

УДК 66.092-977

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4605

Шифр специальности ВАК: 2.4.6

Энергетический потенциал использования биомассы растительного и животного происхождения применительно к процессу ее термической переработки

А.В. Астафьев¹, К.Т. Ибраева^{1✉}, И.Д. Димитрюк^{1,2}, Е.А. Арбузова¹

¹Тюменский государственный университет, Россия, г. Тюмень

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉k.ibraeva@utmn.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования определяется необходимостью эффективной утилизации отходов биомассы, образующихся в значительном количестве в различных отраслях промышленности. Перспективным способом переработки биомассы является пиролиз, который сопровождается экзотермическими реакциями. *Цель:* оценка возможности покрытия тепловых затрат пиролиза биомассы растительного и животного происхождения за счет тепловыделения в процессе разложения. *Методы.* Теплотехнические характеристики биомассы определены согласно аттестованным методикам. Термический анализ исследуемого сырья проведен на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449 F5 Jupiter с интегрированным анализатором газов QMS 403 Aeolos; количественный выход продуктов пиролиза определен согласно ГОСТ 3168-93, состав образующихся газов установлен с использованием газоанализатора ТЕСТ-1 (БОНЭР, Россия). *Результаты и выводы.* По результатам термического анализа установлено, что пиролиз биомассы растительного (скорлупа кедровых орехов) и животного (навоз крупного рогатого скота) происхождения сопровождается экзотермическими реакциями, связанными с разложением органической части сырья, в температурном интервале 240–700 °С. Величина тепловыделения экзотермических реакций при деструкции скорлупы кедровых орехов составляет 1,39 МДж/кг, аналогичное значение при разложении навоза составляет 0,31 МДж/кг. Данное количество теплоты позволяет полностью покрыть тепловые затраты пиролизической переработки скорлупы кедровых орехов, доля покрытия тепловых затрат пиролиза навоза крупного рогатого скота составляет ~30 %. Дополнительным источником теплоты являются газообразные продукты пиролиза, обладающие энергетическим потенциалом, равным 3,28 и 1,58 МДж тепловой энергии на 1 кг перерабатываемой скорлупы кедровых орехов и навоза крупного рогатого скота соответственно.

Ключевые слова: биомасса, термическая переработка, энергетический потенциал, тепловые эффекты пиролиза, экзотермические реакции

Благодарности: Экспериментальная часть проведена при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-79-01296 (<https://rscf.ru/project/23-79-01296/>), аналитическая часть выполнена на приборной базе, приобретенной в рамках Госзадания (грант № FEWZ-2024-0013).

Для цитирования: Энергетический потенциал использования биомассы растительного и животного происхождения применительно к процессу ее термической переработки / А.В. Астафьев, К.Т. Ибраева, И.Д. Димитрюк, Е.А. Арбузова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 43–57. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4605

UDC 66.092-977

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4605

Energy potential of using plant and animal biomass in relation to its thermal processing

A.V. Astafiev¹, K.T. Ibraeva^{1✉}, I.D. Dimitryuk^{1,2}, E.A. Arbuzova¹

¹University of Tyumen, Tyumen, Russian Federation

²National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉k.ibraeva@utmn.ru

Abstract. Relevance. The need for effective utilization of biomass waste generated in significant quantities. Pyrolysis, accompanied by exothermic reactions, is a promising way of biomass processing. **Aim.** Assessment of the possibility of covering the thermal costs of plant and animal biomass pyrolysis due to heat release during decomposition. **Methods.** Proximate and ultimate analysis of biomass are determined according to certified methods. Thermal analysis of the studied raw materials was carried out on a Netzsch STA 449 F5 Jupiter synchronous thermal analyzer with an integrated gas analyzer QMS 403 Aeolos; quantitative yield of pyrolysis products was determined according to SS 3168-93, gas composition was established using the gas analyzer TEST-1 (БОНЭР, Russia). **Results and conclusions.** According to the results of thermal analysis, it was found that pyrolysis of plant (pine nut shells) and animal (cattle manure) biomass is accompanied by exothermic reactions associated with the organic part decomposition in the temperature range 240–700°C. The value of heat release of exothermic reactions during pine nut shell destruction is 1.39 MJ/kg, a similar value during manure decomposition is 0.31 MJ/kg. This amount of heat allows you to fully cover the thermal costs of pine nut shell pyrolytic processing, the share of covering the thermal costs of manure pyrolysis is ~30%. An additional source of heat is pyrolysis gaseous products with energy potential equal to 3.28 and 1.58 MJ of thermal energy per 1 kg of processed pine nut shells and manure, respectively.

Keywords: biomass, thermal processing, energy potential, pyrolysis thermal effects, exothermic reactions

Acknowledgements: The experimental part was carried out with the support of the Russian Science Foundation (project no. 23-79-01296), the analytical part was performed on an instrument base purchased under the State Assignment (grant no. FEWZ-2024-0013).

For citation: Astafiev A.V., Ibraeva K.T., Dimitryuk I.D., Arbuzova E.A. Energy potential of plant and animal biomass using in relation to its thermal processing. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 43–57. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4605

Введение

Одной из основных проблем энергетики является усиление антропогенного воздействия на климат планеты, в том числе увеличение концентрации парниковых газов в атмосфере, связанное с добычей, транспортировкой и переработкой традиционных ископаемых топлив [1–3]. В связи с этим в последние годы наблюдается развитие четвертого энергоперехода в мировой истории и увеличение доли возобновляемых источников энергии в топливно-энергетическом балансе [4, 5].

Одним из наиболее эффективных подходов к смягчению парникового эффекта является использование для производства тепло- и электроэнергии доступной, местной возобновляемой биомассы. Общеизвестно, что биомасса является CO₂-нейтральным возобновляемым источником энергии, потому что количество углерода, которое она может высвободить при сжигании, эквивалентно количеству, которое она поглощает в процессе фотосинтеза

[6]. К тому же при биологическом разложении органических веществ биомассы происходит выделение в атмосферу токсичных соединений и парниковых газов. Как правило, при естественном разложении биомассы выделяется значительное количество метана, выбросы которого оказывают влияние на глобальное потепление в 21 раз сильнее, чем выбросы углекислого газа [7]. По оценкам экспертов [8] на территории Российской Федерации ежегодно производится до 15 млрд т биомассы, из которых около 10 % может быть задействовано для нужд энергетики. При этом доля полезного использования ее не превышает одной трети, а отсутствие утилизации приводит к образованию более 30 млрд м³ метана.

Помимо экологической составляющей, внедрение технологий по переработке биомассы актуально с точки зрения вопроса энергетической безопасности регионов, не обладающих сырьевой базой. Зачастую места накопления отходов биомассы расположены в непосредственной близости от насе-

ленных пунктов с децентрализованным энерго-снабжением. Соответственно, использование биоресурсов для выработки энергии позволит добиться автономности энергетических систем на местном уровне в связи с отсутствием зависимости от поставок традиционных топлив.

Значительное количество отходов биомассы (например, скорлупы различных орехов) [9, 10] накапливается в ходе деятельности агропромышленного комплекса. Согласно [11] на долю РФ приходится около 80 % запасов Сибирского кедра, благодаря чему производство кедрового ореха составляет 10–12 млн т ежегодно. При этом доля скорлупы от общей массы составляет 50–60 % [12], вследствие чего происходит накопление больших объемов данного вида отходов, при отсутствии утилизации которых происходит разложение в течение нескольких лет [13], сопровождающееся выбросом парниковых газов в атмосферу.

Помимо вторичных ресурсов биомассы растительного происхождения большое количество отходов образуется в секторе животноводства. Согласно статистике [14] расчётная масса ежегодного образования навоза крупного рогатого скота достигает 372 млн т. В связи с тем, что его транспортировка на дальние расстояния является экономически нецелесообразной [15], животноводческие предприятия зачастую вносят навоз в близлежащие пахотные поля. Долгосрочное проведение таких мероприятий пагубно сказывается на почве и выращиваемых культурах в связи с содержанием в отходах жизнедеятельности разнообразных химических веществ, включая тяжелые металлы [16].

Сдерживающим фактором широкого использования биомассы в энергетике «традиционными» методами являются ее свойства, такие как низкая насыпная плотность, высокая влажность, неоднородность состава, высокая шлакующая способность для некоторых видов и др. [17–19]. В связи с этим активно ведется поиск технологий по переработке биомассы с целью увеличения КПД использования заложенной в нее энергии и повышения доли вовлечения в энергетическую отрасль. Кроме того, эффективная утилизация вторичных ресурсов биомассы позволит снизить экологическую нагрузку на окружающую среду и предотвратить загрязнение почв, водного и воздушного бассейнов. Одним из перспективных и широко рассматриваемых в литературе способов переработки биомассы является пиролиз [20–22]. Пиролитическая переработка обладает рядом преимуществ перед другими методами термической конверсии, основным из которых является то, что все получаемые продукты (твердые, жидкие и газообразные) могут быть использованы в энергетике или других отраслях промышленности [23–25].

Важным преимуществом пиролитической переработки биомассы является наличие экзотермических реакций при разложении сырья [26, 27]. Наиболее изученным видом биомассы является древесная – величина тепловыделения при пиролизе древесины, равная 1,2 МДж/кг, получена многими авторами в прошлом веке [28–31] и находит подтверждение в современных исследованиях [6]. Стоит отметить, что значение теплового эффекта варьируется в зависимости от происхождения перерабатываемого сырья, его состава и исходных характеристик, в связи с чем для каждого конкретного вида биомассы требуется проведение исследований. В литературе встречаются работы, посвященные изучению тепловых эффектов пиролиза отдельных видов сырья. Например, исследование [32] направлено на изучение зависимости между влажностью скорлупы фундука и теплотой экзотермических реакций процесса ее пиролиза. В работе [33] получены уравнения, описывающие тепловой эффект разложения стеблей кукурузы и рисовой соломы в зависимости от степени конверсии биомассы.

В связи с этим актуальной задачей является необходимость рассмотрения влияния вида происхождения биомассы на заложенный в нее энергетический потенциал и возможности покрытия затрат процесса пиролиза за счет использования выделяющейся при разложении теплоты, что позволит повысить эффективность технологии.

Методика исследования

Объект исследования

Объектом исследования являются два вида биоресурсов различного происхождения – скорлупа кедрового ореха (СКО), относящаяся к растительной биомассе, и навоз крупного рогатого скота, характеризующийся как биомасса животного происхождения и являющийся продуктом, прошедшим стадию пищеварительной ферментации.

Исследуемое сырье выдержано до воздушно-сухого состояния в лабораторных условиях согласно ГОСТ Р 52911-2013 и проанализировано согласно следующим методикам, утвержденным соответствующими государственными стандартами: зольность – по ГОСТ Р 56881-2016, влажность – по ГОСТ Р 33503-2015, выход летучих веществ – по ГОСТ Р 55660-2013. Теплота сгорания определена на бомбовом калориметре АБК-1 (РЭТ, Россия) согласно ГОСТ 147-2013, элементный состав (C, H, N, S) – на анализаторе Vario Micro Cube (Elementar, Германия).

Рентгеновские методы изучения минеральной части

Содержание макро- и микроэлементов в биомассе определяли при помощи энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-

720-р (Shimadzu, Япония) согласно методике, подробно изложенной в [34]. Структуру различных видов биомассы изучали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа TESCAN Vega 3 SBU (TESCAN, Чехия). Для анализа использовали предварительно высушенные образцы биомассы, которые прикрепляли к двусторонней углеродной ленте и исследовали в двух основных режимах: низковакуумный вторичный детектор Tescan (low vacuum secondary Tescan detector – LVSTD) и электроны обратного рассеяния (back scattered electrons – BSE).

Аналитическое исследование термической переработки

Термический анализ осуществляли с помощью синхронного термоанализатора Netzsch STA 449 F5 Jupiter с интегрированным масс-спектрометром QMS 403 Aeolos. Для анализа использовали образец биомассы, доведенной до воздушно-сухого состояния, массой 5 мг, который равномерно распределяли по дну корундового тигля. Далее систему дегазировали и дважды заполняли аргоном с целью создания инертной атмосферы и исключения влияния окислительных реакций на результаты исследования. Эксперимент проводили следующим образом: образец постепенно нагревали от 30 до 700 °C со скоростью 10 °C/мин в среде аргона со скоростью потока 50 мл/мин. Газообразные продукты деструкции, выделяющиеся из образца, непрерывно транспортировались по трансферной линии, обогреваемой до температуры 235 °C для

предотвращения их конденсации, к квадрупольному масс-спектрометру. Детектирование проводили для следующих масс-спектров: 2 (H_2), 16 (CH_4), 18 (H_2O), 28 (CO) и 44 (CO_2).

Физический эксперимент – термическая переработка

Определение количественного выхода продуктов пиролиза исследуемого сырья осуществляли согласно рекомендациям ГОСТ 3168-93 на изготовленном лабораторном стенде (рис. 1, а). Перед проведением эксперимента сырье измельчали в лабораторной мельнице VLM-25 (Вилитек, Россия) и просеивали на вибрационном ситовом грохоте Analysette 3 SPARTAN (Fritsch, Германия) с целью отделения фракции 0,2–1,0 мм, после чего определяли влажность на анализаторе влажности Элвиз-2С (Элиза, Россия). Навеску массой 20 г из подготовленного сырья загружали в реактор (2), который нагревали до 600 °C со скоростью 10 °C/мин. В процессе нагрева сырье разлагалось с образованием летучих продуктов (паров смолы и пирогенетической воды, пиролизного газа), поступающих в колбу-приемник (6). По окончании эксперимента установку охлаждали до комнатной температуры, после чего полученные продукты взвешивали и составляли материальный баланс пиролиза.

Физический эксперимент по установлению состава образующегося газа проводили на дооснащенном лабораторном стенде (рис. 1, б).

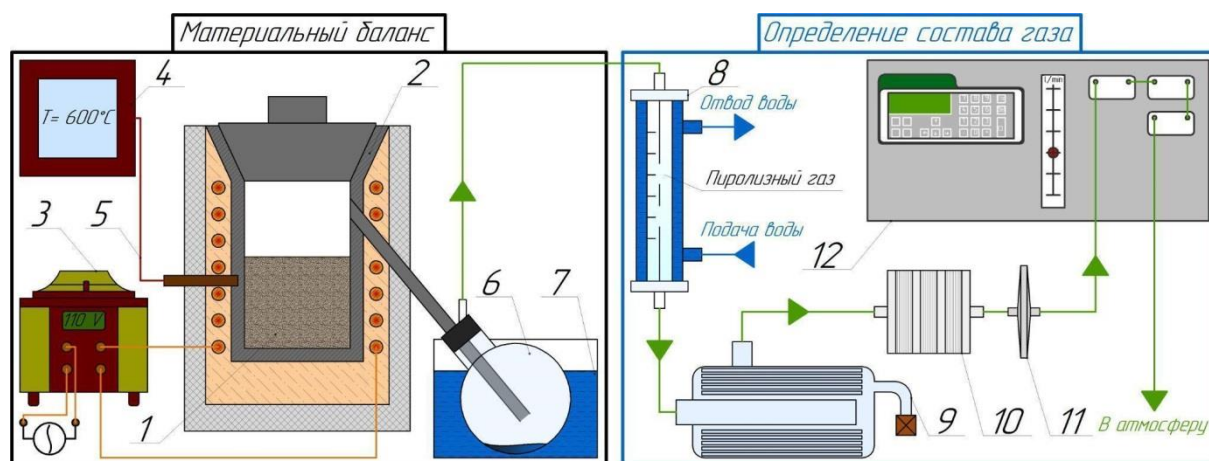


Рис. 1. Лабораторный стенд для определения материального баланса пиролиза и установления состава пиролизного газа: 1 – исследуемое сырье; 2 – реактор; 3 – лабораторный автотрансформатор; 4 – высокоточный многоканальный измеритель температур ТМ 5104 (Элемер, Россия); 5 – термопара ХА; 6 – колба-приемник для летучих продуктов пиролиза; 7 – резервуар с водой для охлаждения; 8 – проточный холодильник; 9 – фильтр со стеклянными трубками; 10 – ватный фильтр; 11 – фильтр из фторопласта; 12 – газоанализатор ТЕСТ-1 (БОНЭР, Россия)

Fig. 1. Laboratory stand for determining the pyrolysis material balance and the gas composition: 1 – raw material; 2 – reactor; 3 – laboratory autotransformer; 4 – high-precision multichannel temperature recorder TM 5104 (Elemer, Russia); 5 – Cr-Al thermocouple; 6 – receiver flask for volatile pyrolysis products; 7 – water tank for cooling; 8 – flow refrigerator; 9 – filter with glass tubes; 10 – cotton filter; 11 – fluoroplastic filter; 12 – gas analyzer TEST-1 (BONER, Russia)

Пиролизный газ проходил через систему охлаждения (8–11), после чего поступал на вход газоанализатора (12), с помощью которого фиксировали концентрации основных компонентов (CH_4 , CO_2 , CO , H_2) в его составе. Теплосодержание газообразных продуктов (в пересчете на 1 кг исследуемого сырья) определяли по формуле:

$$Q = \left(\frac{W_{\text{газа}}}{100} \right) \cdot \left(\frac{C_i Q_i}{100} \right) / \rho_{\text{газа}}, \text{ МДж/кг}, \quad (1)$$

где $W_{\text{газа}}$ – количественный выход газообразных продуктов при пиролизе исследуемого сырья, %; C_i – средняя концентрация горючего компонента (CH_4 , CO , H_2) в составе газообразных продуктов, %; Q_i – теплота сгорания горючего компонента (CH_4 , CO , H_2) в составе газообразных продуктов, МДж/м³; $\rho_{\text{газа}}$ – плотность газообразных продуктов, кг/м³.

Обсуждение результатов

Характеристики исследуемого сырья

По результатам определения теплотехнических характеристик (табл. 1) следует отметить, что для рассматриваемых видов биомассы характерен высокий выход летучих веществ (>75 %) в отличие от твердых ископаемых топлив (5,0–41,5 %) [35]. Это свидетельствует о высокой реакционной способности органического вещества и эффективности переработки биомассы термическими методами.

Таблица 1. Теплотехнические характеристики и элементный состав исследуемого сырья

Table 1. Proximate and ultimate analysis of raw materials

Характеристика/Parameter	СКО Pine nut shell	Навоз Manure
Влажность/Moisture W^a , %	7,2	9,0
Зольность на сухую массу Ash content on dry basis A^d , %	0,7	15,6
Выход летучих веществ Volatile matter yield V^{daf} , %	76,5	75,2
Низшая теплота сгорания Q_i^l , МДж/кг Low calorific value Q_i^l , МДж/кг	18,0	14,9
Элементный состав на сухую массу Elemental composition on dry basis, %		
C^d	52,31	45,05
H^d	5,84	4,98
N^d	0,32	2,27
S^d	следы/traces	0,19
O^d	40,83	31,91

Главной отличительной особенностью между рассматриваемыми видами биомассы является значение зольности: СКО относится к низзолным видам биомассы ($A^d=0,7$ %, что значительно ниже среднего значения из диапазона для растительной биомассы (5,4 %)) [17]). В совокупности с высоким содержанием углерода (52,31 %) и водорода

(5,84 %) это приводит к высокому значению теплоты сгорания, равному 18,0 МДж/кг. Навоз, являющийся биомассой животного происхождения, в отличие от растительной биомассы обладает высокой зольностью (15,6 %), что является средним значением из диапазона для различных типов навоза [36], за счет чего его теплота сгорания ниже, чем у СКО, и составляет 14,9 МДж/кг. В составе СКО практически отсутствует сера, содержание серы в навозе ниже по сравнению с другими видами навоза крупного рогатого скота [37] и составляет 0,19 %.

Помимо состава органической составляющей исследуемого сырья важным фактом при термической переработке является распределение компонентов в минеральной части и структура биомассы. Макроструктура исследуемого сырья представлена на рис. 2, из которого следует отметить, что структура СКО является более однородной по сравнению с навозом, структура которого отличается хаотичным распределением разнородных неорганических частиц [38]. Отмечены различия в составе минеральной части исследуемых образцов (рис. 2): в составе растительной биомассы (СКО) преобладают щелочные металлы, такие как натрий и калий, которые являются одними из ключевых питательных веществ, необходимых для роста растений; в биомассе животного происхождения отмечено наличие щелочноземельных металлов, таких как кальций и магний, а также кремния.

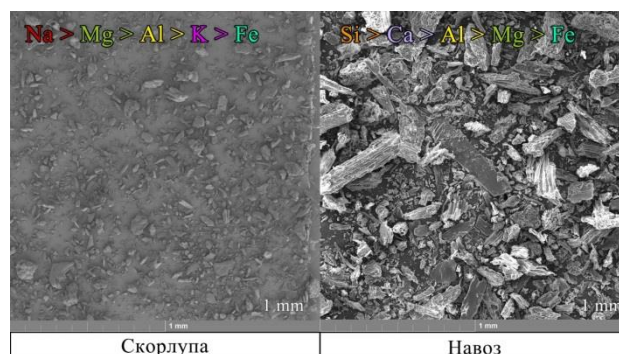


Рис. 2. СЭМ-изображения исследуемого сырья и содержание основных элементов в минеральной части

Fig. 2. SEM images of the studied raw materials and main elements content in the mineral part

Материальный баланс термической переработки

Согласно результатам материального баланса отмечено, что вне зависимости от типа исследуемого сырья преимущественный количественный выход среди продуктов пиролиза характерен для углеродистого остатка и составляет около 40 % (рис. 3). Далее следует пиролизный газ, выделяющийся в значительном количестве (31,6–35,6 %).

Наименьший выход приходится на смолу – при переработке СКО он составляет 8,9 %, навоза – 9,7 %.

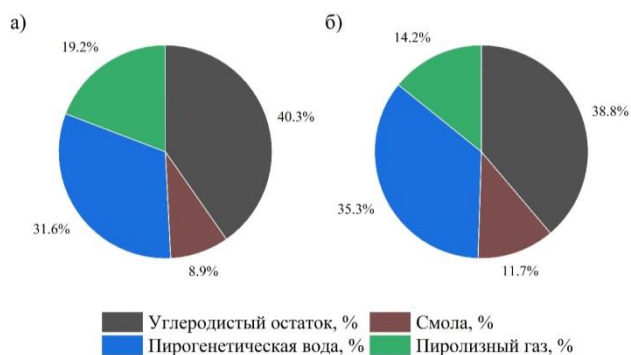


Рис. 3. Материальный баланс пиролиза СКО (а) и навоза (б)

Fig. 3. Material balance of pine nut shell (а) and manure (б) pyrolysis

Термический анализ и масс-спектрометрия исследуемого сырья

Динамика разложения сырья в ходе нагрева и состав летучих продуктов пиролиза зависит как от содержания компонентов в органической части биомассы, так и от их взаимодействия при термическом разложении. Основными компонентами в составе биомассы являются гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин. Согласно исследованиям других авторов [37, 39, 40] гемицеллюлоза является наименее стойким элементом по отношению к нагреву – активная потеря массы происходит до 300 °С. Основная потеря массы при разложении целлюлозы наблюдается при температурах 260–400 °С, а термический распад лигнина протекает равномерно в широком температурном диапазоне 200–540 °С (по некоторым данным [41] – вплоть до 900 °С). Можно отметить некоторые расхождения в содержании полимеров в составе исследуемой биомассы (табл. 2), примечательно схожее соотношение гемицеллюлозы в СКО и навозе и наименьшие концентрации целлюлозы и лигнина в навозе (около 10 %).

Таблица 2. Компонентный состав биомассы на основании литературных данных [42, 43]

Table 2. Component biomass composition based on literature data [42, 43]

Биомасса Biomass	Гемицеллюлоза Hemicellulose	Целлюлоза Cellulose	Лигнин Lignin
	%		
СКО Pine nut shell	25–30	25–30	30–40
Навоз Manure	25	10	10

Отличительной особенностью навоза ввиду природы его происхождения является более сложный состав органической части, которая помимо вышеперечисленных компонентов включает экстрактивные вещества [44]. При этом большинство экстрактивных соединений являются термически нестабильными – максимальная потеря массы происходит при температуре около 200 °С [45]. Кроме того, их содержание в составе биомассы приводит к увеличению выхода пирогенетической воды при пиролизе [46], что подтверждается результатами материального баланса – выход жидких продуктов при переработке навоза на 4 % больше аналогичного значения для СКО (рис. 3).

Согласно результатам термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ-ДСК) исследуемой биомассы (рис. 4, а; 5, а) начало активного разложения сырья приходится на температуру 240 °С, незначительное уменьшение массы до этой температуры связано с испарением внешней влаги. Данный факт подтверждается увеличением интенсивности ионного тока на масс-спектрах, соответствующих молекулярной массе воды (рис. 4, б; 5, б), и эндотермическими «минимумами» на ДСК-кривых в температурном интервале 30–120 °С (рис. 4, а; 5, а). Последующая потеря массы в температурном интервале 120–240 °С связана с начальной стадией разложения наименее стойких к термическому нагреву компонентов в составе биомассы – например, согласно [47], деструкция ксилана начинается при температуре 150 °С.

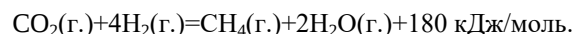
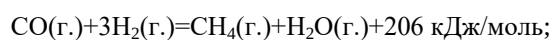
При нагреве свыше 240 °С протекает активная стадия пиролиза биомассы, сопровождающаяся образованием основного количества летучих продуктов и заканчивающаяся при температуре 500 °С, после чего происходит незначительная потеря массы до окончания нагрева (700 °С). При этом разложение сырья сопровождается экзотермическими реакциями, что подтверждается «максимумами» на ДСК-кривых. При разложении СКО реакции с выделением теплоты протекают в температурных интервалах 240–375 и 450–700 °С (рис. 4, а), для пиролиза навоза аналогичные значения составляют 240–360 и 560–670 °С (рис. 5, а).

Стоит отметить, что первый экзотермический «максимум» сопровождается активным разложением сырья – скорость потери массы составляет 0,34 и 0,26 % на 1 градус конверсии СКО и навоза соответственно. Данный факт указывает на разложение ксилана, целлюлозы и гемицеллюлозы в составе биомассы с образованием большого количества летучих продуктов, а также на первую стадию разложения лигнина [48]. При этом термическая деструкция данных компонентов протекает с выделением теплоты. Например, образование левоглюкозана, являющегося основным компонентом пиро-

лизной смолы, из целлюлозы сопровождается значительным экзотермическим эффектом в интервале температур 320–350 °С [48]. В общей сложности температурный интервал протекания экзотермических реакций разложения целлюлозы приходится на значения 270–450 °С [49, 50]. Основная потеря массы при деструкции ксилана происходит экзотермически при температурах от 220 до 315 °С [51], а пик реакций разложения лигнина с выделением теплоты приходится на 365 °С [41, 52].

Согласно результатам масс-спектрометрии (рис. 4, в–г; 5, в–г) экзотермические реакции до 400 °С сопровождаются выделением CO₂, CO, CH₄, H₂O и незначительного количества H₂. В температурном интервале 200–400 °С происходит образование пирогенетической воды, связанное с разложением органической части сырья (рис. 4, б; 5, б). Образование углекислого газа происходит в ходе крекинга и риформинга функциональных групп

C=O и COOH при разложении гемицеллюлозы, а CO – в ходе крекинга эфирных (C–O–C) и карбонильных групп (C=O) при деструкции целлюлозы [40, 41], также значительное количество CO₂ образуется при разложении ксилана [51]. Выделение H₂ и CH₄ происходит в ходе термического преобразования лигнина [41]. При этом реакции метанирования оксидов углерода протекают со значительным выделением теплоты [53]:



Факт протекания данных реакций подтверждается тем, что на полученных массспектрах летучих продуктов пиролиза исследуемой биомассы максимальное выделение метана и воды происходит при температуре ~350 °С, соответствующей первому экзотермическому «максимуму» (рис. 4, 5).

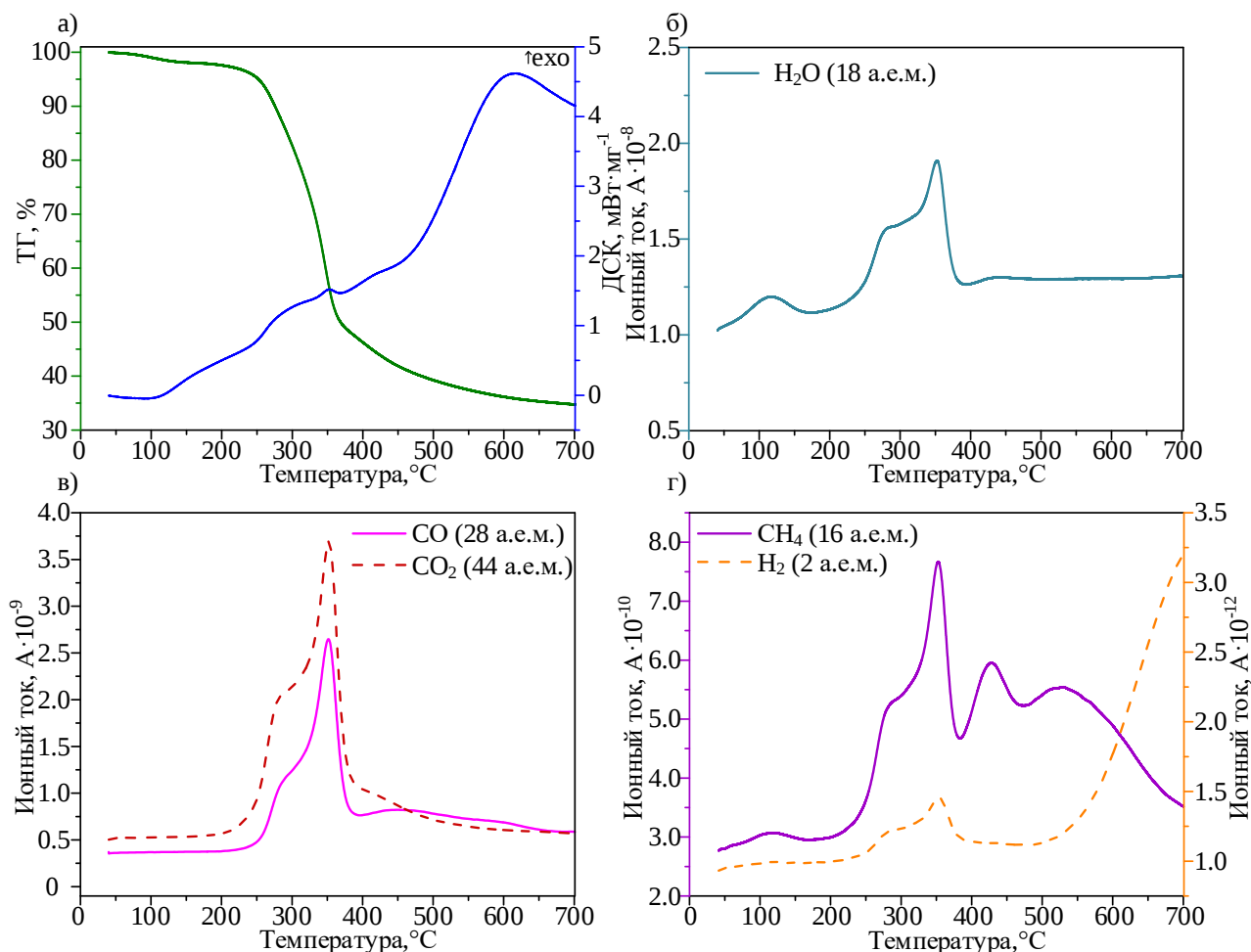


Рис. 4. Кривые ТГ, ДСК и масс-спектрометрии при исследовании СКО: а) кривые термического анализа (ТГ и ДСК); б) данные масс-спектрометрии (18 а.е.м.); в) данные масс-спектрометрии (28 и 44 а.е.м.); г) данные масс-спектрометрии (2 и 16 а.е.м.)

Fig. 4. TG, DSC and mass spectrometry curves at study of pine nut shells: а) curves of thermal analysis (TG and DSC); б) mass spectrometry data (18 amu); в) mass spectrometry data (28 and 44 amu); г) mass spectrometry data (2 and 16 amu)

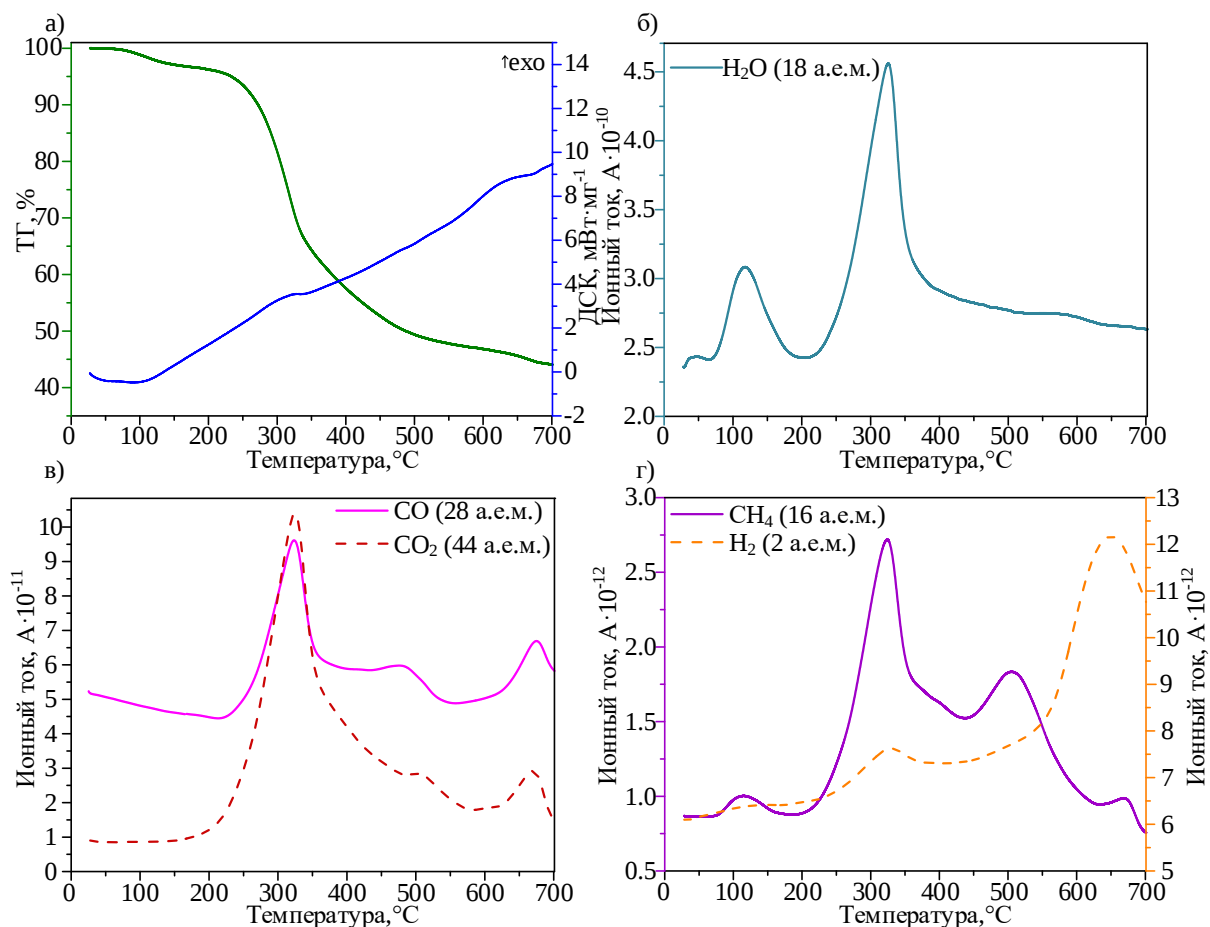


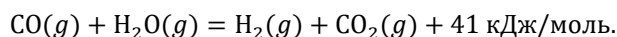
Рис. 5. Кривые ТГ, ДСК и масс-спектрометрии при исследовании навоза: а) кривые термического анализа (ТГ и ДСК); б) данные масс-спектрометрии (18 а.е.м.); в) данные масс-спектрометрии (28 и 44 а.е.м.); г) данные масс-спектрометрии (2 и 16 а.е.м.)

Fig. 5. TG, DSC and mass spectrometry curves at study of manure: а) curves of thermal analysis (TG and DSC); б) mass spectrometry data (18 amu); в) mass spectrometry data (28 and 44 amu); г) mass spectrometry data (2 and 16 amu)

В температурном интервале второго экзотермического «максимума» (450–500 °С при переработке СКО, 560–670 °С – навоза) практически не образуется летучих продуктов пиролиза – скорость потери массы ниже в 10–12 раз по сравнению с первым экзотермическим «максимумом» и составляет 0,03 % на 1 градус конверсии вне зависимости от типа сырья. Незначительное уменьшение массы связано с разложением лигнина, деструкция которого, как было отмечено ранее, протекает до 900 °С [41].

Выделение теплоты при этих температурах может быть обусловлено реакциями перестройки структуры углеродистого остатка и вторичными реакциями взаимодействия между продуктами пиролиза [33, 41]. Например, образование углеродистого остатка при деструкции лигнина происходит за счет разрыва относительно слабых связей с последующим образованием более стойких структур [54]. Также стоит отметить, что, согласно полученным масс-спектрам, нагрев сырья свыше 550 °С

сопровождается увеличением количества водорода в газообразных продуктах пиролиза (рис. 4, г; 5, г). При этом экзотермический тепловой эффект, предположительно, связан с протеканием реакции взаимодействия окиси углерода с пирогенетической водой [54]:



Данный факт подтверждается тем, что на масс-спектрах, соответствующих молекулярной массе H₂O, не наблюдается «максимумов» при температурах свыше 400 °С (рис. 4, б; 5, б).

Отличительной чертой разложения биомассы животного происхождения является тот факт, что на масс-спектрах, соответствующих CO и CO₂, помимо основного «пика» зарегистрированы два менее интенсивных «максимума» при температурах 500 и 650 °С (рис. 5, в). Это может быть обусловлено тем, что экстрактивные вещества в составе навоза увеличивают активность органических компонентов и способствуют выделению окиси и двуокси-

си углерода при разложении структурных соединений [55]. Кроме того, согласно [41], при температурах выше 600 °С с выделением СО происходит термический крекинг пиролизной смолы, а образование CO_2 может быть связано с протеканием вторичных реакций взаимодействия углеродистого остатка с летучими продуктами [56].

Тепловой эффект пиролиза и оценка автотермичности процесса

Использование теплоты экзотермических реакций, выделяющейся в ходе разложения сырья, для покрытия тепловых затрат пиролиза позволит добиться снижения количества внешней подведенной энергии для проведения процесса, что положительно скажется на стоимости продукции и, следовательно, ее конкурентоспособности. Для пиролизической переработки требуется подвод тепловой энергии в количестве, необходимом для испарения влаги, содержащейся в сырье, его нагрева до температуры начала активного разложения с последующим термическим преобразованием в конечные продукты. Количество потенциально необходимой энергии рассчитано согласно методике, представленной в [57], и составило 1,29 и 1,17 МДж для пиролиза 1 кг СКО и навоза соответственно (при температуре пиролиза, равной 700 °С). Следует отметить, что для термической переработки отходов животноводства требуется меньшее количество теплоты, чем для пиролиза растительной биомассы (СКО), что связано с высокой зольностью навоза (табл. 1) и, как следствие, меньшим значением теплоемкости [58].

Согласно результатам ТГ-ДСК анализа СКО (рис. 4, а) рассчитана величина тепловыделения экзотермических реакций разложения (1,39 МДж/кг), протекающих до температуры 700 °С. Аналогичное значение, полученное на основании результатов ТГ-ДСК анализа навоза (рис. 5, а), составило 0,31 МДж/кг. При этом при оценке отклонений на ДСК-кривых выявлено, что величина тепловыделения, соответствующего второму экзотермическому «максимуму», больше аналогичного значения для первого «пика». Это свидетельствует о большем вкладе реакций, протекающих в ходе термического преобразования лигнина, в суммарный тепловой эффект пиролиза. Данный факт подтверждается литературными данными – исследователями в статье [33] получено, что тепловой эффект вторичных реакций разложения лигноцеллюлозной биомассы (древесины и соломы) практически в 10 раз больше аналогичного значения для «чистой» целлюлозы, основное разложение которой происходит до 400 °С.

Сравнение тепловых затрат пиролиза с величиной тепловыделения экзотермических реакций разложения биомассы позволяет сделать вывод о том, что при конечной температуре процесса, равной

700 °С, возможно осуществление пиролиза СКО за счет собственного тепловыделения. При термической переработке навоза доля покрытия тепловых затрат процесса за счет теплоты экзотермических реакций составляет ~30 %. Для покрытия остальной части тепловых затрат процесса может быть использована потенциальная теплота, заложенная в выделяющиеся газообразные продукты пиролиза.

При этом дополнительная эффективность пиролиза СКО обеспечивается тем, что целевой продукт – углеродистый остаток – является перспективным материалом для использования в качестве мелиоранта или сорбента. В случае с переработкой навоза, обладающего IV классом опасности [59, 60], решается проблема необходимости его утилизации, сопровождающейся также получением твердого продукта, полезного для различных отраслей промышленности [58].

Количественное распределение компонентов в составе пиролизного газа

Согласно результатам масс-спектрометрии газообразных продуктов пиролиза исследуемых ресурсов биомассы выявлено наличие в их составе основных горючих компонентов (CH_4 , H_2 , СО), а также балластного негорючего компонента CO_2 . Для определения количественных концентраций компонентов проведены физические эксперименты, температурный диапазон которых выбран до 600 °С, так как согласно проведенным аналитическим исследованиям (рис. 4, а; 5, а) при нагреве выше этой температуры практически не происходит выделения летучих продуктов. По результатам проведенных экспериментов определен средний состав пиролизного газа в рассматриваемом температурном интервале (рис. 6).

В составе пиролизного газа СКО отмечена более высокая концентрация горючих компонентов по сравнению с пиролизным газом навоза – суммарная доля CH_4 , СО и H_2 составляет 65 и 53 % соответственно. В совокупности с тем, что количество образующихся газообразных продуктов при пиролизе СКО в 1,4 раза больше аналогичного значения для навоза (рис. 3), это приводит к тому, что теплота, заложенная в газообразные продукты переработки СКО, в 2,1 раз выше (рис. 6, в).

Кроме того, находит место корреляция между концентрацией метана в составе газа и величиной тепловыделения при разложении сырья. Концентрация метана в составе газообразных продуктов пиролиза СКО в 1,5 раза превышает аналогичное значение для переработки навоза (рис. 6, а; 6, б). При этом, согласно полученным результатам ТГ-ДСК анализа (рис. 4, а; 5, а), величина тепловыделения при разложении СКО значительно выше по сравнению с теплотой экзотермических реакций деструкции навоза.

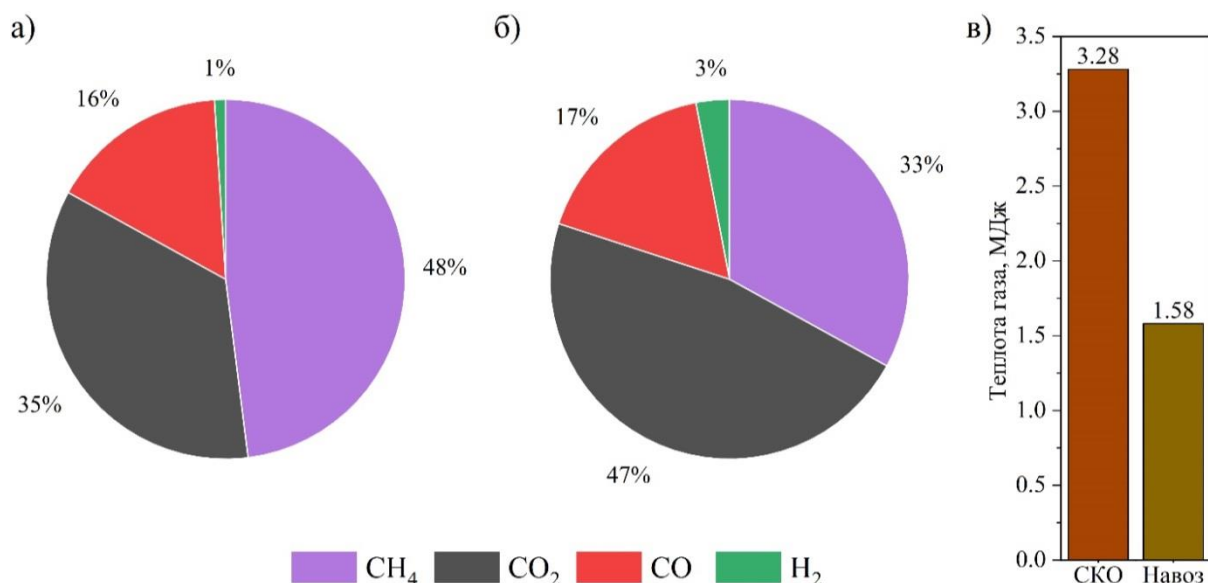


Рис. 6. Состав пиролизного газа СКО (а) и навоза (б); теплота сгорания газообразных продуктов, выделяющихся при переработке 1 кг исследуемого сырья (в)

Fig. 6. Pyrolysis gas composition of pine nut shells (а) and manure (б); heat of gaseous products combustion released during the raw materials (1 kg) processing (в)

На основании данных по компонентному составу газа по формуле (1) рассчитано его теплосодержание относительно 1 кг перерабатываемого сырья (рис. 6, в), которое составило 3,28 и 1,58 МДж для СКО и навоза соответственно. Для наглядного представления результатов обобщены данные по тепловым затратам процесса пиролиза биомассы различного происхождения, величине тепловых эффектов экзотермических реакций ее разложения, а также теплосодержанию образующихся газообразных продуктов (рис. 7). Общее количество теплоты от теплового эффекта и теплосодержания газа позволит полностью покрыть затраты энергии на переработку навоза. В случае с СКО, так как величина теплового эффекта разложения сырья выше тепловых затрат, пиролизный газ может быть реализован для получения электроэнергии, отопления, питания технологического оборудования на производстве или для близлежащих потребителей, что дополнительно увеличит эффективность технологии.

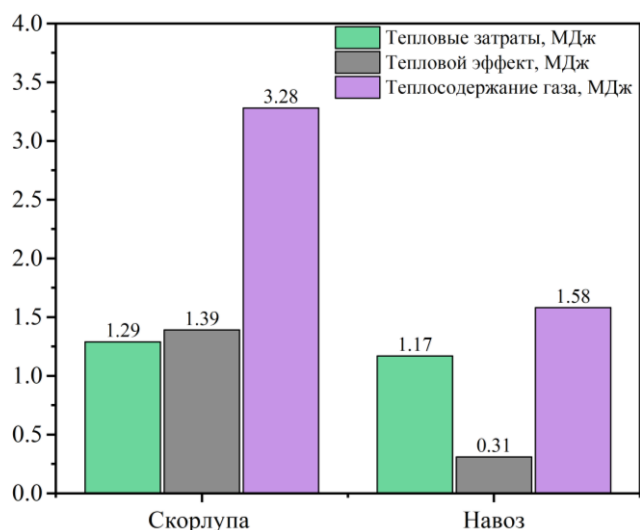


Рис. 7. Распределение теплоты в процессе пиролиза исследуемой биомассы

Fig. 7. Heat distribution of the biomass pyrolysis

Закключение

По результатам работы установлено, что пиролиз биомассы растительного (скорлупа кедровых орехов) и животного (навоз крупного рогатого скота) происхождения сопровождается протеканием экзотермических реакций, связанных с разложением органической части сырья. При термической переработке скорлупы кедровых орехов реакции с выделением теплоты протекают в температурных интервалах 240–375 и 450–700 °С, для пиролиза навоза аналогичные значения составляют 240–360 и 560–670 °С.

Относительно биомассы растительного происхождения выявлено, что тепловые эффекты, протекающие в процессе деструкции скорлупы кедровых орехов, позволяют покрыть тепловые затраты, необходимые для реализации пиролиза. Кроме того, согласно компонентному составу газа его теплосодержание относительно 1 кг перерабатываемой скорлупы составляет 3,28 МДж. Пиролизный газ может быть реализован для получения электроэнергии, отопления, питания технологического оборудования на производстве или для близлежащих потребителей, что дополнительно увеличит эффективность технологии.

В случае с биомассой животного происхождения (навозом) энергоэффективность технологии обеспечивается двумя путями: в значительной степени использованием тепла пиролизных газов (1,58 МДж), а также частично (~30 %) за счет тепла экзотермических реакций деструкции биомассы.

Таким образом, показана возможность покрытия тепловых затрат пиролиза биомассы растительного и животного происхождения за счет тепловыделения в процессе разложения и теплосодержания газообразных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. World energy balances and statistics (International Energy Agency) URL: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser/?country=WORLD&fuel=CO2%20emissions&indicator=CO2BySector> (дата обращения 15.02.2024).
2. Climate change 2014: synthesis report / Eds. R.K. Pachauri, L.A. Meyer. – Geneva, 2014. – 151 p. URL: <https://epic.awi.de/id/eprint/37530/> (дата обращения 15.02.2024).
3. Грачев В.А., Плямина О.В. Экологические характеристики разных способов производства электроэнергии // Атомная энергия. – 2017. – Т. 123. – № 3. – С. 160–164.
4. Митрова Т. Энергопереход и риски для России // Нефтегазовая магистраль. – 2021. – № 6. – С. 28–34.
5. Еремин В.В. Четвертый энергетический переход – барьеры и пути преодоления // Экономика. Налоги. Право. – 2023. – Т. 16. – № 3. – С. 35–45. DOI: 10.26794/1999-849X-2023-16-3-35-45.
6. Зайченко В.М., Сычев Г.А., Шевченко А.Л. Тепловые эффекты при торрефикации растительной биомассы. Эксперимент и математическое моделирование // Теплоэнергетика. – 2023. – № 5. – С. 31–39. DOI: 10.56304/S0040363623050089.
7. Жизнин С.З., Тимохов В.М. Влияние энергетики на устойчивое развитие // Мировая экономика и международные отношения. – 2017. – Т. 61. – № 11. – С. 34–42. DOI: 10.20542/0131-2227-2017-61-11-34-42.
8. Биоэнергетика в Российской Федерации. Дорожная карта на 2019–2030 годы. Подготовлена ТП «Биоэнергетика» в соответствии со Стратегической Программой Исследований. – М., 2019. – 29 с.
9. Stand L.M., Ochoa G.V., Forero J.D. Energy and exergy assessment of a combined supercritical Brayton cycle-orc hybrid system using solar radiation and coconut shell biomass as energy source // Renewable Energy. – 2021. – Vol. 175. – P. 119–142. DOI: 10.1016/j.renene.2021.04.118.
10. Ugwu E.I., Agunwamba J.C. A review on the applicability of activated carbon derived from plant biomass in adsorption of chromium, copper, and zinc from industrial wastewater // Environmental monitoring and assessment. – 2020. – Vol. 192. – № 4. – P. 240. DOI: 10.1007/s10661-020-8162-0.
11. Забродина С.В., Гончаров Д.А., Ефремов А.А. Научные подходы к комплексной переработке недревесной продукции сосны сибирской (кедра) // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2006. – № 10. – С. 318–327.
12. Цапалова И.Э., Губина М.Д., Позняковский В.М. Экспертиза дикорастущих плодов, ягод и травянистых растений. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 2000. – 178 с.
13. How long it takes for 60+ common items to decompose? URL: <https://www.conserve-energy-future.com/how-long-does-it-take-to-decompose.php> (дата обращения 15.02.2024).
14. Сырчина Н.В., Пилип Л.В., Ашихмина Т.Я. Химическая деградация земель под воздействием отходов животноводства // Теоретическая и прикладная экология. – 2022. – № 3. – С. 219–225. DOI: 10.25750/1995-4301-2022-3-219-225.
15. Järvan M., Vettik R., Tamm K. The importance and profitability of farmyard manure application to an organically managed crop rotation // Zemdirbyste-Agriculture. – 2017. – Vol. 104. – № 4. – P. 321–328. DOI: 10.13080/z-a.2017.104.041.
16. Kumar R.R., Park B.J., Cho J.Y. Application and environmental risks of livestock manure // Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry. – 2013. – Vol. 56. – P. 497–503. DOI: 10.1007/s13765-013-3184-8.
17. An overview of the chemical composition of biomass / S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva // Fuel. – 2010. – Vol. 89. – P. 913–933. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.10.022.
18. Performance of a pellet boiler fired with agricultural fuels / L. Carvalho, E. Wopienka, C. Pointner, J. Lundgren, V.K. Verma, W. Haslinger, C. Schmidl // Applied energy. – 2013. – Vol. 104. – P. 286–296. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.10.058.
19. Чернецкий М.Ю., Дектерев А.А., Бурдуков А.П. Расчетное исследование факельного горения мелкодисперсного лигноцеллюлозного сырья // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2013. – Т. 6. – № 6. – С. 625–636.
20. An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies / M.N. Uddin, K. Techato, J. Taweekun, M.M. Rahman, M.G. Rasul, T.M.I. Mahlia, S.M. Ashrafur // Energies. – 2018. – Vol. 11. – № 11. – P. 1–24. DOI: 10.3390/en11113115.
21. Historical developments of pyrolysis reactors: a review / J.A. Garcia-Nunez, M.R. Pelaez-Samaniego, M.E. Garcia-Perez, I. Fonts, J. Abrego, R.J.M. Westerhof, M. Garcia-Perez // Energy & fuels. – 2017. – Vol. 31. – № 6. – P. 5751–5775. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00641.
22. Biomass pyrolysis: past, present, and future / T.Y. Fahmy, Y. Fahmy, F. Mobarak, M. El-Sakhawy, R.E. Abou-Zeid // Environment, Development and Sustainability. – 2020. – Vol. 22. – P. 17–32. DOI: 10.1007/s10668-018-0200-5.
23. Исламова С.И. Методы термической переработки и утилизации древесных отходов // Труды Академэнерго. – 2015. – № 2. – С. 88–97.
24. Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review // Energy & Fuels. – 2006. – Vol. 20. – № 3. – P. 848–889. DOI: 10.1021/ef0502397
25. Kan T., Strezov V., Evans T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2016. – Vol. 57. – P. 1126–1140. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.185.
26. Di Blasi C., Galgano A., Branca C. Exothermic events of nut shell and fruit stone pyrolysis // Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – Vol. 7. – № 9. – P. 9035–9049. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b01474.
27. Branca C., Galgano A., Di Blasi C. Multi-scale analysis of the exothermic behavior of agricultural biomass pyrolysis // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2023. – Vol. 173. – P. 1–11. DOI: 10.1016/j.jaap.2023.106040.

28. Roberts A.F. The heat of reaction during pyrolysis of wood // *Combustion and Flame*. – 1971. – Vol. 17. – P. 79–86. DOI: 10.1016/S0010-2180(71)80141-4.
29. Выродов В.А., Кислицын А.Н., Глухарева М.И. Технология лесохимических производств. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 352 с.
30. Левин Э.Д. Теоретические основы производства древесного угля. – М.: Лесная промышленность, 1980. – 151 с.
31. Справочник лесохимика. 2-е изд., перераб. и доп. / С.В. Чудинов, А.Н. Трофимов, А.Г. Узлов, А.Н. Кислицын, Ю.М. Гольдшмит, М.И. Глухарева. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 271 с.
32. Analysis of the interactions between moisture evaporation and exothermic pyrolysis of hazelnut shells / C. di Blasi, A. Galgano, C. Branca, M. Clemente // *Energy & Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – № 10. – P. 7878–7886. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00856.
33. Investigation of heat of biomass pyrolysis and secondary reactions by simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry / Q. Chen, R. Yang, B. Zhao, Y. Li, S. Wang, H. Wu, Y. Zhuo, C. Chen // *Fuel*. – 2014. – Vol. 134. – P. 467–476. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.05.092.
34. Flour-milling waste as a potential energy source. The study of the mineral part / K. Ibraeva, R. Tabakaev, N. Yazykov, M. Rudmin, Y. Dubinin, A. Zavorin // *Fuel*. – 2021. – Vol. 285. DOI: 10.1016/J.FUEL.2020.119240
35. Абрютин А.А. и др. Тепловой расчет котлов (нормативный метод). 3-е изд., перераб. и доп. – СПб: Изд-во НПО ЦКТИ, 1998. – 258 с.
36. Valorization of animal manure via pyrolysis for bioenergy: a review / G. Su, H.C. Ong, N.W.M. Zulkifli, S. Ibrahim, W.H. Chen, C.T. Chong, Y.S. Ok // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – Vol. 343. – P. 130965. DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2022.130965
37. De Wild P., Reith H., Heeres E. Biomass pyrolysis for chemicals // *Biofuels*. – 2011. – Vol. 2. – P. 185–208. DOI: 10.4155/bfs.10.88
38. Microwave pyrolysis of cattle manure: initiation mechanism and product characteristics / R. Tabakaev, I. Kalinich, A. Mostovshchikov, I. Dimitryuk, A. Asilbekov, K. Ibraeva, S. Preis // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2023. – Vol. 112. – P. 1–12. DOI: 10.1007/s13399-023-04686-9.
39. Энерготехнологическое использование биомассы / И.И. Лиштван, В.М. Дударчик, В.М. Крайко, Е.В. Ануфриева, Е.А. Смолячкова // *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук*. – 2017. – № 4. – С. 91–101.
40. Quan C., Gao N., Song Q. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2016. – Vol. 121. – P. 84–92. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.07.005.
41. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis / H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng // *Fuel*. – 2007. – Vol. 86. – P. 1781–1788. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
42. Dhyani V., Bhaskar T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass // *Renewable energy*. – 2018. – Vol. 129. – P. 695–716. DOI: 10.1016/j.renene.2017.04.035
43. Xu Y., Chen B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis // *Bioresource technology*. – 2013. – Vol. 146. – P. 485–493. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.07.086
44. Tu D., Dong H., Shang B. Pyrolysis behavior of selected manures using TG-FTIR techniques // *Livestock Environment VIII*. – Iguassu Falls, Brazil, 31 August – 4 September 2008. – USA: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2009. – P. 30. DOI: 10.13031/2013.25501
45. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review / S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2017. – Vol. 62. – P. 33–86. DOI: 10.1016/j.pecs.2017.05.004.
46. Pyrolysis of extractive rich agroindustrial residues / M. Melzer, J. Blin, A. Bensakhria, J. Valette, F. Broust // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2013. – Vol. 104. – P. 448–460. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.05.027.
47. Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А. Комплексная химическая переработка древесины. – СПб: ВШТЭ СПбГУПТД, 2016. – 74 с.
48. Thermogravimetric analysis – Fourier transform infrared analysis of palm oil waste pyrolysis / H.P. Yang, R. Yan, T. Chin, D.T. Liang, H.P. Chen, C.G. Zheng // *Energy & fuels*. – 2004. – Vol. 18. – № 6. – P. 1814–1821. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.07.005.
49. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. – СПб: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
50. Шевченко А.Л., Зайченко В.М., Сычев Г.А. Получение биоугля с использованием экзотермической реакции // *Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность* – 2019: Сборник статей по материалам научно-практической конференции с международным участием – Севастополь: СевГУ, 2019. – С. 1779–1783.
51. Mechanism of xylan pyrolysis by Py-GC/MS / S.R. Wang, T. Liang, B. Ru, X.J. Guo // *Chemical research in Chinese universities*. – 2013. – Vol. 29. – P. 782–787. DOI: 10.1007/s40242-013-2447-6.
52. Химия древесины / под ред. Б.Л. Браунинга. – М.: Лесная промышленность, 1967. – 415 с.
53. Practical estimation of reaction heat during the pyrolysis of cedar wood / S. Hosokai, K. Matsuoka, K. Kuramoto, Y. Suzuki // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – Vol. 154. – P. 156–162. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.08.027.
54. Demirbaş A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass // *Energy conversion and management*. – 2000. – Vol. 41. – № 6. – P. 633–646. DOI: 10.1016/S0196-8904(99)00130-2.
55. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis / X.J. Guo, S.R. Wang, K.G. Wang, L.I.U. Qian, Z.Y. Luo // *Journal of fuel chemistry and technology*. – 2010. – Vol. 38. – № 1. – P. 42–46. DOI: 10.1016/S1872-5813(10)60019-9.
56. Influence of secondary reactions on the heat of pyrolysis of biomass / C. Gomez, E. Velo, F. Barontini, V. Cozzani // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2009. – Vol. 48. – № 23. – P. 10222–10233. DOI: 10.1021/ie9007985.
57. Астафьев А.В. Обоснование условий реализации автотермического пиролиза органической биомассы применительно к теплотехнологическому оборудованию: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2021. – 179 с.
58. Comparative analysis of conventional and microwave pyrolysis of raw materials with different degree of metamorphism / K. Ibraeva, A. Astafiev, I. Dimitryuk, R. Tabakaev, I. Kalinich, I. Shanenkov // *Energy conversion and management*. – 2024. – Vol. 301. – P. 118067. DOI: 10.1016/j.enconman.2024.118067.

59. ЗАКОН Ф. Федеральный закон от 24.06.1998 N 89-ФЗ (ред. от 28.07.2012) «Об отходах производства и потребления» (с изм. и доп., вступающими в силу с 23.09.2012). URL: <https://docs.cntd.ru/document/901711591> (дата обращения 15.02.2024).
60. Приказ Росприроднадзора от 22.05.2017 № 242 (ред. от 18.01.2024) «Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов». URL: <https://docs.cntd.ru/document/542600531> (дата обращения 15.02.2024).

Информация об авторах

Александр Владимирович Астафьев, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Тюменского государственного университета, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6. a.v.astafev@utmn.ru; <http://orcid.org/0000-0002-5490-4043>

Канипа Талгатовна Ибраева, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Тюменского государственного университета, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6. k.ibraeva@utmn.ru; <http://orcid.org/0000-0002-5274-8294>

Игорь Дмитриевич Димитрюк, инженер-исследователь лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Тюменского государственного университета, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6; аспирант научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. i.d.dimitryuk@utmn.ru; <http://orcid.org/0000-0002-4820-7874>

Екатерина Александровна Арбузова, лаборант-исследователь Центра изотопной биогеохимии (лаборатория), Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6. e.a.arbuzova@utmn.ru; <http://orcid.org/0009-0004-6077-7839>

Поступила в редакцию: 04.03.2024

Поступила после рецензирования: 26.04.2024

Принята к публикации: 16.05.2024

REFERENCES

1. *World energy balances and statistics (International Energy Agency)*. Available at: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser/?country=WORLD&fuel=CO2%20emissions&indicator=CO2BySector> (accessed 15 February 2024).
2. *Climate change 2014: synthesis report*. Eds. R.K. Pachauri, L.A. Meyer. Geneva, 2014. 151 p. Available at: <https://epic.awi.de/id/eprint/37530/> (accessed 15 February 2024).
3. Grachev V.A., Plyamina O.V. Environmental characteristics of different methods of generating electricity. *Atomic Energy*, 2017, vol. 123, no. 3, pp. 160–164. (In Russ.)
4. Mitrova T. Energy transition and risks for Russia. *Oil and gas pipeline*, 2021, no. 6, pp. 28–34. (In Russ.)
5. Eremin V.V. The fourth energy transition – barriers and ways to overcome. *Economy. Taxes. Right*, 2023, vol. 16, no. 3, pp. 35–45. (In Russ.) DOI: 10.26794/1999-849X-2023-16-3-35-45.
6. Zaichenko V.M., Sychev G.A., Shevchenko A.L. Thermal effects during torrefaction of plant biomass. Experiment and mathematical modeling. *Thermal power engineering*, 2023, no. 5, pp. 31–39. (In Russ.) DOI: 10.56304/S0040363623050089.
7. Zhiznin S.Z., Timokhov V.M. The impact of energy on sustainable development. *World economy and international relations*, 2017, vol. 61, no. 11, pp. 34–42. (In Russ.) DOI: 10.20542/0131-2227-2017-61-11-34-42.
8. *Bioenergy in the Russian Federation. The roadmap for 2019–2030*. Moscow, TP Bioenergetics in accordance with the Strategic Research Program, 2019. 29 p. (In Russ.)
9. Stand L.M., Ochoa G.V., Forero J.D. Energy and exergy assessment of a combined supercritical Brayton cycle-orc hybrid system using solar radiation and coconut shell biomass as energy source. *Renewable Energy*, 2021, vol. 175, pp. 119–142. DOI: 10.1016/j.renene.2021.04.118.
10. Ugwu E.I., Agunwamba J.C. A review on the applicability of activated carbon derived from plant biomass in adsorption of chromium, copper, and zinc from industrial wastewater. *Environmental monitoring and assessment*, 2020, vol. 192, no. 4, pp. 240. DOI: 10.1007/s10661-020-8162-0.
11. Zabrodina S.V., Goncharov D.A., Efremov A.A. Scientific approaches to the complex processing of non-wood products of Siberian pine (cedar). *Bulletin of the Krasnoyarsk State Agrarian University*, 2006, no. 10, pp. 318–327. (In Russ.)
12. Tsapalova I.E., Gubina M.D., Poznyakovskiy V.M. *Examination of wild fruits, berries and herbaceous plants*. Novosibirsk, Novosibirsk University Publ. House, 2000. 178 p. (In Russ.)
13. *How long it takes for 60+ common items to decompose?* Available at: <https://www.conserve-energy-future.com/how-long-does-it-take-to-decompose.php> (accessed 15 February 2024).
14. Syrcina N.V., Pilip L.V., Ashikhmina T.Ya. Chemical degradation of land under the influence of livestock waste. *Theoretical and applied ecology*, 2022, no. 3, pp. 219–225. (In Russ.) DOI: 10.25750/1995-4301-2022-3-219-225.
15. Järvan M., Vettik R., Tamm K. The importance and profitability of farmyard manure application to an organically managed crop rotation. *Zemdirbyste-Agriculture*, 2017, vol. 104, no. 4, pp. 321–328. DOI: 10.13080/z-a.2017.104.041.

16. Kumar R.R., Park B.J., Cho J.Y. Application and environmental risks of livestock manure. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 2013, vol. 56, pp. 497–503. DOI: 10.1007/s13765-013-3184-8.
17. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 2010, vol. 89, pp. 913–933. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.10.022.
18. Carvalho L., Wopienka E., Pointner C., Lundgren J., Verma V.K., Haslinger W., Schmidl C. Performance of a pellet boiler fired with agricultural fuels. *Applied energy*, 2013, vol. 104, pp. 286–296. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.10.058.
19. Chernetsky M.Yu., Dekterev A.A., Burdukov A.P. Computational study of flare combustion of finely dispersed lignocellulosic raw materials. *Journal of the Siberian Federal University. Series: Equipment and technology*, 2013, vol. 6, no. 6, pp. 625–636. (In Russ.)
20. Uddin M.N., Techato K., Taweekun J., Rahman M.M., Rasul M.G., Mahlia T.M.I., Ashrafur S.M. An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies. *Energies*, 2018, vol. 11, no. 11, pp. 1–24. DOI: 10.3390/en11113115.
21. Garcia-Nunez J.A., Pelaez-Samaniego M.R., Garcia-Perez M.E., Fonts I., Abrego J., Westerhof R.J.M., Garcia-Perez M. Historical developments of pyrolysis reactors: a review. *Energy & fuels*, 2017, vol. 31, no. 6, pp. 5751–5775. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00641.
22. Fahmy T.Y., Fahmy Y., Mobarak F., El-Sakhawy M., Abou-Zeid R.E. Biomass pyrolysis: past, present, and future. *Environment, Development and Sustainability*, 2020, vol. 22, pp. 17–32. DOI: 10.1007/s10668-018-0200-5.
23. Islamova S.I. Methods of thermal processing and disposal of wood waste. *Proceedings of Academenergo*, 2015, no. 2, pp. 88–97. (In Russ.)
24. Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels*, 2006, vol. 20, no. 3, pp. 848–889. DOI: 10.1021/ef0502397
25. Kan T., Strezov V., Evans T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 57, pp. 1126–1140. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.185.
26. Di Blasi C., Galgano A., Branca C. Exothermic events of nut shell and fruit stone pyrolysis. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, vol. 7, no. 9, pp. 9035–9049. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b01474.
27. Branca C., Galgano A., Di Blasi C. Multi-scale analysis of the exothermic behavior of agricultural biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, vol. 173, pp. 1–11. DOI: 10.1016/j.jaap.2023.106040.
28. Roberts A.F. The heat of reaction during pyrolysis of wood. *Combustion and Flame*, 1971, vol. 17, pp. 79–86. DOI: 10.1016/S0010-2180(71)80141-4.
29. Vyrodov V.A., Kislytsyn A.N., Glukhareva M.I. *Technology of wood chemical production*. Moscow, Lesnaya promyshlennost Publ., 1987. 352 p. (In Russ.)
30. Levin E.D. *Theoretical foundations of charcoal production*. Moscow, Lesnaya promyshlennost Publ., 1980. 151 p. (In Russ.)
31. Chudinov S.V., Trofimov A.N., Uzlov A.G. *Forest chemist's handbook*. 2nd ed., revised and added. Moscow, Lesnaya promyshlennost Publ., 1987. 271 p. (In Russ.)
32. Di Blasi C., Galgano A., Branca C., Clemente M. Analysis of the Interactions between Moisture Evaporation and Exothermic Pyrolysis of Hazelnut Shells. *Energy & Fuels*, 2016, vol. 30, no. 10, pp. 7878–7886. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00856.
33. Chen Q., Yang R., Zhao B., Li Y., Wang S., Wu H., Zhuo Y., Chen C. Investigation of heat of biomass pyrolysis and secondary reactions by simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry. *Fuel*, 2014, vol. 134, pp. 467–476. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.05.092.
34. Ibraeva K., Tabakaev R., Yazykov N., Rudmin M., Dubinin Y., Zavorin A. Flour-milling waste as a potential energy source. The study of the mineral part. *Fuel*, 2021, vol. 285. DOI: 10.1016/J.FUEL.2020.119240
35. Abryutin A.A. *Thermal calculation of boilers (standard method)*. 3rd ed., revised and added. St. Petersburg, SPA RDPE Publ., 1998. 258 p. (In Russ.)
36. Su G., Ong H.C., Zulkifli N.W.M., Ibrahim S., Chen W.H., Chong C.T., Ok Y.S. Valorization of animal manure via pyrolysis for bioenergy: a review. *Journal of Cleaner Production*, 2022, vol. 343, pp. 130965. DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2022.130965.
37. De Wild P., Reith H., Heeres E. Biomass pyrolysis for chemicals. *Biofuels*, 2011, vol. 2, pp. 185–208. DOI:10.4155/bfs.10.88.
38. Tabakaev R., Kalinich I., Mostovshchikov A., Dimitryuk I., Asilbekov A., Ibraeva K., Preis S. Microwave pyrolysis of cattle manure: initiation mechanism and product characteristics. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, no. 1–12, pp. 1–12. DOI: 10.1007/s13399-023-04686-9.
39. Lishtvan I.I., Dudarchik V.M., Kraiko V.M., Anufrieva E.V., Smolyachkova E.A. Energy technological use of biomass. *News of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Sciences Series*, 2017, no. 4, pp. 91–101. (In Russ.)
40. Quan C., Gao N., Song Q. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, vol. 121, pp. 84–92. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.07.005.

41. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D. H., Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 2007, vol. 86, pp. 1781–1788. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
42. Dhyani V., Bhaskar T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable energy*, 2018, vol. 129, pp. 695–716. DOI: 10.1016/j.renene.2017.04.035
43. Xu Y., Chen B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. *Bioresource technology*, 2013, vol. 146, pp. 485–493. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.07.086
44. Tu D., Dong H., Shang B. Pyrolysis behavior of selected manures using TG-FTIR techniques. *Livestock Environment VIII. Iguassu Falls, Brazil, 31 August – 4 September 2008. USA, American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 2009. pp. 30. DOI: 10.13031/2013.25501.
45. Wang S., Dai G., Yang H., Luo Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, vol. 62, pp. 33–86. DOI: 10.1016/j.pecs.2017.05.004.
46. Melzer M., Blin J., Bensakhria A., Valette J., Broust F. Pyrolysis of extractive rich agroindustrial residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, vol. 104, pp. 448–460. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.05.027.
47. Terentyeva E.P., Udovenko N.K., Pavlova E.A. *Complex chemical processing of wood*. St Petersburg, HSTE SPbSUITD Publ., 2016. 74 p. (In Russ.).
48. Yang H.P., Yan R., Chin T., Liang D.T., Chen H.P., Zheng C.G. Thermogravimetric analysis– Fourier transform infrared analysis of palm oil waste pyrolysis. *Energy & fuels*, 2004, vol. 18, no. 6, pp. 1814–1821. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.07.005
49. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaya A.V. *Chemistry of wood and synthetic polymers*. St Petersburg, SPbSFTU Publ., 1999. 628 p. (In Russ.).
50. Shevchenko A.L., Zaichenko V.M., Sychev G.A. Biochar production using an exothermic reaction. *Collection of articles based on the materials of the scientific and practical conference with international participation. Environmental, industrial and energy safety-2019. Sevastopol, SevSU Publ.*, 2019. pp. 1779–1783. (In Russ.).
51. Wang S.R., Liang T., Ru B., Guo X.J. Mechanism of xylan pyrolysis by Py-GC/MS. *Chemical research in Chinese universities*, 2013, vol. 29, pp. 782–787. DOI: 10.1007/s40242-013-2447-6.
52. *Chemistry of wood*. Ed. by B.L. Browning. Moscow, Lesnaya promyshlennost Publ., 1967. 415 p. (In Russ.).
53. Hosokai S., Matsuoka K., Kuramoto K., Suzuki Y. Practical estimation of reaction heat during the pyrolysis of cedar wood. *Fuel Processing Technology*, 2016, vol. 154, pp. 156–162. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.08.027.
54. Demirbaş A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy conversion and management*, 2000, vol. 41, no. 6, pp. 633–646. DOI: 10.1016/S0196-8904(99)00130-2.
55. Guo X.J., Wang S.R., Wang K.G., Qian L.I.U., Luo Z.Y. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. *Journal of fuel chemistry and technology*, 2010, vol. 38, no. 1, pp. 42–46. DOI: 10.1016/S1872-5813(10)60019-9.
56. Gomez C., Velo E., Barontini F., Cozzani V. Influence of secondary reactions on the heat of pyrolysis of biomass. *Industrial & engineering chemistry research*, 2009, vol. 48, no. 23, pp. 10222–10233. DOI: 10.1021/ie9007985.
57. Astafiev A.V. *Justification of the conditions for the implementation of autothermal pyrolysis of organic biomass in relation to thermal technology equipment*. Cand. Dis. Tomsk, 2021. 179 p. (In Russ.).
58. Ibraeva K., Astafiev A., Dimitryuk I., Tabakaev R., Kalinich I., Shanenkov I. Comparative analysis of conventional and microwave pyrolysis of raw materials with different degree of metamorphism. *Energy conversion and management*, 2024, vol. 301, pp. 118067. DOI: 10.1016/j.enconman.2024.118067.
59. Federal Law No. 89-FZ «On Production and Consumption Waste»; *Federal Waste Classification Catalog*; 1998. (In Russ.). Available at: <https://docs.cntd.ru/document/901711591> (accessed 15 February 2024).
60. Rosprirodnadzor Law No. 242 «On Approval of the Federal. Classification Catalog of Waste» 2017. (In Russ.). Available at: <https://docs.cntd.ru/document/542600531> (accessed 15 February 2024).

Information about the authors

Alexander V. Astafiev, Cand. Sc., Researcher, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation. a.v.astafiev@utmn.ru; <http://orcid.org/0000-0002-5490-4043>

Kanipa T. Ibraeva, Cand. Sc., Researcher, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation. k.ibraeva@utmn.ru; <http://orcid.org/0000-0002-5274-8294>

Igor D. Dimitryuk, Research Engineer, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation; Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. i.d.dimitryuk@utmn.ru; <http://orcid.org/0000-0002-4820-7874>

Ekaterina A. Arbuzova, Research Laboratory Assistant, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation. e.a.arbuzova@utmn.ru; <http://orcid.org/0009-0004-6077-7839>

Received: 04.03.2024

Revised: 26.04.2024

Accepted: 16.05.2024