // Химия растительного сырья. 2026. №2. С. 369–380. <https://doi.org/10.14258/jcpr.20260217624>.

### **Введение**

Гречиха обыкновенная (*Fagopyrum esculentum Moench*) – широко культивируемая крупяная культура, является важным сырьем для производства продуктов питания. Гречневая крупа особенно популярна в Японии, России, Центральной и Восточной Европе [1]. В 2022 году мировое производство гречки составило 2.7 миллиона тонн, при этом Россия занимала 45% от общего объема, затем следовали Китай с 37% и Украина с 5% [2]. При переработке гречихи образуются побочные продукты в виде соломы, мучки кормовой и лузги. Объем лузги составляет ~20% от массы зерна и может отличаться в зависимости от сортовых особенностей и технологии переработки зерна. Структура гречневой лузги включает в себя целлюлозу и гемицеллюлозу (25–30%), пентозаны (19.8%), лигнин (31–35%) и минеральные вещества (5%). Гречневая лузга отличается от оболочек других зерновых культур высоким содержанием полифенолов. Таким образом, гречневая лузга является многотоннажным целлюлозосодержащим возобновляемым растительным сырьем, получаемым непосредственно на перерабатывающем предприятии [3, 4].

В последние годы растет интерес к использованию растительного сырья для производства энергии и ценных продуктов, что отражает переход к более экологичным методам управления биомассой. Гречневую лузгу можно гранулировать совместно с другими сельскохозяйственными отходами (шелуха арахиса и листья санны, с добавлением картофельной мякоти в качестве связующего) для получения твердого биотоплива, обеспечивая эффективное сжигание с низким уровнем выбросов, сравнимым с выбросами древесной

\* Автор, с которым следует вести переписку.

биомассы [5]. Гречневая лузга может использоваться как удобрение, тем самым улучшая структуру почвы, повышая аэрацию и способствуя удержанию влаги. Зола, получаемая из сожженной лузги гречихи, содержит ценные макроэлементы (такие как кальций и магний) и может служить в качестве известкователя для кислых почв [6]. Волокнистая структура и наличие биологически активных соединений в лузге гречихи делают ее пригодной для использования в пищевых добавках и функциональных продуктах питания, например, в хлебопекарной промышленности [4], а также в качестве кормовой добавки [7]. Гречневая лузга может использоваться в качестве сорбента для удаления загрязняющих веществ из воды и почвы, включая тяжелые металлы и органические загрязнения [6]. Кроме того, исследования выявили потенциал переработки отходов гречихи в биоуголь и другие полезные продукты, способствующие повышению плодородия почвы и связыванию углерода, что снижает уровень  $\text{CO}_2$  в атмосфере [1, 8]. При бескислородном пиролизе алифатические цепи углерода в исходной биомассе переходят в устойчивые ароматические и могут сохраняться в почве в течение сотен лет. Эта тенденция не только способствует сокращению отходов, но и согласуется с принципами экономики замкнутого цикла, способствуя извлечению питательных веществ и ресурсов из побочных продуктов сельского хозяйства [9]. В последние годы углеродистые материалы, в частности биоуголь, привлекают значительное внимание исследователей благодаря своим физико-химическим характеристикам, таким как гидрофильность, пористость и поверхностная активность [10]. Биоуголь можно получать из различных видов сырья – древесной, сельскохозяйственной, водной биомассы, пищевых и промышленных отходов – с помощью процессов карбонизации, пиролиза, гидротермального ожигания и газификации. Пиролиз позволяет не только получать биоуголь, биотопливо и синтез-газ, но и способствует связыванию углерода, что делает его углеродно-негативной технологией, которая помогает смягчить последствия изменения климата [11].

Для успешного проектирования и масштабирования промышленных процессов пиролиза растительной биомассы необходимо глубокое понимание кинетики процесса. Термогравиметрический анализ (ТГА) является основным инструментом исследования пиролиза, позволяющим получить представление о термической стабильности и поведении сложных органических материалов при разложении. Анализ экспериментальных данных о термическом разложении биомассы и использование кинетических моделей позволяет рассчитать такие кинетические параметры, как энергия активации и предэкспоненциальный множитель, а также определить механизм пиролиза и его термодинамические параметры [12, 13].

Для оценки механизма реакции пиролиза часто используются методы Криадо и Коутса-Редферна (КР). Они являются хорошими инструментами для кинетического анализа, но у них разный подход к работе с полученными экспериментальными данными ТГА. Криадо разработал простой метод, позволяющий визуально определить механизм реакции, путем сравнения графиков теоретических и экспериментальных значений [14]. Метод КР представляет собой интегральный метод, основанный на применении моделей гетерогенных реакций к экспериментальным данным и сравнении полученных значений энергии активации со значениями, рассчитанными с помощью изоконверсионных методов (Киссинджера – Акахиры – Суносе и Озавы – Флинн – Уолла (ОФУ)). С помощью данных методов можно подобрать наиболее подходящую модель и предсказать механизм термической дегградации [15].

Кинетический триплет представляет собой совокупность трех основных параметров, описывающих кинетику химических реакций: энергии активации ( $E_a$ ), предэкспоненциального множителя ( $A$ ) и модели реакции  $f(a)$ . Эти параметры являются фундаментальными для понимания механизмов химических превращений и широко используются в термогравиметрическом анализе [16]. Большой интерес представляет изучение взаимосвязи между параметрами кинетического триплета с использованием методологии статистической поверхности отклика. Для решения нелинейных задач высокого порядка рекомендуется применять регрессионный метод Кригинга [17]. Это геостатистический метод интерполяции, который использует пространственную корреляцию данных для прогнозирования неизвестных значений. Метод основан на построении вариограмм, которые количественно определяют степень пространственной зависимости между точками данных. Это позволяет выявить скрытые закономерности в распределении кинетических параметров и их взаимосвязи [18]. Таким образом, основной целью данной работы является комплексное исследование процесса термохимической конверсии лузги гречихи с использованием экспериментальных данных ТГА для получения информации о кинетических параметрах и механизме реакции, протекающих при пиролизе.

### Экспериментальная часть

*Объект исследования.* Образцы гречневой лузги (Россия) предварительно высушивались при температуре 105 °С в сушильной камере (ShSL-43/250 В, «АналитПромПрибор», Москва, Россия). Элементный состав определяли на элементном анализаторе (Euro EA 3000, Eurovector, S.p.A., Милан, Италия), зольность и содержание летучих веществ – в муфельной печи (PMLS-2/1200, Milaform, Казань, Россия) в соответствии со стандартами ISO (18134-3:2015, 18122:2015, 18123:2015). Элементный состав гречневой лузги показан на рисунке 1. Гречневая лузга содержала 74.4% летучих веществ, зольность составила 1.5%, теплотворная способность – 18.0 МДж/кг, влажность – 11.5%.

*Термогравиметрический анализ.* Исследование термического разложения образцов проводили методом синхронного термического анализа [термогравиметрия/дифференциальная сканирующая калориметрия (ТГ/ДСК)] совместно с ИК-Фурье-спектроскопией в термоанализаторе STA449-F3 (NETZSCH, Германия). Для снятия ИК-Фурье-спектров газообразных продуктов использовался ИК-Фурье-спектрометр Tensor 27 (“Bruker Corp.”, США). Измельченные образцы гречневой лузги массой ~10–20 мг нагревали от комнатной температуры до 1000 °С. ТГ/ДСК измерения проводили при скоростях нагревания 5, 10, 20 °С/мин в потоке аргона 50 мл/мин. Во время нагревания фиксировали массу образцов и температуру печи.

*Кинетическая теория.* При термической конверсии биомассы образуются газообразные летучие вещества и твердый углеродистый остаток (биоуголь). Данный процесс описывается общей схемой превращения, которая может быть выражена следующим уравнением:



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

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

Для определения кинетических параметров на основе термогравиметрических данных применяются методы, основанные на уравнении (2) в его исходной или интегральной форме (дифференциальные и интегральные методы). Большинство из них используют графический анализ данных, что позволяет визуализировать форму функции  $f(\alpha)$  и вычислить кинетические параметры [19].

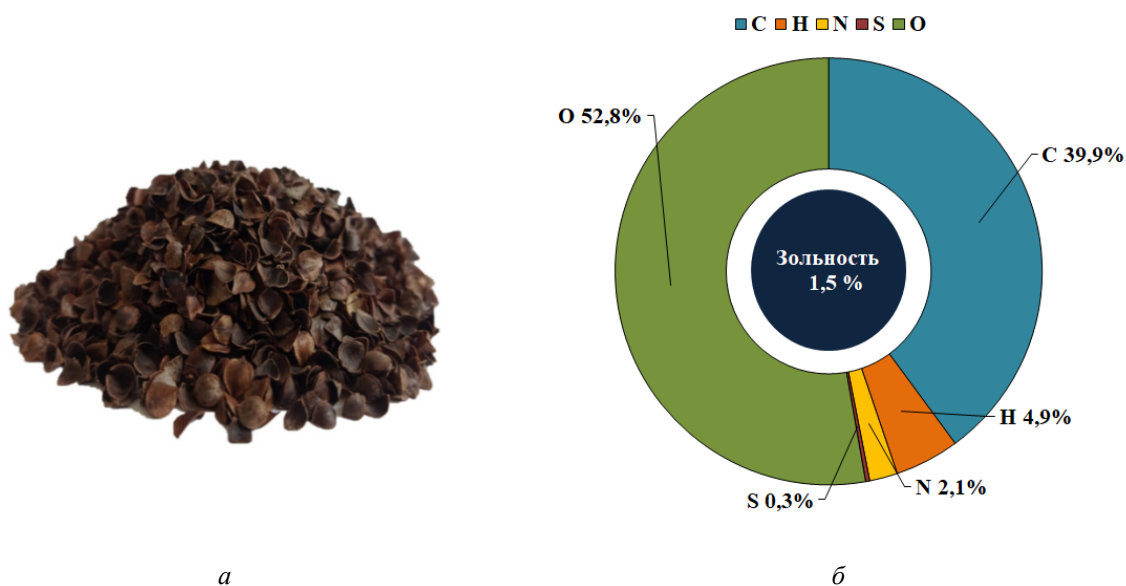


Рис. 1. Гречневая лузга: (а) внешний вид; (б) элементный состав на сухую массу

Безмодельный изоконверсионный метод ОФУ – один из распространенных методов расчета кинетических параметров термического разложения твердой биомассы по термогравиметрическим (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 имеет следующий вид [20]:

$$\ln(\beta_i) = \ln\left(\frac{A \cdot E_\alpha}{R \cdot g(\alpha)}\right) - 5,331 - \frac{E_\alpha}{R \cdot T} \quad (3)$$

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

Метод КР – это интегральный метод, основанный на подгонке модели. Выражается следующим уравнением:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln\left(\frac{A \cdot R}{E_\alpha \cdot \beta}\right) - \frac{E_\alpha}{R \cdot T}, \quad (4)$$

где  $g(\alpha)$  – модель реакции в интегральной форме.

Построив график  $\ln g(\alpha)/T^2$  в зависимости от  $1/T_\alpha$ , можно получить энергию активации  $E_\alpha$  и предэкспоненциальный множитель  $A$ . Для расчета кинетических параметров по методу КР модель твердофазной реакции должна быть определена заранее. Различие между оцениваемыми моделями можно провести на основе значений коэффициента корреляции ( $R^2$ ). Это могут быть разнообразные модели, основанные на зародышеобразовании и росте ( $A_n$ ), межфазной реакции ( $R_n$ ), химической реакции ( $F_n$ ) и диффузии ( $D_n$ ) [21].

Результаты, полученные эмпирическим путем, предлагается рассматривать в безразмерном виде. Все рассмотренные абсолютные кинетические параметры нормализуются к соответствующему фиксированному максимальному значению из всего массива экспериментальных данных. Закономерности, существующие между нормированными значениями триплета  $\overline{E_\alpha}$ ,  $\overline{A}$ ,  $\overline{g(\alpha)}$ , демонстрируются с помощью геостатистического метода Кригинга [17, 22]. При построении поверхностей триплета  $S_{\overline{E_\alpha}}$ ,  $S_{\overline{A}}$  и  $S_{\overline{g(\alpha)}}$ , считается, что функция, связывающая между собой все значения, может быть представлена по аналогии с интерполяционной формулой поверхности в пространстве:

$$z = f(x, y) = \sum_{i=1}^n z_i b_i(x, y), \quad (5)$$

где  $x, y, z$  – декартовы координаты;  $z_i$  – значение в  $i$ -той точке;  $b_i(x, y)$  – базисная функция на плоскости  $(x, y)$  в  $i$ -той точке.

В результате поверхность  $S_{\overline{E_\alpha}}$  описывается формулой:

$$\overline{E_{\alpha i}}(\overline{g(\alpha)}, \overline{A}) = \sum_j \lambda_{ij} C(d_j(\overline{g(\alpha)}, \overline{A})) \quad (6)$$

Поверхность  $S_{\overline{A}}$  представлена следующим образом:

$$\overline{A_i}(\overline{E_\alpha}, \overline{g(\alpha)}) = \sum_j \lambda_{ij} C(d_j(\overline{E_\alpha}, \overline{g(\alpha)})) \quad (7)$$

Соответственно, поверхность  $S_{\overline{g(\alpha)}}$ :

$$\overline{g_i(\alpha)}(\overline{E_\alpha}, \overline{A}) = \sum_j \lambda_{ij} C(d_j(\overline{E_\alpha}, \overline{A})) \quad (8)$$

В данных формулах  $\lambda_{ij}$  – неизвестные веса Кригинга, вычисляются из соответствующих систем линейных уравнений;  $C(d_j(*, **))$  – базисная функция в  $i$ -той точке.

### Результаты и обсуждения

*ТГ-анализ.* В результате термогравиметрического исследования получены ТГ-кривые и дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) кривые, иллюстрирующие изменение массы от температуры (рис. 2(а, б)). Форма этих кривых типична для термической дегградации лигноцеллюлозных биомасс [13]. При увеличении скорости нагрева с 5 до 20 °С/мин ТГ- и ДТГ-кривые гречневой лузги имеют практически идентичный вид, и в процессе термического разложения можно выделить несколько стадий, представленных в таблице 1.

На первой стадии в процессе сушки образцов происходит незначительное изменение их массы. Начальный этап характеризуется испарением влаги в широком диапазоне температур, от 50 до 200 °С. В процессе теплового воздействия лузга гречихи претерпевает значительные физико-химические изменения, в результате которых испаряется вода, которая содержится в образцах и определяет характер происходящих внутри преобразований вещества [23]. На начальном этапе до температуры 50 °С происходит удаление механически связанной влаги, она, как правило, имеет невысокую энергию связи с веществом. При возрастании температуры до 107 °С осуществляется десорбция осмотической влаги. Интервал температур 133.0–196.7 °С для трех скоростей характеризуется удалением адсорбционной влаги. Процесс испарения влаги эндотермичен, а потеря массы составляет 6.4–8.8% от массы образца в зависимости от скорости нагрева.

Второй этап соответствует процессу удаления летучих веществ в диапазоне температур в среднем от 200 до 500 °С. На данном этапе происходит активный распад биомассы, в процессе которого терялось 61.8–74.3% массы образца. На ДТГ-кривых заметны характерные пики, соответствующие разложению гемицеллюлозы и целлюлозы [24]. Также на этой стадии происходили процессы улетучивания и разложения небольшого количества органических соединений и липидов в составе гречневой лузги. Между 370 и 550 °С основной реакцией было разложение лигнина в лузге гречихи и некоторого количества остаточной целлюлозы. Перегонка более тяжелых углеводов (смола) в биомассе происходила в диапазоне 350–500 °С, а выше 500 °С масса образца уменьшалась незначительно, что свидетельствовало о формировании базовой углеродной структуры в твердом остатке.

Третья стадия термического разложения гречневой лузги температурах выше 520 °С при всех скоростях нагрева характеризовалась разложением более термостойких соединений (лигнина и углеродистых твердых веществ) и полной карбонизацией образцов [25]. На этой стадии происходит дальнейшее разложение лигнина, который медленно распадается до температуры 900 °С. Помимо этого, в термическое разложение могут вступать минеральные компоненты, которые, как правило, начинают разлагаться при температуре около 770 °С. Потеря массы на этой стадии карбонизации медленно уменьшается до конечной температуры 1000 °С. Остаточная масса составляет 18.2–33.4%, что указывает на содержание зольных элементов в углеродном остатке [26]. Активный распад протекал с поглощением тепла, что обусловлено развитием реакций деструкции, приводящих к разложению биомассы на горючие газообразные продукты.

В целом, термогравиметрический анализ образцов лузги гречихи показал, что форма ТГ- и ДТГ-кривых типична для термической дегградации лигноцеллюлозных биомасс [13, 27, 28].

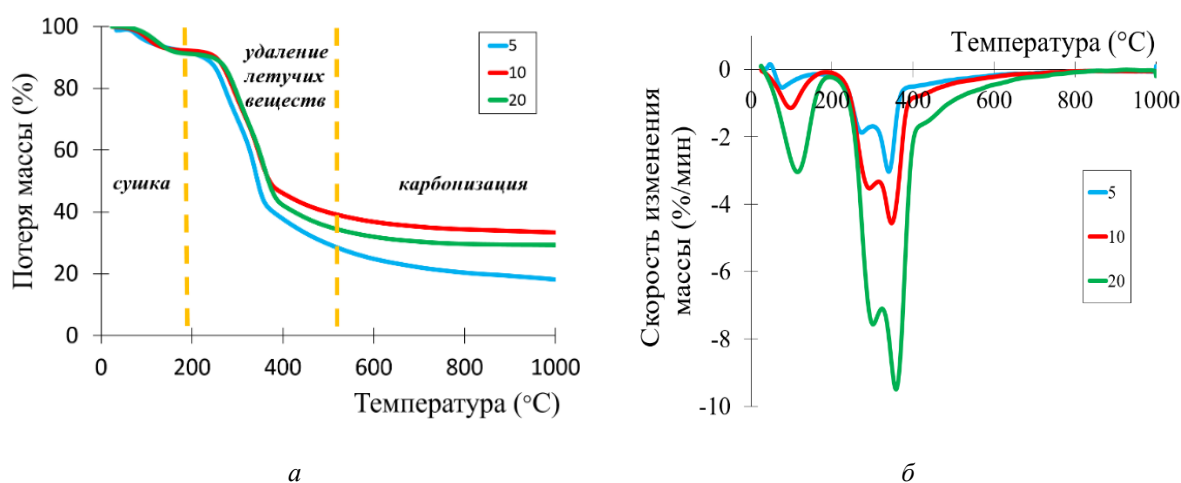


Рис. 2. ТГА пиролиза лузги гречихи: (а) ТГ-кривые; (б) ДТГ-кривые

Таблица 1. Основные стадии термического разложения гречневой лузги

№	Стадия пиролиза	Скорость нагрева (°С/мин)	Начальная температура (°С)	Конечная температура (°С)	Температурный пик на ДТГ-кривой (°С)
I	сушка	5	25.0	133.0	77.0
		10	25.0	186.2	98.0
		20	25.0	196.7	114.7
II	удаление летучих веществ	5	133.0	520.0	339.9
		10	186.2	531.9	347.4
		20	196.7	550.2	358.2
III	карбонизация	5	520.0	1000.0	–
		10	531.9	1000.0	–
		20	550.2	1000.0	–

*ИК-Фурье-спектроскопический анализ.* ИК-спектроскопия позволяет понять структурные особенности молекул вещества, поглощающих излучение, которые отражаются в ИК-спектре наличием характерных полос. ИК-спектры газообразных продуктов были получены при температурах, соответствующих максимумам на ДТГ-кривых и Грам-Шмидта. Большая часть газообразных продуктов выделялась на основной стадии пиролиза при температуре разложения 270–440 °С, что сопровождалось наибольшей потерей массы. При этом количество температурных максимумов увеличивалось по мере роста скорости нагрева с 5 до 20 °С/мин. Основные соединения, идентифицированные по ИК-спектрам (рис. 3):

1. водяной пар ( $H_2O$ ), выделялся в основном на начальном этапе нагрева до ~150 °С за счет удаления адсорбированной влаги, при более высоких температурах – в результате дегидратации органических компонентов;

2. углекислый газ ( $CO_2$ ) как основной продукт разложения гемицеллюлозы и лигнина;

3. углеводороды (С-Н связи алканов и алкенов), образующиеся в результате разложения целлюлозы, гемицеллюлозы и липидов;

4. оксид углерода (СО) как продукт термического разложения карбонильных групп;

5. альдегиды, кетоны, сложные эфиры, карбоновые кислоты (С=О связи), образующиеся в результате разложения гемицеллюлозы и лигнина;

6. продукты разложения азотсодержащих соединений (N-Н связи) [29].

С повышением температуры наблюдается увеличение интенсивности пиков, связанных с выделением  $CO_2$ , углеводородов и кислородсодержащих соединений. Доминирование  $CO_2$  при высоких температурах при всех скоростях нагрева указывает на глубокое термическое разложение органических компонентов гречневой лузги.

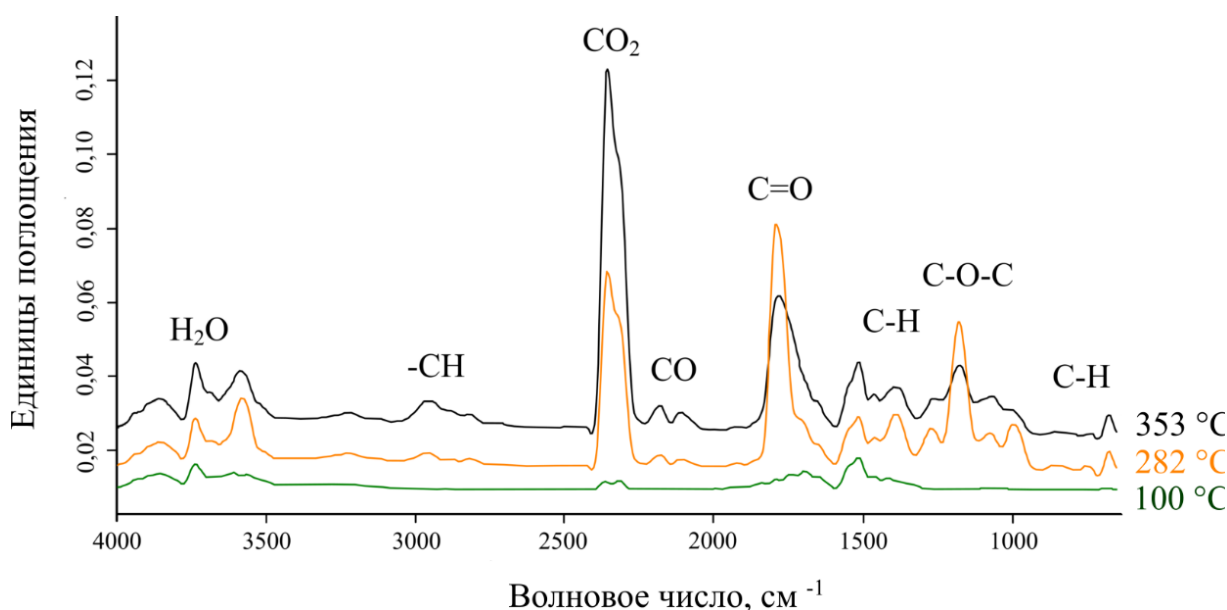


Рис. 3. ИК-Фурье-спектральный анализ пиролиза гречневой лузги при скорости нагрева 10 °С/мин

*Кинетический анализ*

*Метод ОФУ.* Для оценки кинетических параметров процесса пиролиза гречневой лузги использовался интегральный изоконверсионный метод ОФУ. Предполагалось, что разложение представляет собой реакцию первого порядка, а кажущаяся энергия активации  $E_a$  не зависит от механизма реакции. Кинетические параметры определялись при степени конверсии  $\alpha=0.1-0.9$  [30].

Проведен расчет энергии активации путем построения графика зависимости  $\ln(\beta)$  от  $1/T$ , результаты которого представлены на рисунке 4(а). На рисунке 4(б) показана зависимость значений энергии активации  $E_a$  от степени конверсии  $\alpha$ . Энергия активации плавно увеличивалась по мере конверсии в интервале  $\alpha=0.2-0.7$ , с последующим значительным увеличением к концу реакции  $\alpha=0.7-0.9$ . Изменение значений  $E_a$  от степени конверсии можно объяснить тем, что на начальной стадии термическому разложению подвергаются в основном гемицеллюлоза и экстрактивные вещества. Затем в реакцию вступает целлюлоза с более высокой термической стабильностью, а на заключительной стадии ароматические кольца в лигнине подвергаются реакции конденсации, что приводит к значительному увеличению  $E_a$ . Среднее значение энергии активации для пиролиза гречневой лузги составляло 39.63 кДж/моль (23.80–103.79 кДж/моль),  $R^2=0.8180-0.9893$ . Похожий характер кривых  $E_a$  был получен при пиролизе топинамбура [31] и подсолнечной лузги [32].

*Метод КР.* Выявление механизма реакции служит ключевой завершающей задачей при изучении кинетики термохимических превращений. При исследовании механизма пиролиза гречневой лузги был применен метод КР на основе использования теоретических форм  $g(\alpha)$  в интервале конверсии  $\alpha=0.2-0.8$ . Левая часть уравнения (4) была построена в зависимости от  $1/T$ . Адекватность механизма разложения была подтверждена на основе коэффициента  $R^2$ . Установлено, что термохимическая деструкция гречневой лузги лучше всего описывается моделью химической реакции первого и второго порядка ( $F_1$  и  $F_2$ ). Значения  $E_a$  для скоростей нагрева 5, 10 и 20 °С/мин составляли 29.88–37.04 кДж/моль, а  $R^2$  был равен 0.9546, 0.9823 и 0.9356 соответственно (табл. 2).

*Взаимосвязь между параметрами кинетического триплета.* Целью любого кинетического анализа является нахождение «кинетического триплета». В таблице 3 представлены исходные абсолютные и расчетные безразмерные кинетические параметры, полученные при пиролизе лузги гречихи со скоростью нагрева 10 °С/мин. Важно исследовать закономерности, имеющиеся между этими параметрами. Взаимосвязи, характерные для пиролиза лузги гречихи, были визуализированы и представлены в виде трехмерных поверхностей.

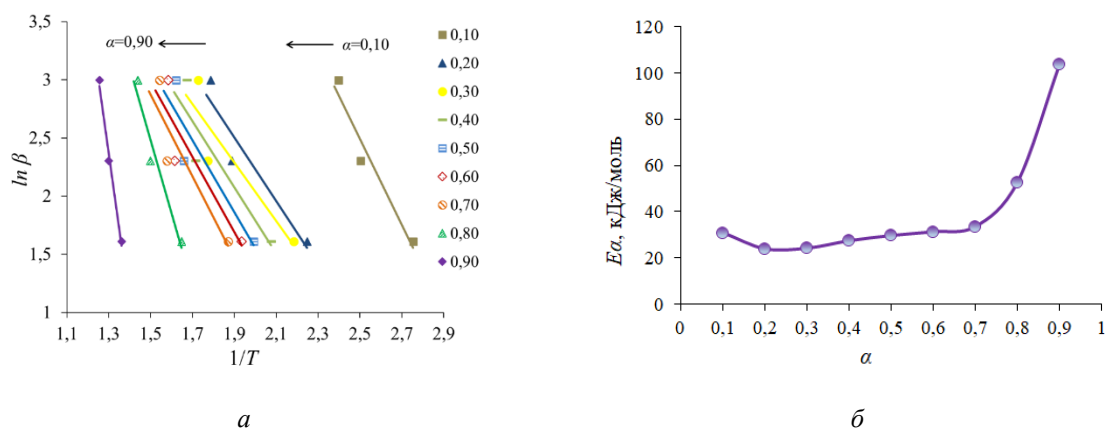


Рис. 4. Кинетический анализ пиролиза лузги гречихи методом ОФУ: (а) изолинии; (б) значения энергии активации

Таблица 2. Кинетические параметры и полученные уравнения линейной регрессии  $\alpha \in (0.2;0.8)$

$\beta$ (°С/мин)	Механизм реакции	$R^2$	Уравнение линейной регрессии	$g(\alpha)$	$E_a$ (кДж/моль)	$A$ (1/с)
5	$F_2$	0.9546	$y = -3.7394x - 4.9636$	1.381	29.88	132.0
10	$F_1$	0.9823	$y = -4.401x - 5.8479$	0.774	32.24	34.0
20	$F_1$	0.9356	$y = -4.6827x - 5.5888$	0.774	37.04	79.9

Таблица 3. Кинетические параметры в абсолютном и нормализованном виде

$\alpha$	$E_a$ (кДж/моль)	$\overline{E}_a$	$A$ (1/с)	$\overline{A}$	$g(\alpha)$	$\overline{g}(\alpha)$
0.20	23.80	0.452	32.3	0.827	0.223	0.13865
0.30	24.07	0.457	29.6	0.757	0.357	0.22161
0.40	27.29	0.518	32.2	0.823	0.511	0.31739
0.50	29.58	0.562	33.3	0.851	0.693	0.43068
0.60	31.20	0.593	35.8	0.915	0.916	0.56932
0.70	33.44	0.635	<b>39.1</b>	<b>1.000</b>	1.204	0.74807
0.80	<b>52.65</b>	<b>1.000</b>	35.8	0.916	<b>1.609</b>	<b>1.00000</b>

На рисунке 5 показан график поверхности параметра  $\overline{E}_a$ . Поверхность распределения однородна и содержит локальные экстремумы и линейные области. Требуемое оптимальное значение может быть найдено простым визуальным осмотром трехмерной поверхности [32]. Поскольку минимальное значение энергии активации составляет 23.80 кДж/моль, диапазон нормированных значений не может быть ниже 30% от максимального значения. Когда параметр  $\overline{E}_a$  достигает своего максимального значения, равного единице, тогда параметр  $\overline{A}$  будет иметь значение ( $\approx 0.916$ ), близкое к максимальному. Экстремальное значение параметра  $\overline{A}$  соответствует степени конверсии  $\alpha = 0.7$ , число молекул с эффективными столкновениями становится максимальным и для активации молекул требуется большее количество энергии. Анализ полученных значений предэкспоненциального множителя необходим для оценки протекающих химических реакций и особенно важен для оптимизации процесса пиролиза. Значения параметров кинетического триплета увеличиваются с ростом температуры процесса, область максимальных значений соответствует диапазону степеней конверсии 0.7–0.8.

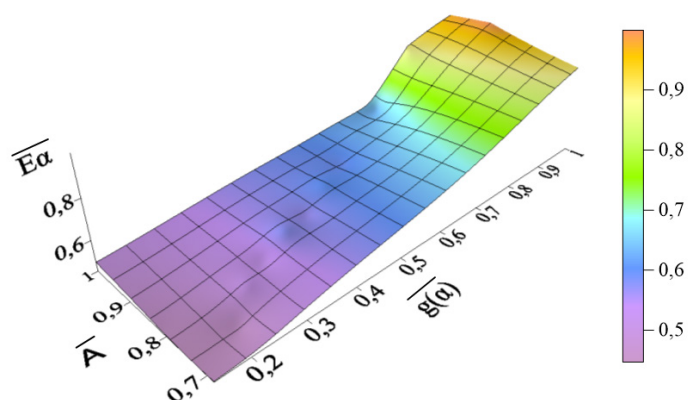


Рис. 5. График поверхности энергии активации

### Выводы

Проведены экспериментальные исследования пиролиза гречневой лузги с применением ТГА, ИК-Фурье-спектроскопии и кинетического анализа. Среднее значение энергии активации, определенное методом ОФУ, равно 39.63 кДж/моль. Применение метода КР показало, что термохимическая деструкция гречневой лузги наилучшим образом описывается моделями химической реакции первого порядка для скорости нагрева 10 и 20 °С и второго порядка для скорости нагрева 5 °С, что указывает на сложный многостадийный характер процесса с участием различных компонентов биомассы. Значения  $E_a$  для скоростей нагрева 5, 10 и 20 °С/мин составляли 29.88–37.4 кДж/моль (в интервале  $\alpha=0.2-0.8$ ). Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации процессов пиролиза с целью максимизации выхода целевых продуктов при промышленной переработке данного вида растительного сырья.

### 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. 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 предоставите соответствующие ссылки на автора(ов), источник и Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

**Список литературы**

1. Pocienė O., Šlinkšienė R. Buckwheat Husks, Ash and Biomass for Sustainable Plant Fertilization and Soil Improvement // *Proceedings*. 2023. Vol. 92. 53. <https://doi.org/10.3390/proceedings2023092053>.
2. Corporate Statistical Database (FAOSTAT). Buckwheat Production in 2022, Crops/Regions/World list/Production Quantity (PickLists). [Электронный ресурс]. URL: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>.
3. Клинецвич В.Н., Флюрик Е.А. Способы использования лузги гречихи посевной (Обзор) // *Труды БГТУ*. 2020. №1. С. 68–81.
4. Кузнецова Е.А., Климова Е.В., Шаяпова Л.В., Шуваева Е.Г., Фесенко А.Н. Производство порошка из гречневой лузги – путь к созданию безотходных высокоэффективных технологий // *Зернобобовые и крупяные культуры*. 2021. №1 (37). <https://doi.org/0.24412/2309-348X-2021-1-69-75>.
5. Yildiz M.J., Cwalina P., Obidziński S. A comprehensive study of buckwheat husk co-pelletization for utilization via combustion // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2024. Vol. 14. Pp. 27925–27942. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03552-4>.
6. Pocienė O., Šlinkšienė R. Studies on the Possibilities of Processing Buckwheat Husks and Ash in the Production of Environmentally Friendly Fertilizers // *Agriculture*. 2022. Vol. 12. 193. <https://doi.org/10.3390/agriculture12020193>.
7. Kuznetsova E., Uchasov D., Jarovan N., Klimova E., Motyleva S., Brindza J., Berezina N., Bychkova T., Gavrilina V., Piyavchenko G. Assessment of antioxidant properties of grain concentrate and oxidant-antioxidant status pigs after its inclusion in ration feeding // *Potravinárstvo Slovak Journal of Food Sciences*. 2018. Vol. 12. Pp. 735–743. <https://doi.org/10.5219/981>.
8. Gonçalves M.A.A., Salvador R., de Francisco A.C., Piekarski C.M. Value recovery from waste in the processing of buckwheat: Opportunities for a circular bioeconomy // *Engineering Reports*. 2024. Vol. 6(7). 12757. <https://doi.org/10.1002/eng2.12757>.
9. Zheng H., Wang Z., Deng X., Herbert S., Xing B. Impacts of adding biochar on nitrogen retention and bioavailability in agricultural soil // *Geoderma*. 2013. Vol. 206. Pp. 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.04.018>.
10. Рижия Е.Я., Бойцова Л.В., Вертебный В.Е., Норах J., Москвин М.А., Дубовицкая В.И., Хомяков Ю.В. Изменчивость полифенолоксидазной и пероксидазной активности агродерново-подзолистой почвы разной окультуренности с биоуглем // *Сельскохозяйственная биология*. 2022. Т. 57, №3. С. 476–485. <https://doi.org/10.15389/agrobiology.2022.3.476rus>.
11. Uzun B.B., Varol E.A., Pütün E. Pyrolysis: a Sustainable Way From Biomass to Biofuels and Biochar // *Biochar Production*. Cambridge University Press, 2016. Pp. 239–265. <https://doi.org/10.1017/9781316337974.013>.
12. Vyazovkin S., Wight C.A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data // *Thermochemica Acta*. 1999. Vol. 340–341. Pp. 53–68.
13. Dhifallah I., Saadi W., Souissi-Najar S. Kinetic, thermodynamic, and reaction mechanism study of raw *Phragmites australis* pyrolysis using thermogravimetric analysis // *Comptes Rendus. Chimie*. 2025. Vol. 28. Pp. 275–288. <https://doi.org/10.5802/crchim.379>.
14. Cavinato C.D., Poletto M. Kinetic analysis of thermal degradation of *Cedrela odorata*, *Marmaroxylon racemosum* and *Tectona grandis* from timber industry // *Maderas.Ciencia y tecnologia*. 2021. Vol. 46. Pp. 1–10. <https://doi.org/10.4067/s0718-221x2021000100446>.
15. Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data // *Nature*. 1964. Vol. 201. Pp. 68–69.
16. Kuzmin M.I., Kushniruk D.I., Romanov N.S., Danilov E.A., Babkina A.N. Kinetic model of the ammonium chloride sublimation process // *Differential Equations and Control Processes*. 2024. Vol. 3. Pp. 90–107. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu35.2024.306>.
17. Islamova S., Tartygasheva A., Karaeva J., Panchenko V., Litt Y. A comprehensive study on the combustion of sunflower husk pellets by thermogravimetric and kinetic analysis, Kriging method // *Agriculture*. 2023. Vol. 13. 583. <https://doi.org/10.3390/agriculture13040840>.
18. Royle A.G., Clausen F.L., Frederiksen P. Practical Universal Kriging and Automatic Contouring // *Geoprocessing*. 1981. Vol. 1. Pp. 377–394.
19. Jiang G., Wei L. Phase Change Materials and Their Applications. London, 2018. 174 p.

20. Chen R., Li Q., Xu X., Zhang D., Hao R. Combustion characteristics, kinetics and thermodynamics of *Pinus Sylvestris* pineneedle via non-isothermal thermogravimetry coupled with model-free and model-fitting methods // *Case Studies in Thermal Engineering*. 2020. Vol. 22. 100756. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2020.100756>.
21. Călin C., Sirbu E.-E., Tănase M., György R., Popovici D.R., Banu I. A Thermogravimetric Analysis of Biomass Conversion to Biochar: Experimental and Kinetic Modeling // *Applied Sciences*. 2024. Vol. 14. 9856. <https://doi.org/10.3390/app14219856>.
22. Goovaerts P. *Geostatistics for Natural Resources Evaluation*. NY; USA, 1997. 483 p.
23. Антипов С.Т., Журавлев А.В., Бородкина А.В., Баранов А.Ю. Исследование форм связи влаги семян гречихи методом термического анализа // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. 2013. №2 (56). С. 25–27.
24. Zhang H., Zhu Y., Liu Q., Li X. Preparation of porous carbon materials from biomass pyrolysis vapors for hydrogen storage // *Applied Energy*. 2022. Vol. 306. 118131. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118131>.
25. Yuan Y., Li F., Han N., Zeng B., Imaizumi Y., Na R., Shimizu N. Exploring the Valorization of Buckwheat Waste: A Two-Stage Thermo-Chemical Process for the Production of Saccharides and Biochar // *Fermentation*. 2022. Vol. 8. 573. <https://doi.org/10.3390/fermentation8110573>.
26. Šitek T., Pospíšil J., Poláček J., Chýlek R. Thermogravimetric analysis of solid biomass fuels and corresponding emission of fine particles // *Energy*. 2021. Vol. 237. 121609. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121609>.
27. Kazimierski P., Januszewicz K., Godlewski W., Fijuk A., Suchocki T., Chaja P., Barczak B., Kardaś D. The Course and the Effects of Agricultural Biomass Pyrolysis in the Production of High-Calorific Biochar // *Materials*. 2022. Vol. 15. 1038. <https://doi.org/10.3390/ma15031038>.
28. Pena J., Villot A., Gerente C. Pyrolysis chars and physically activated carbons prepared from buckwheat husks for catalytic purification of syngas // *Biomass and Bioenergy*. 2020. Vol. 132. 105435. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105435>.
29. Sekyere D.T., Zhang J., Chen Y., Huang Y., Wang M., Wang J., Niwamanya N., Barigye A., Tian Y. Production of light olefins and aromatics via catalytic co-pyrolysis of biomass and plastic // *Fuel*. 2023. Vol. 333. 126339. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126339>.
30. Vyazovkin S., Burnham A.K., Favregeon L., Koga N., Moukhina E., Perez-Maqueda L.A., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics // *Thermochimica Acta*. 2020. Vol. 689. 178597. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178597>.
31. Wang B., Xu F., Zong P., Zhang J., Tian Y., Qiao Y. Effects of heating rate on fast pyrolysis behavior and product distribution of Jerusalem artichoke stalk by using TG-FTIR and Py-GC/MS // *Renewable Energy*. 2019. Vol. 132. Pp. 486–496. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.021>.
32. Исламова С.И., Хаматгалимов А.Р. Влияние торрефикации подсолнечной лузги на характеристики пиролиза // *Химия растительного сырья*. 2025. №1. С. 292–303. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250115208>.

*Поступила в редакцию 8 июля 2025 г.*

*После переработки 25 августа 2025 г.*

*Принята к публикации 1 октября 2025 г.*

*Islamova S.I.\**, *Timofeeva S.S.*, *Karaeva Yu.V.* KINETIC STUDY OF THERMAL DECOMPOSITION OF BUCKWHEAT HUSK

*Institute of Power Engineering and Advanced Technologies, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, st. Lobachevskogo, 2/31, Kazan, 420111, Russia, isvetulia@mail.ru*

The paper studies the process of thermal decomposition of buckwheat husk using thermogravimetry, FTIR spectroscopy and kinetic analysis. The process of thermal decomposition at three heating rates of 5, 10 and 20 °C/min consists of the stages of drying, removal of volatile substances and carbonization. Most of the gaseous products (CO<sub>2</sub>, CO) were released at the main stage of pyrolysis at a decomposition temperature of 270–440 °C, which was accompanied by the greatest mass loss. To calculate the kinetic parameters of thermal decomposition of buckwheat husk, the Ozawa-Flynn-Wall integral isoconversion method was used, and the Coates-Redfern method was used to determine the decomposition mechanism. The average values of activation energy for heating rates of 5, 10 and 20 °C/min were 29.88–37.04 kJ/mol. It was found that thermochemical destruction of buckwheat husk is best described by a model of chemical reaction of the first and second order. The relationship between the parameters of the kinetic triplet was studied by the Kriging method and visualized as three-dimensional surfaces.

*Keywords:* agricultural waste, buckwheat husk, pyrolysis, TGA, kinetic analysis, kinetic triplet, Kriging method.

**For citing:** Islamova S.I., Timofeeva S.S., Karaeva Yu.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2026, no. 2, pp. 369–380. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260217624>.

\* Corresponding author.

## References

1. Pocienė O., Šlinkšienė R. *Proceedings*, 2023, vol. 92, 53. <https://doi.org/10.3390/proceedings2023092053>.
2. *Corporate Statistical Database (FAOSTAT). Buckwheat Production in 2022, Crops/Regions/World list/Production Quantity (PickLists)*. URL: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>.
3. Klintsevich V.N., Flyurik Ye.A. *Trudy BGTU*, 2020, no. 1, pp. 68–81. (in Russ.).
4. Kuznetsova Ye.A., Klimova Ye.V., Shayapova L.V., Shuvayeva Ye.G., Fesenko A.N. *Zernobobovyye i krupyanyye kul'tury*, 2021, no. 1 (37). <https://doi.org/0.24412/2309-348X-2021-1-69-75>. (in Russ.).
5. Yildiz M.J., Cwalina P., Obidziński S. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024, vol. 14, pp. 27925–27942. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03552-4>.
6. Pocienė O., Šlinkšienė R. *Agriculture*, 2022, vol. 12, 193. <https://doi.org/10.3390/agriculture12020193>.
7. Kuznetsova E., Uchasov D., Jarovan N., Klimova E., Motyleva S., Brindza J., Berezina N., Bychkova T., Gavrilina V., Piyavchenko G. *Potravinarstvo Slovak Journal of Food Sciences*, 2018, vol. 12, pp. 735–743. <https://doi.org/10.5219/981>.
8. Gonçalves M.A.A., Salvador R., de Francisco A.C., Piekarski C.M. *Engineering Reports*, 2024, vol. 6(7), 12757. <https://doi.org/10.1002/eng2.12757>.
9. Zheng H., Wang Z., Deng X., Herbert S., Xing B. *Geoderma*, 2013, vol. 206, pp. 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.04.018>.
10. Rizhiya Ye.Ya., Boytsova L.V., Vertebnyy V.Ye., Horak J., Moskvina M.A., Dubovitskaya V.I., Khomyakov Yu.V. *Sel'skokhozyaystvennaya biologiya*, 2022, vol. 57, no. 3, pp. 476–485. <https://doi.org/10.15389/agrobio-logy.2022.3.476rus>. (in Russ.).
11. Uzun B.B., Varol E.A., Pütün E. *Biochar Production*. Cambridge University Press, 2016, pp. 239–265. <https://doi.org/10.1017/9781316337974.013>.
12. Vyazovkin S., Wight C.A. *Thermochimica Acta*, 1999, vol. 340–341, pp. 53–68.
13. Dhifallah I., Saadi W., Souissi-Najar S. *Comptes Rendus. Chimie*, 2025, vol. 28, pp. 275–288. <https://doi.org/10.5802/crchim.379>.
14. Cavinato C.D., Poletto M. *Maderas.Ciencia y tecnologia*, 2021, vol. 46, pp. 1–10. <https://doi.org/10.4067/s0718-221x2021000100446>.
15. Coats A.W., Redfern J.P. *Nature*, 1964, vol. 201, pp. 68–69.
16. Kuzmin M.I., Kushniruk D.I., Romanov N.S., Danilov E.A., Babkina A.N. *Differential Equations and Control Processes*, 2024, vol. 3, pp. 90–107. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu35.2024.306>.
17. Islamova S., Tartygasheva A., Karaeva J., Panchenko V., Litt Y. *Agriculture*, 2023, vol. 13, 583. <https://doi.org/10.3390/agriculture13040840>.
18. Royle A.G., Clausen F.L., Frederiksen P. *Geoprocessing*, 1981, vol. 1, pp. 377–394.
19. Jiang G., Wei L. *Phase Change Materials and Their Applications*. London, 2018, 174 p.
20. Chen R., Li Q., Xu X., Zhang D., Hao R. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2020, vol. 22, 100756. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2020.100756>.
21. Călin C., Sîrbu E.-E., Tănase M., György R., Popovici D.R., Banu I. *Applied Sciences*, 2024, vol. 14, 9856. <https://doi.org/10.3390/app14219856>.
22. Goovaerts P. *Geostatistics for Natural Resources Evaluation*. NY, USA, 1997. 483 p.
23. Antipov S.T., Zhuravlev A.V., Borodkina A.V., Baranov A.Yu. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologiy*, 2013, no. 2 (56), pp. 25–27. (in Russ.).
24. Zhang H., Zhu Y., Liu Q., Li X. *Applied Energy*, 2022, vol. 306, 118131. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118131>.
25. Yuan Y., Li F., Han N., Zeng B., Imaizumi Y., Na R., Shimizu N. *Fermentation*, 2022, vol. 8, 573. <https://doi.org/10.3390/fermentation8110573>.
26. Sitek T., Pospíšil J., Poláčik J., Chýlek R. *Energy*, 2021, vol. 237, 121609. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121609>.
27. Kazimierski P., Januszewicz K., Godlewski W., Fijuk A., Suchocki T., Chaja P., Barczak B., Kardaś D. *Materials*, 2022, vol. 15, 1038. <https://doi.org/10.3390/ma15031038>.
28. Pena J., Villot A., Gerente C. *Biomass and Bioenergy*, 2020, vol. 132, 105435. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105435>.
29. Sekyere D.T., Zhang J., Chen Y., Huang Y., Wang M., Wang J., Niwamanya N., Barigye A., Tian Y. *Fuel*, 2023, vol. 333, 126339. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126339>.
30. Vyazovkin S., Burnham A.K., Favregeon L., Koga N., Moukhina E., P'erez-Maqueda L.A., Sbirrazzuoli N. *Thermochimica Acta*, 2020, vol. 689, 178597. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178597>.
31. Wang B., Xu F., Zong P., Zhang J., Tian Y., Qiao Y. *Renewable Energy*, 2019, vol. 132, pp. 486–496. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.021>.
32. Islamova S.I., Khamatgalimov A.R. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2025, no. 1, pp. 292–303. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250115208>. (in Russ.).

Received July 8, 2025

Revised August 25, 2025

Accepted October 1, 2025

**Сведения об авторах**

*Исламова Светлана Ивановна* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории энергетических систем и технологий, [isvetulia@mail.ru](mailto:isvetulia@mail.ru)

*Тимофеева Светлана Сергеевна* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории энергетических систем и технологий, [zvezdochka198512@mail.ru](mailto:zvezdochka198512@mail.ru)

*Караева Юлия Викторовна* – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории энергетических систем и технологий, [julicenergy@list.ru](mailto:julicenergy@list.ru)

**Information about authors**

*Islamova Svetlana Ivanovna* – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Energy Systems and Technologies, [isvetulia@mail.ru](mailto:isvetulia@mail.ru)

*Timofeeva Svetlana Sergeevna* – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Energy Systems and Technologies, [zvezdochka198512@mail.ru](mailto:zvezdochka198512@mail.ru)

*Karaeva Yulia Viktorovna* – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher at the Laboratory of Energy Systems and Technologies, [julicenergy@list.ru](mailto:julicenergy@list.ru)