

УДК 620.9.662.92.001.5

DOI: 10.18799/24131830/2024/10/4498

Шифр специальности ВАК: 2.4.6

Теплотехника и химическая кинетика процесса торрефикации древесных пеллет

А.А. Валинеева✉, С.К. Попов

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, г. Москва

✉valineevaaa@mpei.ru

Аннотация. Актуальность. Широкое распространение и доступность биомассы в регионах России позволяют рассматривать ее как возобновляемый источник энергии с меньшим негативным воздействием на окружающую среду по сравнению с ископаемым топливом, поскольку биомасса признается углеродно-нейтральным топливом. Возрастают масштабы использования биомассы как топлива в виде пеллет, что обеспечивает повышенную плотность и теплоту сгорания. Вместе с тем пеллеты как топливо или как технологическое сырье имеют существенный недостаток – низкую гидрофобность. Указанная проблема решается посредством торрефикации – низкотемпературного пиролиза при температуре 200–300 °С с получением биоугля. Исследование процесса торрефикации древесных пеллет с целью его совершенствования является актуальной задачей. **Цель:** выявление влияния параметров торрефикации древесных пеллет на теплотехнические характеристики продукта (высшая теплота сгорания биоугля) и режимные параметры процесса (массовый и энергетический выходы), а также определение параметров химической кинетики низкотемпературного пиролиза как основы математического моделирования и разработки эффективных реакторов торрефикации. **Объект:** подвергаемые торрефикации древесные пеллеты хвойных пород отечественного производства (Московская область). **Методы:** экспериментальное исследование теплотехнических характеристик процесса низкотемпературного пиролиза; синхронный термический анализ в инертной среде. **Результаты.** Установлено, что при торрефикации древесных пеллет в инертной атмосфере изменение времени выдержки в интервале 30–60 минут несущественно влияет на высшую теплоту сгорания, массовый и энергетический выход биоугля, в то время как повышение температуры с 250 до 300 °С снижает массовый и энергетический выход, а высшая теплота сгорания возрастает на 26 %. Посредством синхронного термического анализа определены динамика потери массы и тепловые эффекты при нагреве до 600 °С со скоростью 10 К/мин. Установлено, что химическая кинетика процесса описывается обобщенной реакцией порядка $n=1,507$, в уравнении Аррениуса энергия активации $E=71,25$ кДж/моль, предэкспоненциальный множитель $A=4772$ с⁻¹.

Ключевые слова: биомасса, возобновляемые источники энергии, торрефикация, низкотемпературный пиролиз, методы анализа кинетики, термогравиметрия

Для цитирования: Валинеева А.А., Попов С.К. Теплотехника и химическая кинетика процесса торрефикации древесных пеллет // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 10. – С. 87–100. DOI: 10.18799/24131830/2024/10/4498

UDC 620.9.662.92.001.5

DOI: 10.18799/24131830/2024/10/4498

Thermal engineering and chemical kinetics of wood pellets torrefication

A.A. Valineeva✉, S.K. Popov

National Research University «MPEI», Moscow, Russian Federation

✉valineevaaa@mpei.ru

Abstract. Relevance. The widespread distribution and availability of biomass in the regions of Russian Federation make it possible to consider it as a renewable energy source with a lower negative impact on the environment compared to fossil fuels, since biomass is recognized as a carbon-neutral fuel. The use of biomass as a fuel in the form of pellets is increasing,

which provides increased density and heat value. At the same time, pellets as a fuel or as a technological raw material have a significant disadvantage – low hydrophobicity. This problem is solved by torrefaction – low-temperature pyrolysis at a temperature of 200–300°C to produce bio-carbon. The study of the wood pellets torrefaction in order to improve it is an urgent task. **Aim.** To identify the impact of the parameters of the torrefaction of wood pellets on the thermal characteristics of the product (the highest heat value of bio-coal) and the regime parameters of the process (mass and energy yields), as well as to determine the parameters of the chemical kinetics of low-temperature pyrolysis as the basis for mathematical modeling and development of efficient torrefaction reactors. **Object.** Torrefied coniferous wood pellets of domestic production (Moscow region). **Methods.** Experimental study of the low-temperature pyrolysis thermal characteristics; synchronous thermal analysis in an inert atmosphere. **Results.** It was found that during the torrefaction of wood pellets in an inert atmosphere, a change in the holding time in the range of 30–60 minutes does not significantly affect the higher heat value, mass and energy yield of bio-coal, while an increase in temperature from 250 to 300°C reduces mass and energy yield, and the higher heat value increases by 26%. The dynamics of mass loss and thermal effects when heated to 600°C at a rate of 10 K/min are determined by means of the synchronous thermal analysis. It is established that the chemical kinetics of the process is described by a generalized reaction of the order $n=1.507$, in the Arrhenius equation the activation energy $E=71.25$ kJ/mol, the pre-exponential factor $A=4772$ s⁻¹.

Keywords: biomass, renewable energy sources, torrefaction, low-temperature pyrolysis, methods of kinetic analysis, thermogravimetry

For citation: Valineeva A.A., Popov S.K. Thermal engineering and chemical kinetics of wood pellets torrefaction. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 10, pp. 87–100. DOI: 10.18799/24131830/2024/10/4498

Введение

Доля возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в мировом топливно-энергетическом балансе постоянно растёт. В структуре установленной мощности ВИЭ по виду генерации на июль 2023 г. лидируют ветро- и солнечные электростанции, на которые приходится 2,5 и 2,2 ГВт мощности соответственно. Эксплуатируются электростанции, работающие на биомассе, биогазе, свалочном газе, энергии приливов и геотермальной энергии, совокупной мощностью более 100 МВт [1]. В России в период с 2007 по 2022 гг. введены и эксплуатируются станции на основе возобновляемых источников энергии общей установленной мощностью 23,47 МВт [2].

Биомасса признается углеродно-нейтральным топливом. Стабильный мировой рост использования биомассы для производства энергии наблюдается с 2010 г. и составляет 2,5 % в год [3]. В необработанном виде биомасса имеет сравнительно низкую теплоту сгорания, высокую влажность, большой удельный объем. Предварительно обработанная биомасса может быть использована в теплотехнологических и энергетических установках как дополнительное либо основное топливо.

Возрастают масштабы использования обработанной биомассы в виде пеллет, что обеспечивает повышенную плотность и теплоту сгорания. На европейском пеллетном рынке Россия уверенно удерживает третье место [4] с объемом производства на 2021 г. 2,37 млн т [5]. В настоящее время в России действует более 250 производителей пеллет, при этом объемы производства уверенно растут [4]. Вместе с тем пеллеты как топливо или как сырье для теплотехнологий, основанных на конверсии (пиролиз, газификация), имеют существен-

ный недостаток – низкую гидрофобность [6]. Указанная проблема решается посредством торрефикации – низкотемпературного пиролиза при температуре 200–300 °С. Торрефицированные пеллеты (биоуголь, торрефикат) приобретают низкую гигроскопичность, повышенную теплоту сгорания по сравнению с необработанными, а также высокую насыпную плотность и хорошую измельчаемость [6], что существенно повышает их конкурентоспособность на рынке. Исследование процесса торрефикации древесных пеллет с целью его совершенствования является актуальной задачей.

Важными теплотехническими и режимными характеристиками процесса торрефикации являются высшая теплота сгорания торрефиката, его массовый и энергетический выходы. Эти характеристики зависят от режимных параметров процесса – температурного уровня и длительности выдержки.

Изучение процесса торрефикации древесных пеллет проводилось рядом исследователей. В работе [7] образцы подвергались торрефикации в диапазоне температур 270–350 °С с выдержкой 60 минут в среде продуктов сгорания от газопоршневого двигателя. Установлено, что дальнейшая выдержка не является целесообразной, поскольку термодеструкция органической составляющей образцов существенно замедляется после достижения температуры торрефикации. В работе [8] хвойные пеллеты подвергались пиролизу в среде азота при температурах 230, 250 и 280 °С в течение одного, двух и трех часов, расход азота составлял от 5 до 10 л/ч. В исследовании не обнаружено заметного влияния расхода инертного газа на характеристики продуктов торрефикации. Авторы работы [9] показали, что проводить торрефикацию при температурах ниже 220 °С нерационально, поскольку состав дре-

весных брикетов не претерпевает существенных изменений, при этом время выдержки несущественно влияет на состав обработанных брикетов. При температуре процесса свыше 300 °С за счет резкого роста выхода СО и углеводородов существенно падает массовый и энергетический выход торрефиката [10].

Разработка эффективных реакторов торрефикации требует знания не только теплотехнических характеристик процесса, но и математического описания его химической кинетики. Математическая модель пиролиза древесных пеллет должна включать в себя совокупность уравнений скоростей химических реакций, для каждой из которых необходимо знать ее параметры: порядок реакции, предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса и энергию активации. Изучению указанных кинетических параметров пиролиза древесины посвящено значительное количество экспериментальных и расчетно-теоретических исследований.

В экспериментальном исследовании процессов пиролиза используются: термогравиметрический анализ (ТГА) [7, 11]; дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГА) [7, 11]; дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) [7, 12, 13]; синхронный термический анализ (СТА), который совмещает ТГА и ДСК [7, 14]; инфракрасная спектроскопия [11]; масс-спектрометрия газовых смесей [15].

Разработан и применяется ряд методов анализа экспериментальных данных по кинетике пиролиза с целью получения кинетических параметров. К ним относятся метод Ozawa, Flynn, Wall (OFW, в русской литературе ОФУ) [16]; метод Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [17]; метод Фридмана (Friedman) [16]; метод Вязовкина [18], метод Broido [19], метод Coats-Redfern [20], метод ИГИ [21] и другие. Преимущества и недостатки некоторых упомянутых методов проанализированы в [21–23].

В работе [24] из обработки результатов ТГА и ДТГА определен порядок реакции пиролиза, предэкспоненциальный множитель и энергия активации для каждого из трех компонентов древесины: лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы. В [16] проведен кинетический анализ на основе ТГА разложения различных видов древесины (сосна, береза, ель) с использованием методов Фридмана и ОФУ. В [25] исследована кинетика пиролиза рисовой соломы. Для анализа результатов ТГА выбраны методы Киссинджера [26], ОФУ и KAS. Установлено, что значения кинетических параметров, полученные с помощью трех различных методов, хорошо согласуются.

В связи с развитием производства древесных пеллет в России представляет интерес исследова-

ние теплотехнических, режимных и кинетических характеристик торрефикации пеллет хвойных пород отечественного производства. Объектом исследования выбрана продукция предприятия в Московской области. Пеллеты цилиндрической формы диаметром 6 мм, длиной 20–50 мм, плотностью 1100 кг/м³. Высшая теплота сгорания, измеренная авторами, составляет 19,201 МДж/кг.

Данная работа посвящена исследованию влияния параметров торрефикации древесных пеллет на теплотехнические характеристики продукта (высшая теплота сгорания биоугля) и режимные параметры процесса (массовый и энергетический выход), а также определению параметров химической кинетики низкотемпературного пиролиза как основы математического моделирования и разработки эффективных реакторов торрефикации.

Экспериментальное исследование теплотехнических характеристик процесса торрефикации древесных пеллет

Экспериментальное исследование процесса торрефикации древесных пеллет выполнено на кафедре инновационных технологий наукоемких отраслей Национального исследовательского университета «МЭИ» в электропечи Nabattherm HT 08/17 в среде азота. Для измерения высшей теплоты сгорания использован калориметр IKA C 2000 с относительным стандартным отклонением (relative standart deviation – RSD) для динамического режима (1 г бензойной кислоты NBS 39i) RSD=0,1 %.

Исходя из обзора аналогичных работ, для экспериментального исследования выбраны уровни температуры торрефикации 250 и 300 °С, время выдержки 30 и 60 минут. Нагрев до выхода на режим проводился в течение 20 минут. Перед включением электропечи осуществлялась продувка азотом со скоростью 16 л/мин. В процессе нагрева и выдержки подачу азота уменьшали до 5 л/мин.

При каждом испытании пеллеты помещались в 4 тигля, фиксировалась масса каждой навески (диапазон – 6,865–7,150 г). Печь с загруженными тиглями выводилась на выбранный температурный уровень и выдерживалась заданное время. После охлаждения в азотной среде производилось повторное взвешивание на весах марки Масса-К ВК-150.1 с пределом допускаемой первичной погрешности ±0,005 г. Из тиглей последовательно бралось по три пробы торрефицированных пеллет, которые загружались в бомбовый калориметр для определения высшей теплоты сгорания. Всего было проведено 4 серии экспериментов, результаты которых представлены в табл. 1.

Массовый и энергетический выходы (соответственно *MY* и *EY*) определены согласно [6] по формулам

$$MY = \frac{m_{\text{top}}}{m_{\text{исх}}} 100; \quad EY = \frac{Q_{\text{в}}^{\text{top}}}{Q_{\text{в}}^{\text{исх}}}.$$

Здесь $m_{\text{исх}}$, m_{top} – масса образца до и после торрефикации; $Q_{\text{в}}^{\text{top}}$ – высшая теплота сгорания (HHV) торрефицированного образца; $Q_{\text{в}}^{\text{исх}}$ – высшая теплота сгорания исходного образца, равная 19,201 МДж/кг.

Таблица 1. Массовый выход (MY), энергетический выход (EY) и высшая теплота сгорания (HHV) для пеллет, подвергнутых торрефикации

Table 1. Mass yield (MY), energy yield (EY) and higher heating value (HHV) for pellets subjected to torrefaction

Температура Temperature, °C	250				300			
	Параметр Parameter	Среднее по тиглам 1–2 Average for crucibles 1–2	Среднее по тиглам 3–4 Average for crucibles 3–4		Параметр Parameter	Среднее по тиглам 1–2 Average for crucibles 1–2	Среднее по тиглам 3–4 Average for crucibles 3–4	
30 минут 30 minutes	MY	59,04	54,30		MY	35,71	33,47	
	EY	73,43	66,54		EY	50,35	47,58	
	HHV	23,88	23,53		HHV	27,07	27,30	
60 минут 60 minutes	MY	59,79	56,30		MY	36,65	31,57	
	EY	70,42	72,07		EY	52,07	43,99	
	HHV	22,62	24,58		HHV	27,28	26,76	

По результатам экспериментов построены графики зависимостей высшей теплоты сгорания, массового и энергетического выхода от температуры торрефикации для двух вариантов времени выдержки (рис. 1).

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что изменение времени выдержки в интервале 30–60 минут несущественно влияет на

высшую теплоту сгорания, массовый и энергетический выход, в то время как повышение температуры с 250 до 300 °C снижает массовый выход с 59 до 32 %, энергетический выход с 73 до 50 %, а высшая теплота сгорания возрастает с 22,6 до 27,3 МДж/кг, то есть на 26 %.

Представленные результаты соответствуют опубликованным данным других авторов. Например, в работах [10, 27] установлено, что влияние времени выдержки менее выражено, чем влияние температуры. В [27] показано, что массовый выход снижается с 73,76 до 41,08 % при одинаковой скорости нагрева, теплота сгорания при температуре выдержки 300 °C возрастает до 28 МДж/кг. Расхождение объясняется иным типом древесной биомассы, использованной в экспериментах, но тенденции аналогичны.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что для исследованных пеллет рациональными режимными параметрами являются температура торрефикации 300 °C, длительность процесса торрефикации 30 минут.

Выбор температурного уровня торрефикации 300 °C как рационального основан на том, что:

- для рядового потребителя биоугля определяющей характеристикой является его теплота сгорания;
- при выбранном температурном уровне характеристики торрефицированных пеллет приближаются к ископаемому углю, что позволяет сжигать их совместно без модификации оборудования на действующих станциях. Подобной практики придерживается компания Henan Sinovo Machinery Engineering Co., Ltd (SIMEC), которая производит линии торрефикации и считает, что оптимальный температурный уровень процесса – 275–300 °C [28].

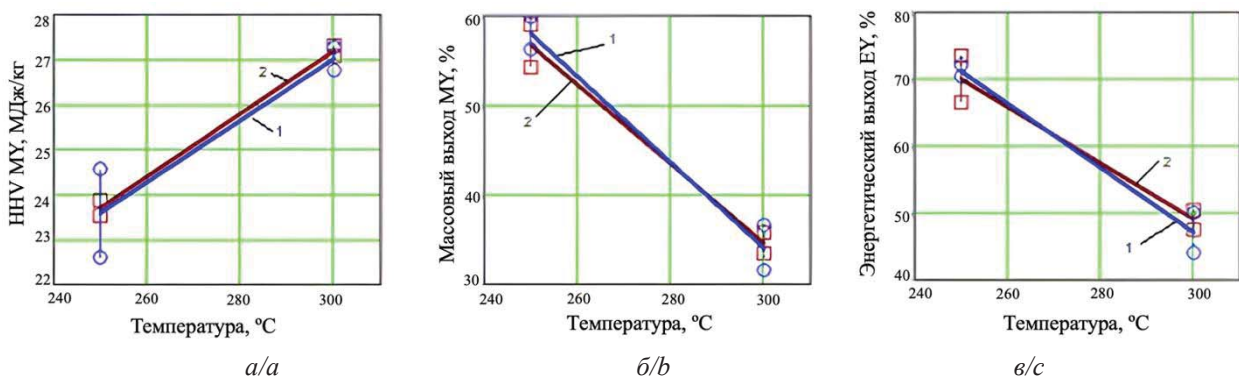


Рис. 1. Зависимость высшей теплоты сгорания (а), массового выхода (б) и энергетического выхода (в) от температуры и времени выдержки: 1 – 60 минут; 2 – 30 минут

Fig. 1. Dependence of the higher heating value (a), mass yield (b) and energy yield (c) on the temperature and holding time: 1 – 60 min; 2 – 30 min

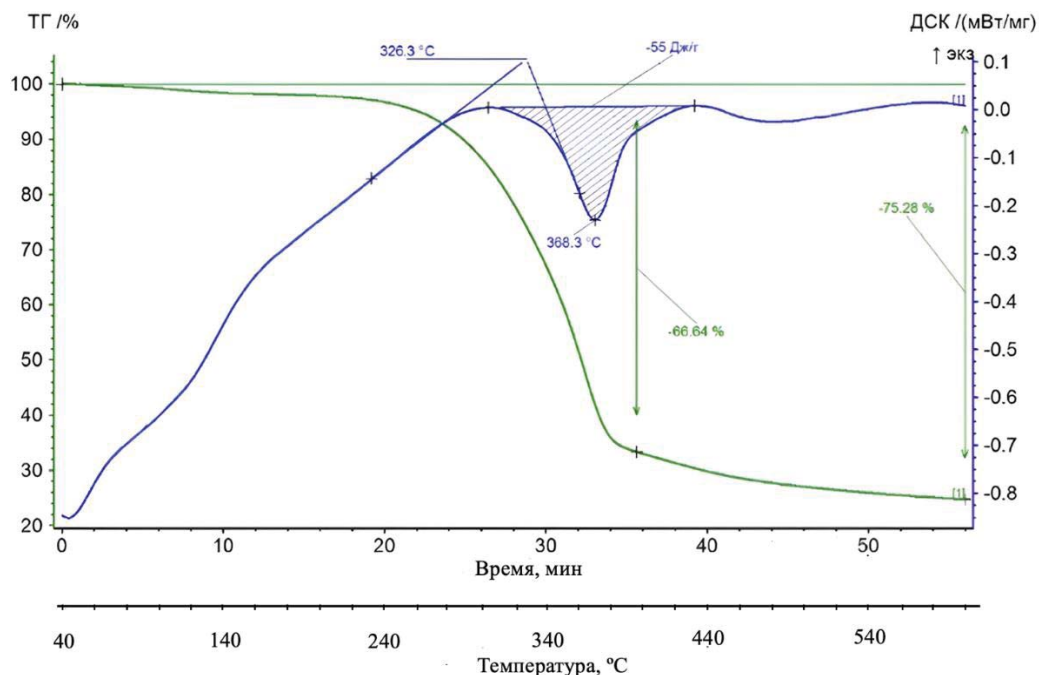


Рис. 2. Термограмма образца сосновой пеллеты

Fig. 2. Thermogram of a pine pellet sample

Экспериментальное исследование кинетики процесса низкотемпературного пиролиза

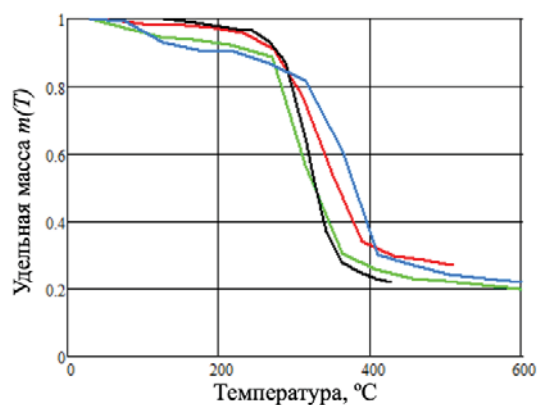
Экспериментальное исследование кинетики проведено на установке синхронного термического анализа NETZCH STA 409F1 Jupiter с относительной погрешностью измерения: для температуры $\pm 1,5$ %, для удельной теплоты ± 3 %, для массы ± 1 %.

Образец сосновой пеллеты исследован методом СТА в среде азота. Испытания проведены в интервале температур от 20 до 600 °C со скоростью нагрева 10 К/мин, масса навески 15,03 мг. Навеска бралась из предварительно измельченной и перемешанной массы образца. Полученные результаты ТГА и ДСК представлены на рис. 2.

Поведение кривой ТГА исследованного образца имеет типичный характер для древесной биомассы. Полученные результаты сопоставимы с данными российских и зарубежных ученых [7, 10, 29] (рис. 3). Для кривых ТГА на рис. 3 характерно резкое снижение массы после достижения 300 °C.

Согласно данным [30], скорость процесса разложения гемицеллюлозы имеет максимум при температурах 200–260 °C, процесс разложения целлюлозы протекает при 240–350 °C, а лигнина – при 200–540 °C [7]. На кривой ТГА, полученной в эксперименте (рис. 2), на уровне 360 °C завершается резкая потеря массы в связи, предположительно, с практически полным завершением первых двух реакций и продолжается частичное разложение лигнина. Это согласуется с данными [6], где говорится о том, что удельный вес двух составляющих

биомассы – гемицеллюлозы и целлюлозы – более 65 %. По итогам эксперимента образец потерял 75,28 % массы, что также согласуется с вышеприведенными исследованиями.



— эксперимент/experiment;
— [7]; — [31]; — [29]

Рис. 3. Сопоставление термограмм образцов древесины

Fig. 3. Comparison of thermograms of wood samples

Согласно данным ДСК, результирующий тепловой эффект, наблюдающийся в области температуры 326,3 °C и выше, является эндотермическим и составляет 55 кДж/кг.

Полученные результаты ТГА использованы для определения параметров химической кинетики процесса торрефикации.

Методика определения параметров уравнения Аррениуса на основе данных термогравиметрического анализа процесса пиролиза древесных пеллет

Принимаем, что процесс пиролиза описывается уравнением химической реакции первого порядка

$$\frac{da}{d\tau} = k(1-a); \quad k = A \exp\left(-\frac{E}{R_u T}\right), \quad (1)$$

где $a = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_\infty}$ – степень конверсии, т. е. массовая

доля вещества частицы, подвергшегося пиролизу; k – константа скорости, описываемая уравнением Аррениуса, с^{-1} ; A – предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ; E – энергия активации, Дж/моль; R_u – универсальная газовая постоянная, Дж/моль/К; T – температура, К; τ – время, с; w_0, w_∞ – начальная и конечная масса вещества, подвергаемого пиролизу; w – текущее значение массы в момент τ .

Для реакции n -го порядка скорость реакции пиролиза

$$\frac{da}{d\tau} = k(1-a)^n. \quad (2)$$

Параметры уравнения Аррениуса A и E могут быть найдены обработкой результатов ТГА [21, 24, 32, 33].

Первоначально рассмотрим способ определения параметров A и E для реакции пиролиза древесных пеллет на основе данных ТГА в предположении, что реакция первого порядка, т. е. подчиняется уравнению (1).

В период выполнения ТГА скорость подъема температуры неизменна и равна Φ , К/с:

$$\frac{dT}{d\tau} = \Phi. \quad (3)$$

Подставив (3) в (1), получаем

$$\begin{aligned} \frac{da}{dT} \frac{dT}{d\tau} &= A \exp\left(-\frac{E}{R_u T}\right) (1-a); \\ \frac{da}{dT} &= \frac{A}{\Phi} \exp\left(-\frac{E}{R_u T}\right) (1-a); \\ \frac{da}{1-a} &= \frac{A}{\Phi} \exp\left(-\frac{E}{R_u T}\right) dT. \end{aligned} \quad (4)$$

Интегрируя обе части уравнения, получаем

$$\int_{a_0}^a \frac{da}{1-a} = \frac{A}{\Phi} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{R_u T}\right) dT. \quad (5)$$

Интеграл левой части уравнения (5)

$$\begin{aligned} I_{left} &= \int_{a_0}^a \frac{da}{1-a} = -\ln(1-a) \Big|_{a_0}^a = \\ &= -\ln(1-a) + \ln(1-a_0). \end{aligned} \quad (6)$$

В начале процесса пиролиза при проведении ТГА можно принять $a_0=0$, поэтому $\ln(1-a_0)=0$ и выражение (6) приводится к виду

$$I_{left} = \int_{a_0}^a \frac{da}{1-a} = -\ln(1-a). \quad (7)$$

Рассмотрим интеграл в правой части уравнения (5)

$$I_{right} = \frac{A}{\Phi} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{R_u T}\right) dT. \quad (8)$$

Согласно [34], введем переменную $x = -\frac{E}{R_u T}$ и подставим ее в (8). Получаем

$$\begin{aligned} I_{right} &= \frac{A}{\Phi} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{R_u T}\right) dT = \\ &= \frac{AE}{\Phi R_u} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{R_u T}\right) d\left(\frac{R_u T}{E}\right); \\ I_{right} &= \frac{AE}{\Phi R_u} \int_{T_0}^T e^x d\left(-\frac{1}{x}\right). \end{aligned} \quad (9)$$

Если T_0 ниже температуры, при которой скорость реакции становится измеряемой (заметно отличной от нуля), то нижним пределом температурного интеграла можно пренебречь [34].

Применяя интегрирование по частям ($\int u dv = uv - \int v du$) к I_{right} в (9), получаем

$$\begin{aligned} u &= e^x; \quad v = -\frac{1}{x}; \quad du = e^x dx; \\ I_{right} &= \frac{AE}{\Phi R_u} \left(-\frac{e^x}{x} + \int_{-\infty}^x \frac{e^x}{x} dx \right) = \frac{AE}{\Phi R_u} p(x). \end{aligned} \quad (10)$$

Функция $p(x)$, содержащая экспоненциальный интеграл, не может быть проинтегрирована в конечном виде. Doyle [35] впервые обнаружил приблизительную линейность логарифма этой функции и предложил аппроксимационное выражение

$$\ln p(x) \approx -5,3305 + 1,052x \quad (-60 < x < -20). \quad (11)$$

Это уравнение, на котором Ozawa, Flynn и Wall основывают метод определения энергии активации. В отечественной литературе он называется методом ОФУ (Озава–Флинн–Уолл). Из (10) и (11) следует

$$\begin{aligned}\ln I_{right} &= \ln \frac{AE}{\Phi R_u} + \ln p(x) = \\ &= \ln \frac{AE}{\Phi R_u} - 5,3305 + 1,052x = \\ &= \ln \frac{AE}{\Phi R_u} - 5,3305 + 1,052 \left(-\frac{E}{R_u T} \right) = \\ &= \ln \frac{AE}{\Phi R_u} - 5,3305 - 1,052 \frac{E}{R_u T}.\end{aligned}\quad (12)$$

Представив уравнение (5) в виде $\ln I_{left} = \ln I_{right}$, с учетом (7) и (12) получаем

$$\ln(-\ln(1-a)) = \ln \frac{AE}{\Phi R_u} - 5,3305 - 1,052 \frac{E}{R_u T}.$$

Обозначим

$$\begin{aligned}X &= \frac{1}{T}; \quad Y = \ln(-\ln(1-a)), \\ a_1 &= -1,052 \frac{E}{R_u}; \quad b_1 = \ln \frac{AE}{\Phi R_u} - 5,3305.\end{aligned}\quad (13)$$

В таком случае выражение (12) приобретает вид линейной функции

$$Y = a_1 X + b_1, \quad (14)$$

коэффициенты которой a_1 и b_1 могут быть найдены методом наименьших квадратов. После этого на основе уравнений (13) рассчитываются искомые величины A и E .

Степень конверсии (степень пиролизованности) a изменяется от 0 до 1 и рассчитывается по формуле

$$a = \frac{1 - m(\tau)}{1 - m_\infty}, \quad (15)$$

где $m(\tau)$ – удельная остаточная масса (отношение текущей массы к начальной) пиролизуемой частицы в текущий момент τ , m_∞ – удельная остаточная масса пиролизуемой частицы при бесконечно большой длительности процесса. Величина m_∞ характеризует зольность материала частицы и количество непрореагировавшего углерода, оставшегося в твердой массе частицы. Из (15) следует, что

$$m(\tau) = 1 - a(1 - m_\infty). \quad (16)$$

Результат ТГА иллюстрируется графиком, отображающим зависимость $m(\tau)$ либо температурную зависимость $m(T)$, связь между которыми устанавливается условием (3) постоянства Φ – скорости подъема температуры.

Результаты ТГА процесса пиролиза древесины в инертной среде с $\Phi=5$ К/мин [29] представлены на рис. 4. Согласно [29], при условии, что уравнение

химической реакции пиролиза первого порядка, для этого процесса получено:

$$A = 2980 \text{ с}^{-1}, \quad E = 73,10 \text{ кДж/моль} \quad (n = 1). \quad (17)$$

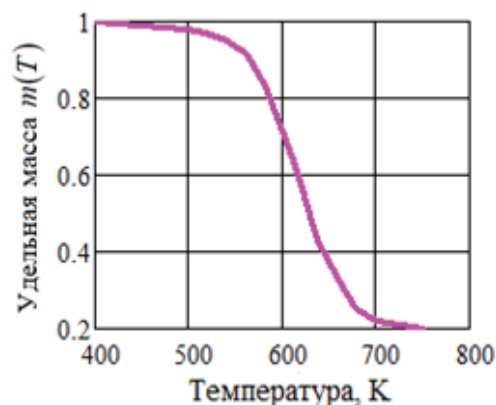


Рис. 4. График ТГА [29]

Fig. 4. TGA plot [29]

Положим, что значения параметров A и E уравнения Аррениуса тем или иным методом найдены. Возникает вопрос: как оценить достоверность полученных значений?

В данной работе используется следующий подход:

- 1) зная параметры A и E , рассчитывается $m_{расч}(T)$ – температурная зависимость удельной массы пиролизуемой частицы;
- 2) достоверность найденных параметров A и E оценивается на основе сопоставления расчетной зависимости $m_{расч}(T)$ с результатами ТГА – экспериментальной зависимостью $m(T)$.

С целью установления зависимости $m_{расч}(T)$ подставим в интегральное уравнение $I_{left} = I_{right}$ выражения из (7) и (8). Получаем

$$\ln(1-a) = -\frac{A}{\Phi} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{R_u T}\right) dT,$$

откуда с учетом (16) следует

$$\begin{aligned}a &= a(T) = 1 - \exp\left(-\frac{A}{\Phi} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{R_u T}\right) dT\right); \\ m_{расч}(T) &= 1 - a(T)(1 - m_\infty).\end{aligned}$$

Реализация методов обработки данных ТГА и сопоставительный анализ результатов Метод ОФУ

Программная реализация метода ОФУ для данных ТГА [29], показанных на рис. 4, выполнена в среде Mathcad. Зависимость (14) $Y=f(X)$ и результаты ее линейной аппроксимации представлены на рис. 5.

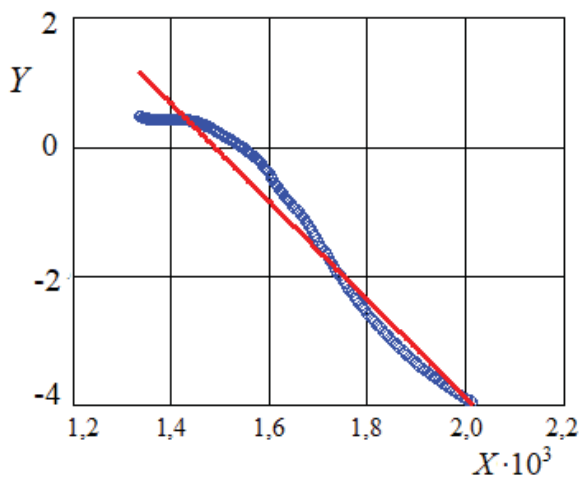


Рис. 5. Зависимость (14) $Y=f(X)$ (синяя линия) и ее линейная аппроксимация (красная линия)

Fig. 5. Dependence (14) $Y=f(X)$ (blue line) and its linear approximation (red line)

Методом наименьших квадратов получено, что $a_1 = -7,593 \cdot 10^3$, $b_1 = 11,299$, соответственно

$$A = 192,6 \text{ с}^{-1}, E = 60,01 \text{ кДж/моль } (n = 1). \quad (18)$$

На рис. 6 проиллюстрированы результаты сопоставления расчетных кривых ТГА с экспериментом.

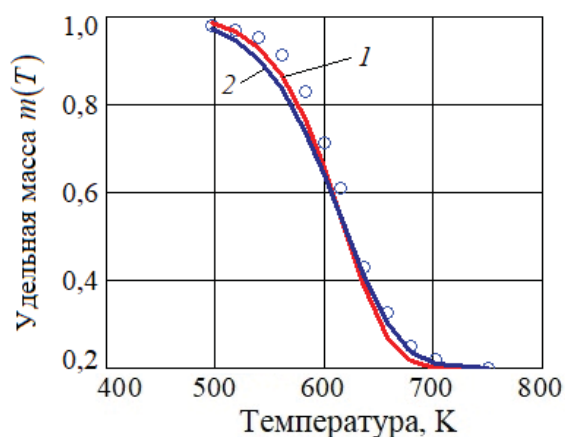


Рис. 6. Температурные зависимости удельной массы пиролизующей частицы для условий ТГА [29]: 1 – расчетная зависимость $m_{\text{расч}}(T)$ с параметрами A и E (17) [29]; 2 – расчетная зависимость $m_{\text{расч}}(T)$ с параметрами A и E (18), полученными методом ОФУ; кружки – экспериментальные точки, снятые с кривой ТГА (рис. 4)

Fig. 6. Temperature dependences of the specific mass of the pyrolyzed particle for the conditions of TGA [29]: 1 – calculated dependence $m_{\text{calc}}(T)$ with parameters A and E (17) [29]; 2 – calculated dependence $m_{\text{calc}}(T)$ with the parameters A and E (18) obtained by the OFW method; hollow points are experimental points taken from the TGA curve (Fig. 4)

Анализ представленных результатов приводит к следующим выводам:

- 1) расчетная зависимость $m_{\text{расч}}(T)$ с параметрами A и E [29] (кривая 1) не полностью совпадает с экспериментальными данными из того же источника, но достаточно к ним близка: средне-квадратичное отклонение $\text{СКО} = 0,044$;
- 2) аналогичная расчетная зависимость, но с параметрами A и E (18), полученными методом ОФУ (кривая 2), характеризуется ненамного большей величиной $\text{СКО} = 0,051$;
- 3) различия между совокупностью параметров A и E , опубликованной в [29] и приведенной в (17) с одной стороны, и полученной выше методом ОФУ в данной работе (18) с другой стороны, могут объясняться тем, что для определения A и E в [29] использован не метод ОФУ, а иной метод;
- 4) коэффициент детерминации [36] между кривыми 1 и 2 составляет $R^2 = 0,999$, то есть близок к 1,0. На этом основании можно сделать вывод, что выполненная реализация метода ОФУ дает результаты, близкие к данным других авторов.

Метод ИГИ

В работе [21], посвященной 70-летию образования Института горючих ископаемых (ИГИ), изложен иной, отличный от ОФУ, метод получения кинетических параметров термического разложения по результатам ТГА. В данном исследовании этот метод сокращенно назван методом ИГИ. Он распространяется на процессы, описываемые как реакциями первого порядка (1), так и реакциями с порядком, отличным от 1 (2).

В работе [24] с использованием метода ИГИ исследована кинетика пиролиза древесины сосны, получены параметры уравнения Аррениуса для компонентов, составляющих древесину, – целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина (табл. 2). Для каждого компонента принято, что реакция пиролиза – n -го порядка, т. е. описывается уравнением (2).

Таблица 2. Кинетические параметры процесса пиролиза компонентов древесины сосны

Table 2. Kinetic parameters of the pyrolysis of pine wood components

Компонент Component	Гемицеллюлоза Hemicellulose	Целлюлоза Cellulose	Лигнин Lignin
Предэкспоненциальный множитель $\ln A$ Pre-exponential factor $\ln A$	16,56	49,08	0,001
Энергия активации E , кДж/моль Activation energy E , kJ/mol	122,9	299,6	69,25
Порядок реакции n Reaction order n	2,21	1,001	2,864

Согласно методу ИГИ, для реакции пиролиза i -го компонента текущая концентрация компонента описывается уравнением

$$C_i = \exp \left(\frac{1}{1-n_i} \ln \left(1 - \frac{A_i E_i (1-n_i) (1-\Pi(x))}{\Phi R x^2 \exp(x)} \right) \right), \quad (19)$$

где $x=E_i/(RT)$; A_i – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, с^{-1} ; E_i – энергия активации, Дж/моль; $n_i > 1$ – порядок реакции; $\Pi(x)$ – регрессионная зависимость с коэффициентом детерминации $R^2=0,99995$:

$$\Pi(x) = 0,0096 + 1,576/x - 0,9896/x^2.$$

Уравнение (19) описывает изменение величины C_i от 1 до 0 с ростом температуры.

В применении к задаче, рассматриваемой в данной работе (однокомпонентный материал), концентрация C в уравнении (19) – это удельная остаточная масса $m_{\text{расч}}$. Для случая, когда $m_{\text{расч}}$ изменяется от 1 до m_∞ , адаптированная формула (19) приобретает вид

$$m_{\text{расч}}(T) = \exp \times \left(\frac{1}{1-n} \ln \left(1 - \frac{AE(1-n)(1-\Pi(x))}{\Phi R x^2 \exp(x)} \right) \right) \times (1-m_\infty) + m_\infty. \quad (20)$$

Согласно методу ИГИ, в [21] для определения n , A , E наряду с ТГА используются координаты точек перегиба на кривой ДТГА. В данной работе используется модифицированный метод ИГИ, основанный на использовании только кривой ТГА.

Методом наименьших квадратов средствами среды Mathcad выполнен поиск параметров n , A , E , обеспечивающих минимум дисперсии

$$s^2 = \frac{1}{k-1} \sum_{j=1}^k \left(m_{\text{расч}}(T_j) - m_{\text{экс}}(T_j) \right)^2,$$

где k – количество точек, снятых с кривой ТГА, представленной в [29]; $m_{\text{экс}}(T_j)$ – ордината j -й точки на кривой ТГА; $m_{\text{расч}}(T_j)$ – удельная остаточная масса, рассчитанная по формуле (20). Получены следующие результаты:

$$n = 1,121; \quad A = 5375 \text{ с}^{-1} (\ln A = 8,589); \\ E = 76,89 \text{ кДж/моль}. \quad (21)$$

Проанализируем, ожидаемы ли существенные расхождения результатов применения методов ОФУ и ИГИ. Согласно (2), для реакции n -го порядка скорость реакции пиролиза

$$\frac{da}{dt} = k(1-a)^n.$$

Выполняя с данным уравнением преобразования, аналогичные изложенным выше, и интегрируя обе части уравнения, получаем

$$\int_{a_0}^a \frac{da}{(1-a)^n} = \frac{A}{\Phi} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E}{R_u T} \right) dT. \quad (22)$$

Интеграл левой части уравнения (22) с учетом того, что $a_0=0$,

$$I_{\text{left}} = \int_{a_0}^a \frac{da}{(1-a)^n} = \frac{(1-a)^{1-n} - 1}{n-1}.$$

Интеграл в правой части уравнения (22)

$$I_{\text{right}} = \frac{A}{\Phi} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E}{R_u T} \right) dT$$

такой же, как в правой части уравнения (4). В работе [35] с использованием аппроксимационного выражения

$$\ln p(x) \approx -5,3305 + 1,052x; \quad x = -\frac{E}{R_u T}; \quad -60 < x < -20$$

получено

$$I_{\text{right}} = \frac{AE}{\Phi R_u} p(x),$$

что и используется в методе ОФУ.

Анализ уравнения (19), взятого из работы [21], приводит к выводу, что для вычисления этого же интеграла в методе ИГИ используется формула с иной аппроксимационной функцией $\Pi(\tilde{x})$:

$$I_{\text{right}} = \frac{AE}{\Phi R_u} \frac{1 - \Pi(\tilde{x})}{\tilde{x}^2 e^{\tilde{x}}};$$

$$\Pi(\tilde{x}) = 0,0096 + 1,576/\tilde{x} - 0,9896/\tilde{x}^2,$$

$$\tilde{x} = \frac{E}{R_u T}, \quad 1 \leq \tilde{x} \leq 80.$$

Несложно заметить, что переменные x и $\tilde{x}$ различаются только знаком.

Целесообразно оценить, насколько разнятся два подхода к вычислению одной и той же величины. Для этого следует сопоставить две функции $Z_1(y)$ и $Z_2(y)$, определяемые следующим образом:

$$Z_1(y) = \ln p(y) = -5,3305 + 1,052y;$$

$$Z_2(y) = \ln \frac{1 - \Pi(y)}{y^2 e^{-y}};$$

$$\Pi(y) = 0,0096 - 1,576/y - 0,9896/y^2;$$

$$y = -\frac{E}{R_u T}; \quad -80 \leq y \leq -1.$$

Расчет показывает, что функции $Z_1(y)$ и $Z_2(y)$ практически совпадают на отрезке $y \in [-80, -1]$. Следовательно, применение методов ОФУ и ИГИ должно приводить к одинаково достоверным результатам.

Сопоставительный анализ результатов применения методов

Температурные зависимости константы скорости, вычисленные с использованием кинетических параметров (17) из [29] и найденных выше (21), практически совпадают.

На рис. 7 проиллюстрировано сопоставление экспериментальных данных и расчетных кривых ТГА, полученных различными методами.

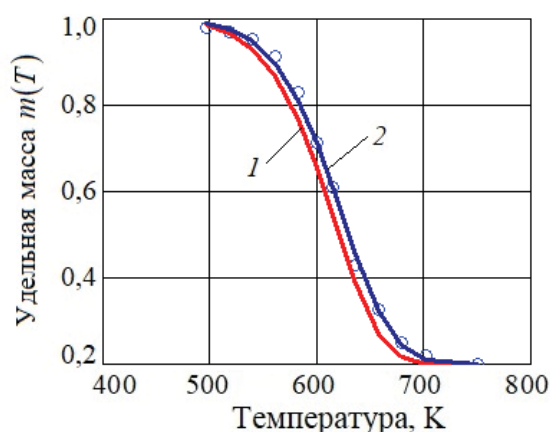


Рис. 7. Температурные зависимости удельной массы пиролизующей частицы по данным ТГА [29]: 1 – расчетная зависимость $m_{расч}(T)$ с параметрами A и E (17) [29]; 2 – расчетная зависимость $m_{расч}(T)$ с параметрами A и E (21), полученными по методу ИГИ; кружки – экспериментальные точки, снятые с кривой ТГА (рис. 4)

Fig. 7. Temperature dependences of the specific mass of the pyrolyzed particle according to TGA data [29]: 1 – calculated dependence $m_{calct}(T)$ with parameters A and E (17) [29]; 2 – calculated dependence $m_{calct}(T)$ with the parameters A and E (21) obtained by the IGI method; hollow points are experimental points taken from the TGA curve (Fig. 4)

Модифицированный метод ИГИ дает значения кинетических параметров, обеспечивающие наилучшее воспроизведение экспериментальных данных. Это подтверждается количественными характеристиками: для кривой 2 СКО=0,011 (в 4 раза меньше, чем для кривой 1). На этом основании предпочтение в выборе методов обработки данных ТГА отдается методу ИГИ [21]. Результаты применения модифицированного метода ИГИ к обработке полученных авторами экспериментальных данных изложены далее.

Результаты обработки экспериментальных данных термогравиметрического анализа

Методика поиска кинетических параметров n , A , E по методу ИГИ применена в обработке данных ТГА пиролиза древесных пеллет (рис. 2). Получены следующие результаты:

$$n = 1,507; A = 4772 \text{ с}^{-1} (\ln A = 8,47); \\ E = 71,25 \text{ кДж/моль.} \quad (23)$$

Как следует из анализа рис. 8, найденные значения кинетических параметров обеспечивают адекватное воспроизведение опытных данных, что подтверждается низким уровнем СКО: 0,016, при этом коэффициент детерминации $R^2=0,999$.

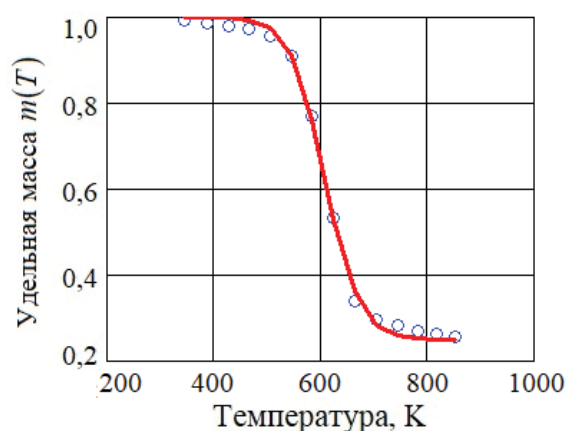


Рис. 8. Температурные зависимости удельной массы пиролизующей пеллеты по данным ТГА, полученным авторами: кривая – расчетная зависимость с параметрами A и E (23); кружки – экспериментальные точки, снятые с кривой ТГА (рис. 2)

Fig. 8. Temperature dependences of the specific gravity of the pyrolyzed pellet according to the TGA data obtained by the authors: the curve is a calculated dependence with the parameters A and E (23); hollow points are experimental points taken from the TGA curve (Fig. 2)

Из сравнения с данными табл. 2 следует, что найденные значения $E=71,25$ кДж/моль и $\ln A=8,47$ лежат в диапазонах соответствующих величин для гемицеллюлозы и лигнина, а порядок реакции $n=1,507$ – в диапазоне данной величины для целлюлозы и гемицеллюлозы. Таким образом, полученные результаты согласуются с данными других авторов.

Заключение

По итогам проведенных исследований получены следующие результаты:

1. Проведено экспериментальное исследование теплотехнических и кинетических характери-

стик процесса торрефикации древесных пеллет. Полученный массовый и энергетический выход, высшая теплота сгорания и характер кривой ТГА согласуются с исследованиями других авторов. Изменение времени выдержки в интервале 30–60 минут несущественно влияет на массовый и энергетический выход и высшую теплоту сгорания, в то время как повышение температуры с 250 до 300 °С снижает массовый выход с 59 до 32 %, энергетический выход с 73 до 50 %, а высшая теплота сгорания возрастает с 22,6 до 27,3 МДж/кг, то есть на 26 %.

2. Установлено, что применение методов ОФУ и ИГИ для обработки данных ТГА приводит к

одинаково достоверным результатам. Вместе с тем модифицированный метод ИГИ дает значения кинетических параметров, обеспечивающие лучшее приближение к экспериментальным данным.

3. Найденные по методу ИГИ значения $E=71,25$ кДж/моль и $\ln A=8,47$ лежат в диапазонах соответствующих величин для гемицеллюлозы и лигнина, а порядок реакции $n=1,507$ – в диапазоне данной величины для целлюлозы и гемицеллюлозы. Таким образом, полученные результаты согласуются с данными других авторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рынок возобновляемой энергетики России, текущий статус и перспективы развития. Информационный бюллетень. Ассоциация развития возобновляемой энергетики. Июль 2023. URL: https://treda.ru/upload/iblock/719/b1283yr9mdg1n7bzzf5f01jzqx3ku48l/202307_RREDA_Annual_RES_report_v4.pdf (дата обращения: 02.12.2023).
2. Ассоциация «НП Совет рынка». URL: <https://www.np-sr.ru/ru/market/vie/index.htm> (дата обращения: 02.12.2023).
3. Стратегическая Программа Исследований по биоэнергетике. (Редакция 6, переработанная и дополненная). Технологическая Платформа «БИОЭНЕРГЕТИКА» – М., 2021. URL: https://tp-bioenergy.ru/upload/file/spi_bioenergy_2021.pdf (дата обращения: 02.12.2023).
4. Report. EU Wood Pellet Annual. Department of Agriculture (USDA). July 13, 2022. Report Number: E42022-0049. URL: https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/Report/DownloadReportByFileName?fileName=EU%20Wood%20Pellet%20Annual_The%20Hague_European%20Union_E42022-0049 (дата обращения: 02.12.2023).
5. Маркетинговое исследование мирового и российского рынка пеллет 2017–2022 гг. с прогнозом до 2030 г. Экспертно-консультационный центр «Инвест-Проект». – М., 2022 URL: <https://expertcc.ru/projects/proizvodstvo/marketingovoe-issledovanie-gynka-pellet-v-2014-2019-gg-prognoz-na-2020-2024-gg-s-uchetom-vliyaniya-p/?ysclid=lp8nuk6nfw768286945> (дата обращения: 02.12.2023).
6. Торрефикация – ресурсосберегающее направление термохимической переработки биомассы / А.А. Валинеева, В.А. Масловский, С.К. Попов, И.Н. Свистунов // Вестник МЭИ. – 2021. – № 4. – С. 22–36. DOI: 10.24160/1993-6982-2021-4-22-36
7. Сычев Г.А. Экспериментальные исследования особенностей процесса торрефикации биомассы растительного происхождения: дис...канд. техн. наук. – М., 2020. – 125 с. URL: https://jiht.ru/science/dissert-council/diss_texts/Sychev.pdf?ysclid=lowv7vv5e1775805060 (дата обращения: 02.12.2023)
8. Torrefied biomass a substitute for wood and charcoal / M. Pach, M. Pach, Z. Zanzi, E. Bjornbom // 6th Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization. – Kuala Lumpur, 2002. URL: <https://www.researchgate.net/publication/235704606> (дата обращения: 02.12.2023)
9. Fellli F.F. Wood briquette torrefaction // Energy Sustain Develop. – 2005. – Vol. 9 (3). – P. 19–22. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0973-0826\(08\)60519-0](https://doi.org/10.1016/S0973-0826(08)60519-0)
10. Jeeban Poudel, Tae-In Ohm, Sea Cheon Oh. A study on torrefaction of food waste // Fuel. 2015. – Vol. 140. – P. 275–281. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.120>
11. Torrefaction of microalgal biochar as potential coal fuel and application as bio-adsorbent / Yong Yang Gan, Hwai Chyuan Ong, Pau Loke Show, Tau Chuan Ling, Wei Hsin Chen, Kai Ling Yu, Rosazlin Abdullah // Energy Conversion and Management. – 2018. – Vol. 165. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.046>
12. Жуйков А.В. Предварительная оценка возможности применения коксозольного остатка в качестве энергетического топлива на объектах теплоэнергетики // Вестник МЭИ. – 2022. – № 6. – С. 104–109. DOI: 10.24160/1993-6982-2022-6-104-109
13. Жуйков А.В. Возможность применения твердотопливных смесей на основе бурого угля марки ЗБ и древесных отходов в теплоэнергетике // Промышленная энергетика. – 2023. – № 7. – С. 37–43. DOI: 10.34831/EP.2023.88.64.005
14. Хорева П.В. Повышение эффективности термической переработки осадков сточных вод: автореф. дис...канд. техн. наук. – М., 2022. – 20 с.
15. Экспериментальное исследование окислительного пиролиза твердых бытовых отходов / Р.Н. Габитов, О.Б. Колибаба, К.В. Аксенчик, В.А. Артемьева // Вестник ИГЭУ. – 2013. – № 3. – С. 14–19.
16. Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Любов В.К. Анализ термогравиметрических и кинетических данных различных видов древесного биотоплива Северо-Западного региона Российской Федерации // Лесной журнал. – 2016. – № 1. – С. 167–182.
17. Kinetic analysis of rice husk pyrolysis using Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method / Aaron Chee Ren Lim, Bridgid Lai Fui Chin, Zeinab Abbas Jawad, Kiew Ling Hii // Procedia Engineering. – 2016. – Vol. 148. – P. 124–125.
18. Vyazovkin S. Advanced isoconversional method // J. Therm. Anal. – 1997. – Vol. 49. – № 3. – P. 1493–1499.
19. Петрунина Е.А., Лоскутов С.Р., Шишкин А.С. Термический анализ затопленной древесины // Лесной вестник. – 2017. – Т. 21. – № 1. – С. 54–63.

20. Малько М.В., Василевич С.В., Митрофанов А.В. Новый метод анализа термогравиметрических данных // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64 (3) – С. 24–32. DOI: /10.6060/ivkkt.20216403.6348
21. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: Изд-во Моск. гос. гор. ун-та, 2003. – 556 с.
22. Model-Free (Isoconversional) Analysis Methods in Kinetics Neo. URL: <https://kinetics.netzsch.com/en/features/model-free-analysis> (дата обращения: 02.12.2023)
23. Фетисова О.Ю., Микова Н.М., Чесноков Н.В. Кинетическое исследование термического разложения этаноллигнинов пихты и осины // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60. – № 3. – С. 289–297. URL: <https://sciencejournals.ru/cgi/getPDF.pl?jid=kinkat&year=2019&vol=60&iss=3&file=KinKat1903005Fetisova.pdf> (дата обращения: 02.12.2023).
24. Федюхин А.В. Разработка систем комбинированной выработки тепловой и электрической энергии на основе исследования процессов пиролиза и газификации биомассы: дис...канд. техн. наук. – М., 2014. – 157 с. URL: https://studylib.ru/doc/2383055/nacional._nyj-issledovatel._skij-universitet-moskovskij-e-n...?ysclid=lowyd1hqah864132327 (дата обращения: 02.12.2023).
25. Kongkaew N., Pruksakit W., Patumsawad S. Thermogravimetric kinetic analysis of the pyrolysis of rice straw // Energy Procedia. – 2015. – Vol. 79. – P. 663–670. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.11.552
26. Kissinger H. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis // Journal Research of the National Bureau of Standards. – 1956. – Vol. 57. – P. 217–221. URL: https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/057/jresv57n4p217_A1b.pdf (дата обращения: 02.12.2023).
27. Попова Е.И. Совершенствование технологии торрефикации вторичных древесных ресурсов: автореф. дис...канд. техн. наук. – Архангельск, 2018. – 24 с. URL: <https://narfu.ru/upload/iblock/964/AVTOREFERT.pdf?ysclid=lowy8zfde9132473105> (дата обращения: 02.12.2023).
28. Critical parameters of biomass torrefaction process. URL: <https://simecpellet.com/blog/critical-parameters-of-biomass-torrefaction-process.html> (дата обращения: 02.12.2023).
29. Wardach-Swiecicka I., Kardas D. Modelling thermal behaviour of a single solid particle pyrolysing in a hot gas flow // Energy. – 2021. – Vol. 221. – 119802. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.119802>
30. Ермоченков М.Г. Моделирование интенсивного теплового воздействия при сушке, термомодифицировании и торрефикации древесины, прогнозирование ее свойств: дис...д-ра техн. наук. – Мытищи, 2018. – 386 с. URL: <https://narfu.ru/upload/iblock/903/DISSERTATSIYA-Ermochenkov.pdf?ysclid=lowyfbf2fj373210362> (дата обращения: 02.12.2023).
31. Астафьев А.В. Обоснование условий реализации автотермического пиролиза органической биомассы применительно к теплотехнологическому оборудованию: дис...канд. техн. наук. – Томск, 2021. – 179 с. URL: https://portal.tpu.ru/portal/pls/portal/app_ds.ds_view_bknd.download_doc?fileid=8554 (дата обращения: 02.12.2023).
32. Liu R., Morrell J.J., Yan L. Thermogravimetric analysis studies of thermally-treated glycerol impregnated poplar wood // BioResources. – 2018. – Vol. 13. – P. 1563–1575. DOI: 10.15376/biores.13.1.1563-1575
33. Effect of wet torrefaction on pyrolysis kinetics and conversion of microalgae carbohydrates, proteins, and lipids / Yong Yang Gan, Wei-Hsin Chen, Hwai Chyuan Ong, Yu-Ying Lin, Heng-Kuang Sheen, Jo-Shu Chang, Tau Chuan Ling // Energy Conversion and Management. – 2021. – Vol. 227. – 113609. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113609>
34. Flynn J.H. The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates. Corrections for the Doyle approximation // Journal of Thermal Analysis. – 1983. – Vol. 27. – P. 95–102. URL: <https://www.sci-hub.ru/10.1007/bf01907325?ysclid=lowyuk625c222762668> (дата обращения: 02.12.2023).
35. Doyle C.D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data // Journal of Applied Polymer Science. – 1962. – Vol. 6. – P. 639–642. DOI: [doi/10.1002/app.1962.070062406](https://doi.org/10.1002/app.1962.070062406)
36. Касьянов В.А. Эконометрика. – Екатеринбург, ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008. URL: <https://study.urfu.ru/Aid/Publication/8688/1/Kasyanov.pdf> (дата обращения: 02.12.2023).

Информация об авторах

Анна Александровна Валинеева, старший преподаватель кафедры инновационных технологий наукоемких отраслей Национального исследовательского университета «МЭИ», Россия, 111250, г. Москва, вн. тер. г. муниципальный округ Лефортово, ул. Красноказарменная, 14, стр. 1. valineevaaa@mpei.ru, <https://orcid.org/0009-0002-9660-9795>,

Станислав Константинович Попов, доктор технических наук, профессор кафедры инновационных технологий наукоемких отраслей Национального исследовательского университета «МЭИ», Россия, 111250, г. Москва, вн. тер. г. муниципальный округ Лефортово, ул. Красноказарменная, 14, стр. 1. porovsk@mpei.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2320-7261>

Поступила в редакцию: 18.12.2023

Поступила после рецензирования: 24.01.2024

Принята к публикации: 10.09.2024

REFERENCES

1. *Russian renewable energy market, current status and development prospects. The newsletter. Association for the Development of Renewable Energy. July 2023.* (In Russ.) Available at: https://rreda.ru/upload/iblock/719/b1283yr9mdgl1n7bzzf5f01jzqx3ku48l/202307_RREDA_Annual_RES_report_v4.pdf (accessed 2 December 2023).

2. Association of «NP Market Council». (In Russ.) Available at: <https://www.np-sr.ru/ru/market/vie/index.htm> (accessed 2 December 2023).
3. Strategic Bioenergy Research Program. (Revision 6, revised and expanded). BIOENERGY Technology Platform. Moscow, 2021. (In Russ.) Available at: https://tp-bioenergy.ru/upload/file/spi_bioenergy_2021.pdf (accessed 2 December 2023).
4. Report. EU Wood Pellet Annual. Department of Agriculture (USDA). July 13, 2022. Report Number: E42022-0049. Available at: https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/Report/DownloadReportByFileName?fileName=EU%20Wood%20Pellet%20Annual_The%20Hague_European%20Union_E42022-0049 (accessed 2 December 2023).
5. Marketing research of the global and Russian pellet market 2017-2022 with a forecast up to 2030. Expert Consulting Center "Invest-Project". Moscow, 2022 (In Russ.) Available at: <https://expertcc.ru/projects/proizvodstvo/marketingovoe-issledovanie-rynka-pellet-v-2014-2019-gg-prognoz-na-2020-2024-gg-s-uchetom-vliyaniya-p/?ysclid=lp8nuk6nfw768286945> (accessed 2 December 2023).
6. Valineeva A.A., Maslovskiy V.A., Popov S.K., Svistunov I.N. Torrefaction: a resource saving biomass thermochemical processing technology. *Bulletin of MPEI*, 2021, no. 4, pp. 22–36. (In Russ.) DOI: 10.24160/1993-6982-2021-4-22-36.
7. Sychev G.A. Experimental studies of the process of torrefication peculiarities of biomass of plant origin. Cand. Dis. Moscow, 2020. 125 p. (In Russ.) Available at: https://jiht.ru/science/dissert-council/diss_texts/Sythev.pdf?ysclid=lowv7vv5e1775805060 (accessed 2 December 2023).
8. Pach M., Pach M., Zanzi Z., Bjornbom E. Torrefied biomass a substitute for wood and charcoal. 6-th Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization. Kuala Lumpur, 2002. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/235704606> (accessed 2 December 2023).
9. Fellfi F.F. Wood briquette torrefaction. *Energy Sustain Develop*, 2005, vol. 9 (3). pp. 19–22. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0973-0826\(08\)60519-0](https://doi.org/10.1016/S0973-0826(08)60519-0)
10. Jeeban Poudel, Tae-In Ohm, Sea Cheon Oh. A study on torrefaction of food waste. *Fuel*, 2015, vol. 140, pp. 275–281. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.120>
11. Yong Yang Gan, Hwai Chyuan Ong, Pau Loke Show, Tau Chuan Ling, Wei Hsin Chen, Kai Ling Yu, Rosazlin Abdullah. Torrefaction of microalgal biochar as potential coal fuel and application as bio-adsorbent. *Energy Conversion and Management*, 2018, vol. 165. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.046>
12. Zhuikov A.V. Preliminary assessment of the possibility of using coke ash residue as an energy fuel at thermal power facilities. *Bulletin of the MPEI*, 2022, no. 6, pp. 104–109. (In Russ.) DOI: 10.24160/1993-6982-2022-6-104-109
13. Zhuikov A.V. The possibility of using solid fuel mixtures based on brown coal grade 3B and wood waste in thermal power engineering. *Industrial power engineering*, 2023, no. 7, pp. 37–43. (In Russ.) DOI: 10.34831/EP.2023.88.64.005
14. Khoreva P.V. Improving the efficiency of thermal processing of sewage sludge. Cand. Dis. Abstract. Moscow, 2022. 20 p. (In Russ.)
15. Gabitov R.N., Kolibaba O.B., Aksenchik K.V., Artemyeva V.A. Experimental study of oxidative pyrolysis of solid household waste. *Bulletin of IGPEU*, 2013, no. 3, pp. 14–19. (In Russ.)
16. Maryandyshev P.A., Chernov A.A., Lyubov V.K. Analysis of thermogravimetric and kinetic data of various types of wood biofuels in the Northwestern region of the Russian Federation. *Forest Bulletin*, 2016, no. 1, pp. 167–182. (In Russ.)
17. Aaron Chee Ren Lim, Bridgid Lai Fui Chin, Zeinab Abbas Jawad, Kiew Ling Hii. Kinetic analysis of rice husk pyrolysis using Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method. *Procedia Engineering*, 2016, vol. 148, pp. 124–125.
18. Vyazovkin S. Advanced isoconversional method. *J. Therm. Anal.*, 1997, vol. 49, no. 3, pp. 1493–1499.
19. Petrunina E.A., Loskutov S.R., Shishikin A.S. Thermal analysis of flooded wood. *Forest bulletin*, 2022, vol. 21, no. 1, pp. 54–63. (In Russ.)
20. Malko M.V., Vasilevich S.V., Mitrofanov A.V. A new method of analysis of thermogravimetric data. *Izvestia of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology*, 2021, vol. 64 (3), pp. 24–32. (In Russ.)
21. Gyulmaliev A.M., Golovin G.S., Gladun T.G. Theoretical grounds of chemistry coal. Moscow, Moscow Mining University Publ., 2003. 556 p. (In Russ.)
22. Model-Free (Isoconversional) Analysis Methods in Kinetics Neo. Available at: <https://kinetics.netzsch.com/en/features/model-free-analysis> (accessed 2 December 2023).
23. Fetisova O.Yu., Mikova N.M., Chesnokov N.V. Kinetic study of thermal decomposition of ethanolignins of fir and aspen. *Kinetics and catalysis*, 2019, vol. 60, no. 3, pp. 289–297. (In Russ.) Available at: <https://sciencejournals.ru/cgi/getPDF.pl?jid=kinkat&year=2019&vol=60&iss=3&file=KinKat1903005Fetisova.pdf> (accessed 2 December 2023).
24. Fedyukhin A.V. Development of combined heat and electric energy generation systems based on the study of pyrolysis and gasification processes of biomass. Cand. Dis. Moscow, 2014. 157 p. (In Russ.) Available at: https://studylib.ru/doc/2383055/nacional._nyj-issledovatel._skij-universitet-«moskovskij-e-n...?ysclid=lowyd1hqah864132327 (accessed 2 December 2023).
25. Kongkaew N., Pruksakit W., Patumsawad S. Thermogravimetric kinetic analysis of the pyrolysis of rice straw. *Energy Procedia*, 2015, vol. 79, pp. 663–670. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.11.552
26. Kissinger H. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal Research of the National Bureau of Standards*, 1956, vol. 57, pp. 217–221. Available at: https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/057/jresv57n4p217_A1b.pdf (accessed 2 December 2023).
27. Popova E.I. Improving the technology of torrefication of secondary wood resources. Cand. Diss. Arkhangelsk, 2018. 24 p. (In Russ.) Available at: <https://narfu.ru/upload/iblock/964/AVTOREFERT.pdf?ysclid=lowy8zfde9132473105> (accessed 2 December 2023).
28. Critical parameters of biomass torrefaction process. Available at: <https://simecpellet.com/blog/critical-parameters-of-biomass-torrefaction-process.html> (accessed 2 December 2023).
29. Wardach-Swiecicka I., Kardas D. Modelling thermal behaviour of a single solid particle pyrolysing in a hot gas flow. *Energy*, 2021, vol. 221, 119802. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.119802>

30. Ermochenkova M.G. *Modeling of intensive thermal effects during drying, thermomodification and torrefication of wood, forecasting its properties*. Dr. Diss. Mitishchi, 2018. 147 p. (In Russ.) Available at: <https://narfu.ru/upload/iblock/903/DISSERTATSIYA-Ermochenkova.pdf?ysclid=lowyfbj2fj373210362> (accessed 2 December 2023).
31. Astafyev A.V. *Substantiation of the conditions for the implementation of autothermal pyrolysis of organic biomass in relation to thermal technology equipment*. Cand. Diss. Tomsk, 2021. 179 p. (In Russ.) Available at: https://portal.tpu.ru/portal/pls/portal/app_ds.ds_view_bknd.download_doc?fileid=8554 (accessed 2 December 2023).
32. Liu R., Morrell J.J., Yan L. Thermogravimetric analysis studies of thermally-treated glycerol impregnated poplar wood. *BioResources*, 2018, vol. 13, pp. 1563–1575. DOI: 10.15376/biores.13.1.1563-1575
33. Yong Yang Gan, Wei-Hsin Chen, Hwai Chyuan Ong, Yu-Ying Lin, Heng-Kuang Sheen, Jo-Shu Chang, Tau Chuan Ling. Effect of wet torrefaction on pyrolysis kinetics and conversion of microalgae carbohydrates, proteins, and lipids. *Energy Conversion and Management*, 2021, vol. 227, 113609. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113609>
34. Flynn J.H. The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates. Corrections for the Doyle approximation. *Journal of Thermal Analysis*, 1983, vol. 27, pp. 95–102. Available at: <https://www.sci-hub.ru/10.1007/bf01907325?ysclid=lowyuk625c222762668> (accessed 2 December 2023).
35. Doyle C.D., Estimating isothermal life from thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*, 1962, vol. 6, pp. 639–642. DOI: [doi/10.1002/app.1962.070062406](https://doi.org/10.1002/app.1962.070062406)
36. Kasyanov V.A. *Econometrica*. Ekaterinburg, GOU VPO UGTU–UPI Publ, 2008. Available at: <https://study.urfu.ru/Aid/Publication/8688/1/Kasyanov.pdf> (accessed 2 December 2023).

Information about the authors

Anna A. Valineeva, Senior Lecturer, National Research University «MPEI», bld. 1, 14, Krasnokazarmennaya street, Moscow, 111250, Russian Federation. valineevaaa@mpei.ru, <https://orcid.org/0009-0002-9660-9795>

Stanislav K. Popov, Dr. Sc., Professor, National Research University «MPEI», bld. 1, 14, Krasnokazarmennaya street, Moscow, 111250, Russian Federation. popovsk@mpei.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2320-7261>

Received: 18.12.2023

Revised: 24.01.2024

Accepted: 10.09.2024