

О.І. Топал¹, канд. техн. наук, ст. наук. співр., ORCID 0000-0002-9458-9420

Л.С. Гапонич¹, канд. техн. наук, ст. наук. співр., ORCID 0000-0003-4611-3193

І.Л. Голенко¹, канд. техн. наук, ORCID 0000-0003-3487-8025

С.Г. Кобзар^{1,2}, канд. техн. наук, ст. наук. співр. ORCID 0000-0002-8615-4400

¹Інститут теплоенергетичних технологій НАН України

²Інститут технічної теплофізики НАН України

ВИВЧЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДАННЯ ЛУШПИННЯ СОНЯШНИКА ЗА УМОВ ШВИДКІСНОГО НАГРІВУ

Паливні відходи олійноекстракційних заводів – лушпиння соняшника (ЛС) – використовують для заміни органічного палива. Вивчення закономірностей термічного розкладання ЛС за умов швидкісного нагріву, який відбувається у котельних апаратах, є метою роботи.

Для дослідження було обрано ЛС – відходи виробництва Пологівського олійноекстракційного заводу. Для реєстрації газоподібних летких було застосовано експериментальний метод дослідження термічної переробки палива в умовах швидкісного нагріву із застосуванням масспектрометру.

ЛС містить близько 30–48% целюлози, 34–38% геміцелюлози та 17–26% лігніну. Залежно від структури відрізняється елементний склад палива, кількісний та якісний склад летких та теплота згоряння. Теплота згоряння Q_p ЛС може коливатися в межах 15–21 МДж/кг. Крім того різні молекулярні структури компонентів ЛС призводять до різних механізмів розкладання під час піролізу.

При термічному розкладанні ЛС при швидкісному нагріві за температур 500–1000 °С утворюються леткі та твердий коксовий залишок (до 20–30% вихідної маси). Динамічні криві виходу відхідних газів мають дві принципово відмінні ділянки – перша з них відповідає виділенню і вигоранню летких, друга – вигоранню коксового залишку. Отримано емпіричну залежність тривалості (τ) вигорання ЛС для зазначених умов від температури T : $\tau = 3,55 \cdot 10^5 / T^{1,53} \pm 2$, с.

Отримані результати дозволяють розрахувати об'єм топкової камери і час перебування частинок ЛС в зоні високих температур 850–900 °С, необхідний для запобігання втратам теплоти з механічним недопалом.

Ключові слова: лушпиння, біомаса, відходи в енергію, піроліз, спалювання, тепломасообмін.

Вступ

Соняшник є однією з найбільш розповсюджених олійних культур в світі. За даними Продовольчої та сільськогосподарської організації ООН у 2021 р. його світове виробництво становило 57,2 млн т, виробництво в країнах ЄС – 10,4 млн т, а в Україні – рекордні 17,5 млн т. У 2022 р. виробництво соняшнику в світі впало майже на 10% і склало 52,0 млн т, в Україні падіння виробництва досягло рекордних 30% і склало 10,0 млн т [1]. Це пов'язано з тим, що внаслідок повномасштабної російської агресії у 2022 р. в Україні посівні площі зменшилися на 26%, а зібрані площі на 35%. У 2023 р. очікується збільшення виробництва соняшнику до 12,5 млн т.

Частка олії з соняшника становить 80–90% від загального виробництва рослинної олії в Україні [2]. У 2018 р. в Україні було вироблено понад 30% загальносвітового об'єму виробництва соняшникової олії, експорт якої склав 5,6 млн т на 4,1 млрд дол. США. До повномасштабної російської агресії підприємства України щодобово переробляли майже 50 тис. т соняшника. Сучасний олійножировий комплекс України включає 32 великих олійноекстракційних заводи (ОЕЗ) та майже тисячу невеликих підприємств і переробляє близько 70% виробленого насіння соняшника [3]. При цьому утворюється 15–25% лушпиння [1, 4].

Лушпиння соняшника (ЛС) – це паливні відходи рослинного походження. Вміст вуглецю в різних зразках ЛС варіюється в діапазоні 40–55%, теплота згоряння – 15–21 МДж/кг. Всі зразки мають низькі зольність і вміст сірки. Вміст хлору складає 0,05–0,3% [5, 6]. Такі характеристики ЛС як високий вихід летких, низький вміст сірки та хлору обумовлюють його використання для заміни органічного палива в промислових та комунальних енергетичних котлах. До того ж, лушпиння – CO₂ нейтральне паливо [7]. ЛС можна спалювати в неущільненому вигляді або ущільнювати для виготовлення біопалива покращеної якості – пелет або брикетів [8].

В останні роки бурхливо розвиваються технології перетворення відходів різного походження на паливо, яке можна використовувати для вироблення енергії (Відходи в енергію, WtoE) [9]. Значний потенціал відновлюваної енергії мають і відходи сільського господарства та харчової промисловості [10].

За нашими оцінками енергетичний потенціал ЛС в Україні становить 1,75–2,85 млн т або близько 1,8 млн т умовного палива. В останні довоєнні роки в Україні близько 1,89 млн т ЛС (~65% річного об'єму) утилізувалося в енергетичних котлах, в тому числі 1,28 млн т в неущільненому вигляді та 0,4 млн т у

вигляді брикетів [4]. Крім того, 0,21 млн т (близько 8% річного об'єму) виготовлених брикетів експортувалося. Значна кількість ЛС потрапляє на сміттєзвалища, що призводить до втрат енергоресурсів.

Починаючи з 2000 р. всі великі ОЕЗ впровадили технологію спалювання ЛС. На заводах олійножирової галузі експлуатуються кілька теплових електростанцій (ТЕС) і теплоелектроцентралей (ТЕЦ) [11]. На підприємствах олійножирової індустрії працюють котли трьох видів: 1) сучасні котли таких виробників, як Vyncke (Бельгія), Rafako (Польща), Larget-Badcock (Франція); 2) нові котли, спроектовані та виготовлені в Україні; 3) старі котли, в тому числі такі, що відпрацювали свій ресурс, розроблені для викопних палив, та реконструйовані в останні роки для спалювання лушпиння [12].

Найпотужніша українська ТЕС на біомасі – це ТЕС «Аякс-Дніпро» електричною потужністю 15 МВт (ОЕЗ «Потоки», Дніпро). Здана в експлуатацію влітку 2020 р. ТЕС обладнана двома котлами по 35 т пари на годину (проект «Котлоенергопроект», м. Харків) та турбогенератором Siemens. Основним паливом є лушпиння соняшника та пелети з ЛС. Парові котли можуть також працювати на інших видах біомаси: деревній трісці та відходах від вирощування, транспортування та переробки соняшника. Екологічні характеристики котлів: NO_x – 100 ppm; CO – 0 ppm; ККД – 90%; діапазон регулювання навантаження – від 30 до 110%, що дозволяє експлуатувати ТЕС у маневреному режимі.

На ТЕЦ Кропивницького ОЕЗ електричною потужністю 12,3 МВт (33 МВт теплових) у 2009 р. встановлено 3 котлоагрегати Е-16-3,9-360-Д (проект ПРАТ «АК Сатер» за участю «Енергомашпроект», Україна) продуктивністю 16 т пари на годину та котел ДЕ-25-1,4-250 ГМО, який може працювати і на ЛС, і на природному газі. Отримана електрична та теплова енергія використовується для технологічних потреб ОЕЗ.

На території ОЕЗ компанії AGL Energy (Харківська область) у 2020 р. введено в експлуатацію ТЕС на біопаливі (пелети з ЛС) електричною потужністю 7 МВт. На ТЕС встановлено сучасне енергетичне обладнання: два парові котельні агрегати паропроductивністю 16 тонн на рік (виробництво Харківського котельно-механічного заводу, Україна) та паровий конденсаційний турбогенератор TRIVENI TURBINE LTD електричною потужністю 7 МВт.

На ТЕЦ Миколаївського ОЕЗ (ТОВ «Агропромислова компанія «СВГРОЙЛ», Україна) електричною потужністю 5 МВт (10 МВт теплових) у 2012 р. реконструйовано два твердопаливні котли ДКВр-10-23-370 до паропроductивності 20,0 т на годину для спалювання пелет з ЛС. На ТЕС Запорізького ОЕЗ електричною потужністю 2,7 МВт у 2020 році встановлено котел марки RAFACO, OL-20, спроектований на спалювання лушпиння соняшника. ЛС використовується також на металургійному комбінаті ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг», де на печах №№ 4-5 встановлені пальники для біопалива.

Слід зазначити, що російське вторгнення в Україну призвело до масового порушення економічних зв'язків та руйнування інфраструктури паливно-енергетичного та агропромислового комплексів України. Згідно з запропонованим урядом і президентом України Планом відновлення України в рамках ініціативи United 24 ключове значення, з точки зору формування перспективної структури генеруючих потужностей енергосистеми України, має розвиток відновлюваної енергетики. Реалізація цього плану – шанс на відновлення завданих війною руйнувань. Збільшення використання поновлюваних видів палива, у тому числі продукції та відходів сільського господарства та харчової промисловості, передбачене Енергетичною стратегією України на період до 2035 р.

22 квітня 2016 р. Україна підписала Паризьку угоду щодо протидії зміні клімату на 2021–2030 рр. в рамках конвенції Організації Об'єднаних Націй про зміну клімату. Як зафіксовано в цій угоді, більшість країн світу зобов'язалися скоротити свої антропогенні викиди парникових газів, щоб досягти мети підвищення температури максимум на 1,5 °C порівняно з доіндустріальним рівнем. Заміна викопного палива альтернативними, у тому числі з паливом з біомаси, є одним з ключових елементів багатьох національних стратегій декарбонізації [7]. У проекті Національного плану дій щодо розвитку відновлюваної енергетики на період до 2030 р. визначено індикативну мету збільшення частки енергії з біомаси та інших відновлювальних джерел (наприклад, палива з твердих побутових відходів – RDF/SFR [10, 13]) у кінцевому енергоспоживанні в 3 рази – з 9% у 2020 р. до 27% у 2030 р., у тому числі у сфері електроенергетики до 25%. Крім того, заміщення на виробництвах дефіцитних під час військового стану викопних палив відновлюваними надзвичайно актуально.

Мета та завдання

Удосконалення існуючих та створення нових технологічних апаратів WtoE для спалювання відходів сільського господарства та харчової промисловості, у тому числі лушпиння соняшника, має ґрунтуватися на розумінні закономірностей термічної переробки таких палив [10, 14]. Відмінна особливість ЛС, яка багато в чому визначає характер термічного розкладання, пов'язана з лігноцелюлозною структурою та елементним складом.

Закономірності швидкісного високотемпературного піролізу лушпиння соняшника та одночасного допалювання його коксового залишку вивчено недостатньо. Більшість досліджень піролізу біомаси присвячено результатам термогравіметричного аналізу [15–17]. Термогравіметричний аналіз – це метод, за допомогою якого втрата ваги зразка реєструється у порівнянні з температурою при контрольованій

швидкості нагрівання та газовій атмосфері. Криві диференціального термогравіметричного аналізу отримують з термогравіметричних кривих і широко застосовують до біомаси для оцінки кінетики піролізу [17]. Ці методи надають дані у вигляді кінетичної інформації за низької швидкості нагрівання (2–30 °С/хв.). У статтях [18, 19] було досліджено швидкісний піроліз біомаси в киплячому шарі, проте динамічні характеристики процесу не були визначені.

У котельних апаратах нагрівання паливних частинок відбувається при високих швидкостях нагріву та температурах процесу. Мета цієї роботи – вивчення закономірностей термічного розкладання лушпиння соняшника за умов швидкісного нагріву до температури 1000 °С. Для дослідження було обрано лушпиння соняшника – відходи виробництва Пологівського олійноекстракційного заводу (Запорізька область, Україна). Експериментальні дослідження закономірностей термічної деструкції лушпиння соняшника було виконано для широкого температурного діапазону.

Матеріал і результати досліджень

Сучасний стан проблеми. При конструюванні топкових пристроїв значна увага приділяється процесу вигорання частинок вихідного палива. Горіння частинок твердого органічного палива – комплекс складних фізико-хімічних процесів, які можна умовно розділити на такі послідовно-паралельні стадії: 1) перша стадія – піроліз палива, до якої відносять прогрів, сушіння, утворення та вихід летких; 2) друга стадія – горіння летких та коксового залишку (КЗ), у т. ч. його займання [17, 20]. Зазначені стадії мають різну швидкість, тривалість та ступінь впливу на вигорання залежно від технологічних умов процесу. Загальний час вигорання біомаси можна розглядати як суму двох інтервалів часу, що відповідають: 1) виходу та вигоранню летких і 2) вигоранню коксового залишку [21, 22].

Піроліз біомаси можна описати як пряме термічне розкладання органічних речовин з виходом КЗ та летких – рідких (смоли) та газоподібних продуктів [15]. Це складний процес, що включає багатофазні реакції, які відбуваються через численні конкуруючі шляхи, нестабільні проміжні продукти. До складу летких входить значна кількість горючих компонентів таких, як H_2 , CH_4 , CO , CO_2 і незначна кількість C_2H_6 , C_2H_4 , вищої газоподібної органіки та пари води [17]. Утворені в ході термічної деструкції частинки леткі можуть суттєво (через значний вихід) впливати на подальше займання КЗ. Чим більше летких у вихідному паливі, тим швидше, за інших рівних умов, відбувається його займання і тим інтенсивніше воно вигоряє. На співвідношення утворення летких, як газоподібних і рідких, і коксового залишку впливає швидкість нагрівання палива при піролізі. Залежно від швидкості нагрівання розрізняють повільний і швидкісний піроліз.

Вихід та горіння летких випереджає горіння коксового залишку і може протидіяти дифузії окислювача до поверхні КЗ [23]. Останнє пояснюють тим, що інтенсивне насичення леткими прилеглої до частки КЗ граничної плівки призводить до утворення парогазової суміші з горючих компонентів і окислювача. При її вигоранні відбувається різке зниження концентрації окислювача на поверхні коксової частинки, і, відповідно, коксовий залишок майже не бере участі в процесах займання та горіння на початковій стадії. Реалізується гомогенно-гетерогенне займання.

Біомаса – складне багатоконпонентне паливо. Основними складовими біомаси є целюлоза, геміцелюлоза та лігнін [17, 24]. Целюлоза є основним структурним компонентом більшої частини наземної біомаси [25, 26]. Целюлоза стійка до хімічного впливу через високий рівень водневих зв'язків [27]. У середині лігноцелюлозного комплексу целюлоза зберігає кристалічну волокнисту структуру. Більшість властивостей целюлози залежить від ступеня її полімеризації, тобто від кількості молекул глюкози, що становлять одну молекулу полімеру. Ступінь полімеризації целюлози може досягати значення 17000. Наприклад, целюлоза деревини має ступінь полімеризації від 300 до 1700 [28].

Геміцелюлоза – це термін, який використовується для позначення широкого спектру гетерополісахаридів, таких як ксилан. Геміцелюлоза є сумішшю різних полімеризованих моносахаридів [17, 20, 26]. Геміцелюлоза – це аморфний органічний полімер, що руйнується під впливом теплоти швидше, ніж целюлоза, відносно легко гідролізується на складові полісахариди, її термічний розпад починається за більш низьких температур [25].

Лігнін – це гідрофобний, в основному ароматичний, полімер, що складається з мономерних фенольних ланок, пов'язаних в тривимірну структуру [16, 26, 29]. Лігнін є другим найбільш поширеним органічним матеріалом на Землі після целюлози. Лігнін забезпечує структуру в яку вбудована целюлоза та геміцелюлоза [30]. Враховуючи, що целюлоза є основним матеріалом клітинних стінок рослин більша частина лігніну знаходиться в міжволокнистій області, тоді як менша частина може розташовуватися і на поверхні клітини.

На частку целюлози припадає 35–55% всієї біомаси, геміцелюлоза є другим найбільш поширеним природним полімером, частка якого становить 20–40% мас., 10–30% від лігноцелюлозної біомаси припадає на лігнін [25, 31]. Вміст кожної компоненти варіюється не тільки для різних видів біомаси, а і для різних частин одного і того ж виду біомаси, наприклад насіння, лушпиння та стебла соняшнику мають різний вміст целюлози, геміцелюлози та лігніту, і як наслідок, характеризуються різним елементним складом і теплотою згорання.

Структурний склад лушпиння соняшника для кожного сорту різний [32]. Лушпиння соняшнику містить близько 30–48 мас. % целюлози, 34–38 мас. % геміцелюлози та 17–26 мас. % лігніну [33]. Залежно від структури відрізняється і елементний склад палива, і кількісний та якісний склад летких, і, як наслідок, теплота згоряння. У таблиці 1 наведено елементний склад (на робочу масу) та нижча робоча теплота згоряння $Q_{нр}$, МДж/кг різних зразків лушпиння соняшника. Хімічний аналіз різних зразків показує, що лушпиння соняшника містить 14–18% (на робочу масу) зв'язаного вуглецю, 70–76% летких, 5–10% вологи [32–36].

Таблиця 1. Елементний склад (на робочу масу) та теплота згоряння різних зразків лушпиння соняшника

Зразки лушпиння соняшника	Елементний склад							$Q_{нр}$, МДж/кг
	W^r , %	A^r , %	C^r , %	O^r , %	N^r , %	H^r , %	S^r , %	
Україна [6]	9,3	8,5	40,5	35,6	0,7	5,0	0,17	14,8
Україна [12]	9,45	3,44	44,08	38,23		4,61	0,07	20,5
Турція [33]	7,8	4,0	47,4	35,0		5,8	0,05	18,0
Італія [34]	6,9	3,5	54,3	26,27	1,5	7,4	0,07	20,7
Україна [35]	4,66	3,62	50,92	33,2	1,12	6,31	0,17	20,2

Висока теплотворна здатність біомаси пов'язана з високим вмістом лігніну, оскільки лігнін характеризується приблизно на 30% більш високою теплотворною здатністю, ніж целюлоза та геміцелюлози [37]. Таким чином, лушпиння соняшника має високу теплоту згоряння (див. табл. 1) саме через високий вміст лігніну. Тобто, біомаса – це композиційна речовина, що складається в основному з трьох лігноцелюлозних складових: целюлози, геміцелюлози та лігніну. Різні молекулярні структури окремих компонентів призводять до різних механізмів розкладання під час піролізу [19]. Кожна складова впливає на загальну швидкість пропорційно її частці у складі первинної біомаси. Припускається, що можливі взаємодії між компонентами біомаси мають незначний вплив на хід піролізу. Порівняння швидкостей реакції окремих компонентів при піролізі з відповідною швидкістю їх синтетичних сумішей показало, що між целюлозою та двома іншими компонентами відбувається взаємодія, а між геміцелюлозою і лігніном взаємодії при піролізі не виявлено [24].

Піроліз лігноцелюлози є складним процесом, що включає багатофазні та складні хімічні реакції, вкрай нестабільні проміжні продукти, а також ефекти тепло- і масопереносу. Піроліз геміцелюлози та целюлози включає три стадії. 1 стадія – внутрішньомолекулярна дегідратація з утворенням ангідроцелюлози. Це слабо ендотермічний процес і відбувається за температури близько 220 °С. 2 стадія – вироблення левоглюкозану. Цей процес – ендотермічний і відбувається при температурі близько 280 °С. 3 стадія включає велику кількість реакцій з розщепленням зв'язків C–C, C–O та радикальних реакцій з утворенням газів або летких сполук, переважно в результаті розкладання ангідроцелюлози. Розрив глікозидних зв'язків целюлози (R–O–R, R-радикал) відбувається при температурах 300–500 °С.

Оскільки лігнін є ароматичним полімером, то до нього не можуть бути застосовані кінетичні моделі, які є дійсними для целюлози. Лігнін вважається найбільш стабільним із складових біомаси. Однак лігнін зазнає слабого розкладання при дуже низьких температурах і на початкових стадіях розкладання менш стабільний, ніж целюлоза. Ця початкова нестабільність лігніну, ймовірно, пов'язана з розривом бічних груп, що утворюють полімер лігніну. Через структурну схожість лігніну та кам'яного вугілля деякі моделі, розроблені для піролізу вугілля, можуть бути застосовані до піролізу лігніну [21, 23]. Очевидно, що пряме розширення результатів, отриманих з вугіллям, целюлозою та лігніном на піроліз конкретної біомаси, можливе лише для якісного аналізу та оціночних розрахунків.

Первинне розкладання матеріалу біомаси починається з процесу деградації (<200 °С), тоді як вторинний піроліз (>400 °С) включає процес ароматизації [17, 26, 38]. Початкові температури розкладання біомаси становлять 220–240 °С, причому найбільш важливі структурні зміни лігноцелюлози відбуваються між 350 °С і 400 °С і характеризуються зниженням інтенсивності зв'язків C–O і C=C та утворенням алкілових зв'язків (C–C). З підвищенням температури відбувається безперервне зниження інтенсивності валентних зв'язків –OH і збільшення виходу ароматичних сполук, максимум яких спостерігається при температурі вище 600 °С і залежить від співвідношення целюлози і лігніну в паливі.

Температурна залежність втрати маси при піролізі різних зразків біомаси характеризується двома ділянками. Перша ділянка та невеликий пік, обумовлена розкладанням геміцелюлози при температурах 250–300 °С. Пік в основному пов'язаний з розкладанням целюлози при температурі близькій до 350 °С. Друга ділянка, пов'язана з розкладанням лігніну, спостерігається при більш високих температурах [18, 24, 39]. При тому, що характерні температури піролізу збігаються для різних видів біомаси, кількість летких на кожній ділянці залежить від виду біомаси, тобто від співвідношення в ній целюлози, геміцелюлози та лігніну, а зрештою від елементного складу біомаси.

У статті [40] досліджено швидкісний піроліз виділених компонентів біомаси. Встановлено, що при піролізі в киплячому шарі максимум виходу летких геміцелюлози припадає на температуру шару вище

500 °С, а лігніну – вище 800 °С. Виходи H_2O , CO_2 та CO становлять найбільші частки для всіх трьох складових біомаси при всіх досліджуваних температурах. Це пояснюється тим, що геміцелюлоза містить близько 45–50 мас. % кисню, а лігнін – близько 25–30 мас. % кисню. Отже, багато складних молекул вуглеводнів, розщеплені в процесі піролізу, миттєво реагують з кисневими радикалами, що утворюються в цьому ж процесі, і окислюються. Вихід CH_4 починається за температур 400 °С і зростає з підвищенням температури. Частка CO та CH_4 у сумарному виході летких збільшуються з температурою, а H_2O демонструє повільне зниження зі зростанням температури. У дослідженнях [41, 42] отримано, що при швидкісному піролізі геміцелюлози максимум виходу летких припадає на температуру 550 °С, целюлози – 700 °С, а лігніну – 900 °С та вище.

Перенесення результатів цих досліджень на лігноцелюлозу, в тому числі на ЛС, спричинить неминучі похибки, проте дозволить трактувати результати швидкісного піролізу реальної біомаси.

Методи дослідження. Дослідження динаміки термічної деструкції ЛС було проведено у вертикальному кварцовому ректорі (внутрішній діаметр 0,05 м, висота 0,9 м) лабораторної установки, в якому моделювалися умови швидкого нагріву 250–500 °С/с у киплячому шарі. Експериментам з вигорання передували досліди на холодній моделі, метою яких було визначення витрати повітря для створення умов псевдозрідження частинок лушпиння. Було виявлено наступне. Збільшення витрати повітря не призводило до псевдозрідження частинок лушпиння в реакторі; до певного порогового значення частинки утворювали слабкорухомий фільтраційний шар. Після досягнення критичного значення витрати повітря (лінійної швидкості) відбувалося інтенсивне винесення частинок з реактора.

Таким чином, було визначено, що частинки лушпиння відносяться до матеріалів групи [43], які не здатні до псевдозрідження за відсутності шароутворювального матеріалу. Тому в подальших дослідах з вивчення динаміки вигорання частинок лушпиння як шароутворювальний інертний матеріал було використано заздалегідь випалений при температурі 950 °С пісок класу крупності 0,05–0,63 мм. Його використання дозволило організувати інтенсивне перемішування частинок лушпиння в реакційній зоні та забезпечити умову рівномірного доступу кисню повітря до паливних частинок на завершальній стадії горіння. Завдяки цьому вдалося уникнути: градієнтів концентрації продуктів реакції вздовж шару лушпиння (у разі вибору витрати повітря менше швидкості винесення); невизначеності, що виникає через неконтрольоване винесення частинок з реакційної зони (при роботі на межах швидкості вітання). Витрату повітря було обрано з умови псевдозрідження зазначеного розміру частинок піску (0,05–0,63 мм).

На початку експерименту в реактор засипали інертний матеріал (50 г піску) і створювали киплячий шар при витраті повітря G_{air} в діапазоні $(91-104) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$, що відповідає швидкості повітря $w_{\text{air}} = 0,15-0,18 \text{ м/с}$. Реактор вертикально встановлено в трубчастій електричній печі потужністю 2,5 кВт. Температуру шару вимірювали термопарою типу ХА (хромель-алюмель), яку занурювали в шар піску.

Після нагрівання та стабілізації температури шару лушпиння відомої маси подавали в реактор через затвор. У цих умовах відбувався швидкий нагрів лушпиння і подальша реакція при температурі шару. Досліджували горіння лушпиння соняшнику при атмосферному тиску в діапазоні температур шару 500–1000 °С з кроком 100 °С. Леткі, що утворилися в результаті термічної деструкції лушпиння, переносилися вгору потоком повітря і проходили через барботер, збірник конденсату (для затримки летких у фазі конденсації), фільтр, а потім потрапляли в маспектрометр, підключений до спеціалізованого аналого-цифрового перетворювача з персональним комп'ютером, де отримана інформація оброблялася за допомогою спеціальної методики. Під час вимірювань було забезпечено безперервний контроль та реєстрацію даних у вигляді кривих залежності від часу компонентного складу відхідних газів [CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , O_2 , Ar] = $n(\tau)$, % об. – динамічні криві. Подальший аналіз даних дозволив визначити характерну тривалість виходу та вигорання летких, час вигорання коксового залишку, а також основні закономірності вигорання лушпиння соняшника при швидкому нагріванні.

Результати і обговорення. Вихідними зразками лушпиння були цілі половинки твердої оболонки насіння соняшнику розміром 10–14 мм. Середній технічний аналіз ЛС наступний: $A^{\text{d}}=2,4\%$, $V^{\text{daf}}=76,8\%$, $W^{\text{r}}=10,2\%$. Нижча теплота згорання досліджених зразків ЛС становить 20 МДж/кг. Лушпиння під час проведення експериментів не піддавалося попередній термообробці чи зміні розміру частинок. При піролізі лушпиння частина маси конвертується в леткі, а частина, що залишилася (до 20–30% вихідної маси), утворює твердий коксовий залишок, який має низьку реакційну здатність і високу міцність.

На рис. 1 показано динамічні криві виходу газоподібних продуктів згорання дискретної наважки лушпиння соняшнику масою $m = 0,05 \text{ г}$ за температури $T = 500 \text{ °С}$. У порівняльних експериментах при всіх досліджуваних температурах маса наважки лушпиння залишалася постійною. З рисунка видно, що динамічні криві для CO_2 і CO мають дві ділянки, що принципово відрізняються. Перша відповідає виходу і вигоранню летких, друга – вигоранню коксового залишку. Перша ділянка має яскраво виражений максимум. Тривалість початкової ділянки (до максимуму) залежить від тривалості послідовно-паралельних стадій прогріву та перемішування частинок палива в киплячому шарі. У зазначених експериментах початкова ділянка (до максимуму) становить 2–3 с, причому її тривалість дещо зменшується із підвищенням температури шару.

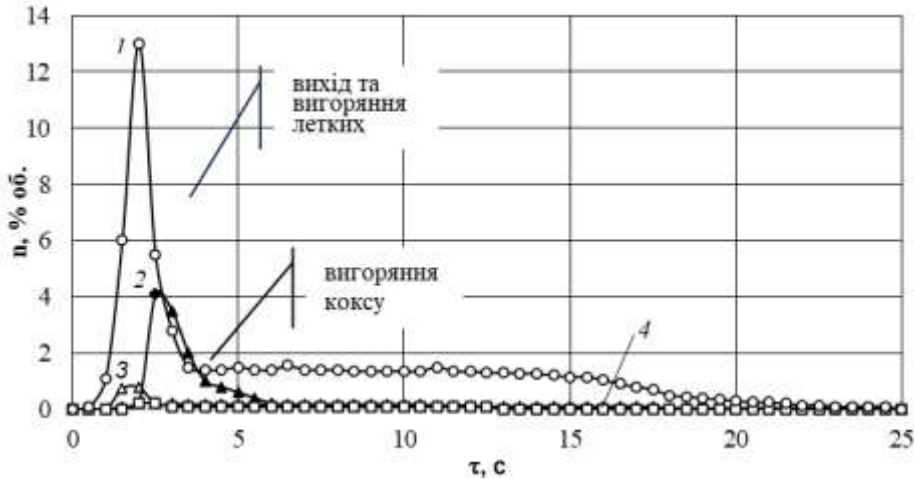


Рисунок 1 - Динаміка виходу газоподібних компонентів при спалюванні лушпиння соняшника при температурі шару $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ та витраті повітря $G_{air} = 95,2\text{ мл/с}$ ($w_{air} = 0,16\text{ м/с}$):
 1 – CO_2 , 2 – CO , 3 – H_2 , 4 – CH_4

Друга ділянка (вигорання коксового залишку) більш тривала порівняно з виходом і вигоранням летких. Умовно точка перегину кривої CO_2 може бути обрана для розмежування закінчення стадії піролізу та початку вигорання коксового залишку. Видно, що процес вигорання коксового залишку для цієї температури супроводжується повільним виходом CO_2 на квазістаціонарний рівень. Така закономірність спостерігалася для всіх досліджуваних температур шару і свідчить про знижену швидкість реагування вуглецю коксу з киснем повітря, особливо на завершальних стадіях вигорання (конверсії). Встановлений факт може зумовлювати наявність значного механічного недопалу матеріалу лушпиння соняшнику через невідповідність часів перебування в апараті часу, необхідному для вигорання коксового залишку до необхідного ступеня конверсії.

Для температур шару до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ включно зазначені тенденції зберігаються: динамічні криві виходу CO_2 і CO мають дві ділянки, одна з яких відповідає виходу і вигоранню летких, а друга – вигоранню коксового залишку (див. рис. 2). У всьому діапазоні досліджуваних температур найдовшою стадією згоряння лушпиння соняшнику є згоряння коксового залишку: 21–22 с при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$; 18–19 с при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$; 15–16 с при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$; 10–11 с при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$; 9–10 с при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$; 5–6 с при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Підвищення температури шару також призводить до зменшення загального часу горіння частинок лушпиння соняшнику, головним чином за рахунок скорочення часу горіння коксового залишку.

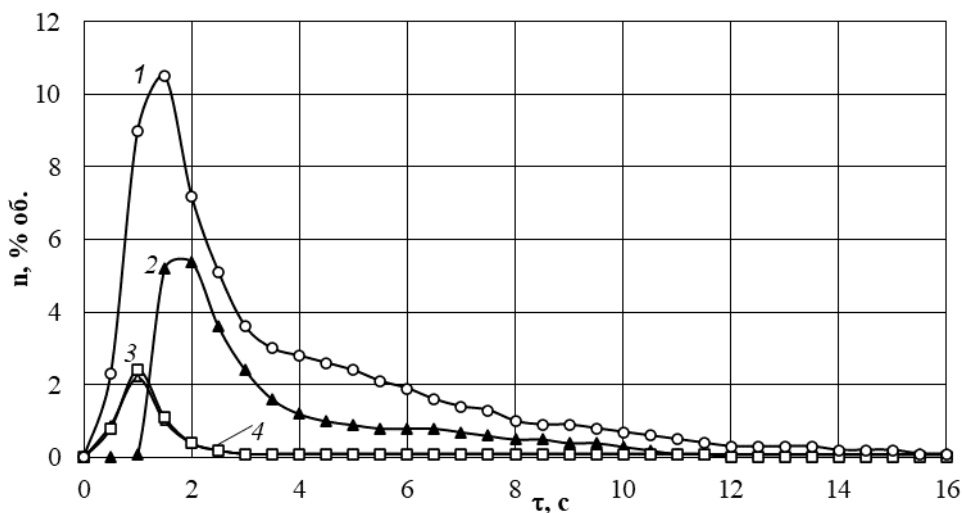


Рисунок 2 - Динаміка виходу газоподібних компонентів при спалюванні частинок лушпиння соняшника при температурі $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ і витраті повітря $G_{air} = 103,7\text{ мл/с}$ ($w_{air} = 0,18\text{ м/с}$):
 1 – CO_2 , 2 – CO , 3 – H_2 , 4 – CH_4

Підвищення температури в реакційній зоні супроводжується збільшенням піків, що реєструються, метану і водню на стадії піролізу: при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ для H_2 до 0,8% об. та для CH_4 – до 0,14%; при $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ для H_2 до 1,2% об. та для CH_4 – до 1,0%; при $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ для H_2 та CH_4 до 2,0%; при $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ для H_2 і CH_4 до 2,4%. Отримані результати якісно збігаються з результатами дослідження швидкісного піролізу кісточок оливи та вичленованих складових біомаси геміцелюлози, целюлози та лігніну [18, 38].

Слід зазначити, що при підвищенні температури вище $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ за формою динамічних кривих складно правильно розрізнити стадії вигорання летких речовин і коксового залишку (див. рис. 3). Разом з комплексним дослідженням процесу піроліз-горіння, яке проводилося в дослідях, необхідно окремо вивчати піроліз в інертному середовищі та вигорання коксового залишку в окислювачі. До недоліків такого аналізу можна віднести можливий вплив умов приготування коксу на його подальше вигорання, до переваг – чітку можливість поділу процесу на стадії.

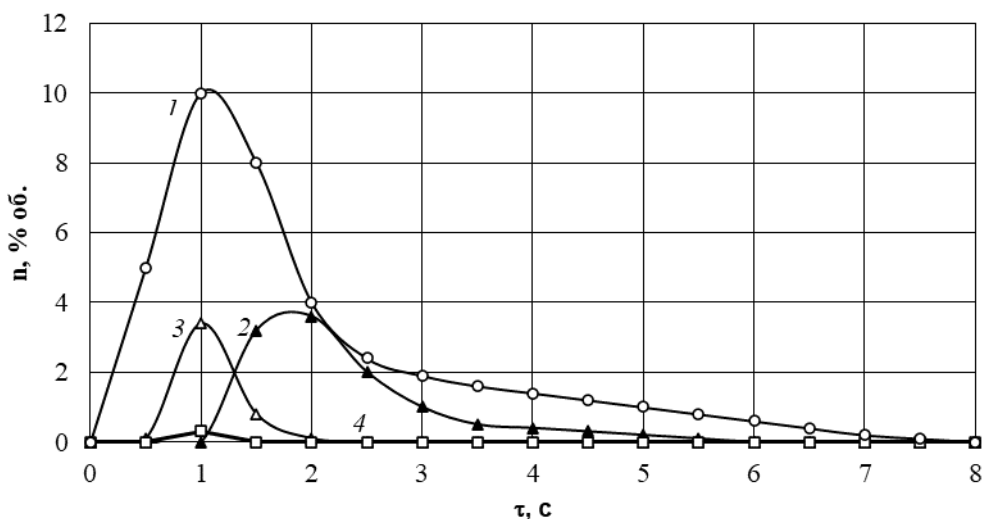


Рисунок 3 - Динаміка виходу газоподібних компонентів при спалюванні лушпиння соняшника при температурі $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$: 1 – CO_2 , 2 – CO , 3 – H_2 , 4 – CH_4

На підставі експериментальних даних було визначено тривалість вигорання ЛС (див. рис. 4) в діапазоні температур $500\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

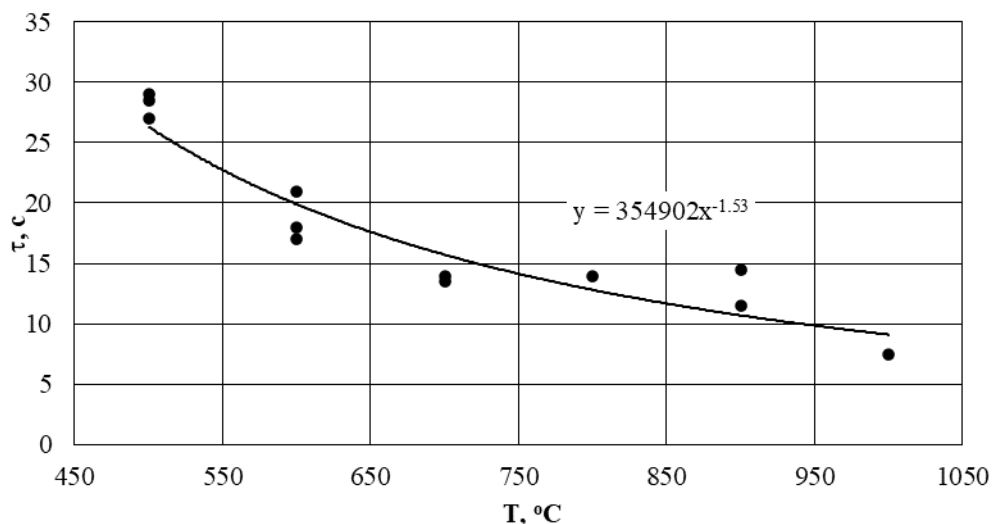


Рисунок 4 - Залежність часу вигорання лушпиння соняшника від температури

Результати було узагальнено у вигляді емпіричної залежності

$$\tau = 3,55 \cdot 10^5 / T^{1,53 \pm 2},$$

де τ – повний час вигорання частинок лушпиння, с; T – температура частинки, $^{\circ}\text{C}$.

Похибка використана запропонованої залежності $\leq 1,8\%$.

Основні закономірності.

Початковою стадією термічної переробки лушпиння соняшника є процес деструкції геміцелюлози. При нагріванні до температур 220–280 °С відбувається внутрішньомолекулярна дегідратація з утворенням ангідроцелюлози, виходять слабкозв'язані домішкові групи, переважно CO, CO₂ та H₂O. Найбільш значні структурні модифікації такого палива виявляються між 350 °С і 400 °С і характеризуються зниженням інтенсивності і розривом зв'язків С–О і С–С, утворенням алкільних зв'язків (С–С).

У діапазоні температур до 500 °С розриваються внутрішньомолекулярні зв'язки, матеріал втрачає пластичність, стає крихким. З підвищенням температури відбувається безперервне зниження інтенсивності валентних зв'язків –ОН і збільшення виходу ароматичних сполук, максимум яких залежить від співвідношення целюлози і лігніну в паливі і припадає на температури вище 600 °С.

У діапазоні температур 450–600 °С кільцева структура мономерів целюлози та лігніну руйнується з утворенням аліфатичних радикалів. При цьому відбувається велика кількість реакцій з розщепленням зв'язків С–С, С–О та радикальних реакцій з утворенням газів або летких сполук, в основному внаслідок розкладання ангідроцелюлози. Легкі периферійні групи СН₂, Н, ОН відриваються та виходять у вигляді газів.

При швидкому нагріванні відрив легких функціональних груп та деструкція відбуваються одночасно. Вихід газоподібних продуктів залежить від середовища. В окисному середовищі (як у проведених експериментах) легкі групи Н– та СО– швидко об'єднуються або окислюються, що призводить до збільшення частки СО₂ у газоподібних продуктах піролізу.

При подальшому збільшенні температури піролізу збільшується кількість розривів зв'язків у вихідній речовині, збільшується кількість дрібних радикальних уламків та, як наслідок, вихід газової фази.

Вигоряння коксового залишку є домінуючим процесом термічного розкладання частинок лушпиння соняшнику, який є найбільш тривалішим і визначає загальний час вигоряння ЛС. Цей етап визначає повноту енергетичного використання вуглецевого матеріалу частинок лушпиння, особливо при надходженні низькорекційного коксового залишку в низькотемпературну область камери згорання котла, що необхідно враховувати при його проектуванні.

Висновки

Клітинна модель лігноцелюлозної біомаси включає три основні компоненти – целюлозу, геміцелюлозу та лігнін. Лушпиння соняшнику містить близько 30–48 мас. % целюлози, 34–38 мас. % геміцелюлози та 17–26 мас. % лігніну. Залежно від структури відрізняється і елементний склад палива, і кількісний та якісний склад летких, і, як наслідок, теплота згорання. Крім того різні молекулярні структури окремих компонентів призводять до різних механізмів розкладання під час піролізу.

Лушпиння соняшника містить 14–18% (на робочу масу) зв'язаного вуглецю, 70–76% летких, 5–10% вологи. Теплота згорання Q_н^p ЛС коливається в межах 15–21 МДж/кг. Висока теплотворна здатність біомаси пов'язана з високим вмістом лігніну, оскільки лігнін характеризується приблизно на 30% більш високою теплотворною здатністю, ніж целюлоза та геміцелюлози. Таким чином, лушпиння соняшника має високу теплоту згорання саме через високий вміст лігніну.

При термічному розкладанні лушпиння соняшнику при швидкісному нагріві до температур 500–1000 °С утворюються легкі та твердий коксовий залишок (до 20–30% вихідної маси), який має низьку реакційну здатність і високу міцність. Динамічні криві виходу летких мають дві принципово різні ділянки. Перша з них відповідає виділенню і вигоранню летких, друга – вигоранню коксового залишку. Тривалішою стадією є вигоряння коксового залишку. Цей етап визначає повноту утилізації палива з лушпиння соняшнику, конструктивні особливості камери згорання, ефективність і режимні параметри технологічного процесу, що особливо важливо у разі потрапляння частинок у низькотемпературну зону котла. Отримано емпіричну залежність тривалості вигоряння ЛС в киплячому шарі від температури.

Завищені значення втрат теплоти з механічним недопалом при горінні лушпиння соняшнику в промислових апаратах пов'язані з кінцевою стадією – вигоранням низькорекційного коксового залишку. Цей етап рекомендується проводити при температурах вище 850–900 °С.

Список використаної літератури

1. Дахновська О. В. Шляхи використання соняшникового лушпиння. Збірник наукових праць Вінницького національного аграрного університету. Технічні науки. Вінниця, 2012. Вип. 11(2). С. 156–160. URL: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/znpvnutn_2012_11\(2\)_25](http://nbuv.gov.ua/UJRN/znpvnutn_2012_11(2)_25).
2. Гавриш В. І. Лушпиння соняшника як енергетичний ресурс переробних підприємств // Розвиток українського села – основа аграрної реформи в Україні: матеріали Причорноморської регіональної наук.-практ. конф. професорсько-викладацького складу, м. Миколаїв, 20–22 квітня 2022 р. Миколаїв, 2022. С. 41–44. URI: <https://dspace.mnau.edu.ua/jspui/handle/123456789/11441>

3. Баранник К. В., Волошин М. Д. Аналіз використання соняшникового лушпиння у якості палива. Збірник наук. праць Дніпровського державного технічного університету. Технічні науки. Кам'янське, 2017. Вип. 1. С. 157–160. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Znpddtu_2017_1_31.
4. Железна Т. А., Драгнев С. В., Баштовий А. І. Можливості заготівлі агробіомаси та виробництва біопалив з неї комунальними підприємствами в Україні. Теплофізика та Теплоенергетика. Київ, 2019. Вип. 41 (2). С. 88–96. URL: <https://doi.org/https://doi.org/10.31472/ttpe.2.2019.12>
5. Duca D., Toscano G., Riva G., Mengarelli C., Rossini G., Pizzi A., et al. Pedretti Quality of residues of the biodiesel chain in the energy field. *Industrial Crops and Products*. 2015. Vol. 75. Part A. P. 91–97. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.02.042>
6. Dunayevska N. I., Bondzyk D. L., Nehamin M. M., Miroshnichenko Ye. S. et al. Technology of Anthracite and Solid Biofuels Co-Firing in Pulverized Coal Boilers of TPP and CHP. *Science and Innovation*. 2020. Vol. 16. No. 5. P. 79–89. DOI: <https://doi.org/10.15407/scine16.05.079>
7. Volchyn I. A., Haponych L. S., Mokretskyy V. O. Estimation and forecasting of carbon dioxide emissions from coal-fired thermal power plants in Ukraine. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2022. Vol. 5. P. 80–88. DOI: <https://doi.org/10.33271/nvngu/2022-5/080>
8. Гелегуха Г. Г., Драгнев С. В., Железна Т. А., Баштовий А. І. Аналіз напрямків енергетичного використання побічної продукції виробництва соняшнику в Україні. Теплофізика та Теплоенергетика. 2020. Т. 42(4). С. 83–92. DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.31472/ttpe.4.2020.10>
9. Гапонич Л. С., Голенко І. Л., Топал О. І. Нормативне регулювання, сучасний стан поводження та перспективи енергетичного використання твердих побутових відходів в Україні, *The Problems of General Energy*. 2019. Т. 3 (58). С. 45–54. DOI: <https://doi.org/10.15407/pge2019.03.045>
10. Буляндра О., Гапонич Л., Голенко І., Топал О. Перспективи використання палива з твердих побутових відходів на ТЕЦ цукрових заводів. *Наукові праці НУХТ*. 2020. Т. 26. №3. С. 137–147.
11. Железна Т. А., Драгнев С. В., Баштовий А. І. Аналіз успішних прикладів виробництва теплової енергії з агробіомаси в Європі, *Теплофізика та Теплоенергетика*. 2022. Т. 45(2). С. 38–46. URL: <http://ihe.nas.gov.ua/index.php/journal/article/view/489>
12. Чернявський М. В., Мірошніченко С. С., Провалов О. Ю. Переведення котлів малої та середньої потужності зі щільним шаром на спалювання твердої паливної біомаси. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2021. № 1. С. 71–80. DOI: <https://doi.org/10.33070/etars.1.2021.08>
13. Ремешевська І. В., Гурець Н. В., Омельчук О. А. Аналіз ефективності виробничої діяльності енергогенеруючого комплексу на біомасі ТОВ «АПК «СВГРОЙЛ». Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова. 2017. Т. 3. С. 136–142. DOI: <https://doi.org/10.15589/jnn20170317>
14. Topal A., Holenko I., Haponych L. Clean utilization of municipal solid wastes and alternative fuels derived from it. *Environmental Problems*. 2020. Vol. 5. No. 40. P. 202–209, DOI: <https://doi.org/10.23939/ep2020.04.202>.
15. Lin Y., Cho J., Tompssett G., Westmoreland P., Huber G. Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009. Vol. 113. No. 46. P. 20097–20107. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp906702p>
16. Weerachanchai P., Horio M., Tangsathitkulchai C. Effects of gasifying conditions and bed materials on fluidized bed steam gasification of wood biomass. *Bioresource Technology*. 2009. Vol. 100. No. 3. P. 1419–1427. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.08.002>.
17. Yaman S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*. 2004. Vol. 45. No. 5. P. 651–671. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00177-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00177-8)
18. Al-Farraj A., Marsh R., Steer J. A. Comparison of the Pyrolysis of Olive Kernel Biomass in Fluidised and Fixed Bed Conditions. *Waste Biomass Valor*. 2017. Vol. 8. P. 1273–1284. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9670-6>
19. Xue Q., Dalluge D., Heindel T. J., Fox R. O., Brown R. C. Experimental validation and CFD modeling study of biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors. *Fuel*. July 2012. Vol. 97. P. 757–769, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.065>.
20. Balat M., Balat M., Kurtay E., Balat H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*. Dec 2009. Vol. 50. No. 12. P. 3147–3157. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.014>
21. Kim H. J., Kasadani Y., Li L., Shimizu T., Kim L.-H.. Combustion and thermal decomposition characteristics of brown coal and biomass. *Journal of Energy Engineering*. Dec. 2012. Vol. 21. No. 4. P. 373–377, DOI: <https://doi.org/10.5855/ENERGY.2012.21.4.373>
22. Morgan T., Kandiyoti R. Pyrolysis of Coals and Biomass: Analysis of Thermal Breakdown and Its Products. *Chemical Reviews*. Oct. 2014. Vol. 114(3). P. 1547–1607. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr400194p>

23. Solomon P. R., Hamblen D. G., Serio M. A., Yu Z.-Z., Charpenay S. A characterization method and model for predicting coal conversion behaviour. *Fuel*. April 1993. Vol. 72(4). P. 469-488. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90106-C](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90106-C).
24. Yu J., Paterson N., Blamey J., Millan M. Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel*. 2017. Vol. 191. P. 140–149. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.057>.
25. Kabir G., Hameed B. H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. April 2017. Vol. 70. P. 945–967 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.001>.
26. Shen D., Xiao R., Gu S., Zhang H. The Overview of Thermal Decomposition of Cellulose in Lignocellulosic Biomass. InTechOpen. *Cellulose – Biomass Conversion*. Edited by Theo van de Ven and John Kadla. Aug. 2013. DOI: <https://doi.org/10.5772/51883>
27. Giudicianni P., Cardone G., Ragucci R. Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: thermal decomposition of biomass components mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. March 2013. 100. P. 213–222. DOI: [10.1016/j.jaap.2012.12.026](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.026)
28. Das A., Mondal C., Roy S. Pretreatment methods of lignocellulosic biomass: A review. *Journal of Engineering Science and Technology*. Dec. 2015. Vol. 8. No. 5. P. 141–165. DOI: <http://www.jestr.org/downloads/Volume8Issue5/fulltext85202015.pdf>.
29. Ahmad N., Aslam S., Hussain N., Bilal M., Iqbal H. Transforming Lignin Biomass to Value: Interplay Between Ligninolytic Enzymes and Lignocellulose Depolymerization. *BioEnergy Research*. Sep. 2022. Vol. 16. P. 1246–1263. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12155-022-10541-y>
30. Mankar A. R., Pandey A., Modak A., Pant K. K. Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances. *Bioresource Technology*. August 2021. Vol. 334. 125235. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125235>
31. Zhou X., Broadbelt L. J., Vinu R. Chapter Two – Mechanistic Understanding of Thermochemical Conversion of Polymers and Lignocellulosic Biomass. *Advances in Chemical Engineering*. 2016. Vol. 49. P. 95–198. DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.ache.2016.09.002>.
32. Marx S., Chiyanzu I., Piyo N. Influence of reaction atmosphere and solvent on biochar yield and characteristics. *Bioresource Technology*. July 2014. Vol. 164. P. 177–183. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.067>.
33. Camargo D., Gomes S. D., Felipe M. D., Sene L. Response of by-products of sunflower seed processing to dilute-acid hydrolysis aiming fermentable sugar production. *Journal of Food Agriculture & Environment*. Jan. 2014. Vol. 12. No. 2. P. 239–246. DOI: <https://doi.org/10.1234/4.2014.4442>
34. Demirbas A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Processing Technology*. June 2007. Vol. 88. No. 6. P. 591–597. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.010>
35. Foppa Pedretti E., Del Gatto A., Pieri S., et al. Experimental Study to Support Local Sunflower Oil Chains: Production of Cold Pressed Oil in Central Italy. *Agriculture*. Oct. 2019. Vol. 9. No. 11. P. 231. DOI: <https://doi.org/10.3390/agriculture9110231>
36. Осьмак О.О., Сєрьогін О. О. Альтернативні види палива – перспективний напрям розвитку енергетичного комплексу України. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. Март 2021. №1, С. 53–58, DOI: <https://doi.org/10.33070/etars.1.2021.06>
37. Novaes E., Kirst M., Chiang V., Winter-Sederoff H., Sederoff R. Lignin and Biomass: A Negative Correlation for Wood Formation and Lignin Content in Trees. *Plant Physiology*. October 2010. Vol. 154. No. 2. P. 555–561. DOI: <https://doi.org/10.1104/pp.110.161281>
38. Niu H., Liu N. Thermal decomposition of pine branch: Unified kinetic model on pyrolytic reactions in pyrolysis and combustion. *Fuel*. Nov. 2015. Vol. 160. P. 339–345. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.108>
39. Romero Millán L. M., Sierra Vargas F. E, Nzihou A. Kinetic Analysis of Tropical Lignocellulosic Agrowaste Pyrolysis. *BioEnergy Research*. Sept. 2017. Vol. 10. P. 832–845. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12155-017-9844-5>
40. Pielsticker S., Gövert B., Umeki K., Kneer R. Flash Pyrolysis Kinetics of Extracted Lignocellulosic Biomass Components. *Frontiers in Energy Research*. Sept. 2021. Vol. 9. 737011. DOI: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.737011>
41. Lv G, Wu S., Yang G., Chen J., Liu Y., Kong F. Comparative Study of Pyrolysis Behaviors of Corn Stalk and its Three Components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. Vol. 104. P. 185–193. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.08.005>
42. Shen D. K., Gu S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresource Technology*. Dec. 2009. Vol. 100. No. 24. P. 6496–6504. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.095>
43. Geldart D. Types of gas fluidization. *Powder Technology*. May 1973. Vol. 7. No. 5. P. 285–292. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(73\)80037-3](https://doi.org/10.1016/0032-5910(73)80037-3).

O. Topal¹, Cand. Sc. (Eng.), Senior Researcher, ORCID 0000-0002-9458-9420
L. Haponych¹, Cand. Sc. (Eng.), Senior Researcher, ORCID 0000-0003-4611-3193
I. Holenko¹, Cand. Sc. (Eng.), ORCID 0000-0003-3487-8025
S. Kobzar^{1,2}, Cand. Sc. (Eng.), Senior Researcher, ORCID 0000-0002-8615-4400

¹Thermal Energy Technology Institute of the NASU

²Institute of Engineering Thermophysics of the NASU

STUDYING THE REGULARITIES OF THERMAL DECOMPOSITION OF SUNFLOWER HUSK UNDER CONDITIONS OF HIGH-SPEED HEATING

Fuel waste from oil extraction plants – sunflower husk – is used to replace organic fuel. The study of the regularities of thermal decomposition of the husk under conditions of high-speed heating in boilers is the aim of this work.

The cellular model of sunflower husk (SH) includes three main components – 30–48% cellulose, 34–38% hemicellulose and 17–26% lignin. Depending on the structure, the elemental composition of the fuel, the quantitative and qualitative composition of volatiles, and, as a result, the calorific value differ. In addition, different molecular structures of individual components lead to different decomposition mechanisms during pyrolysis. Sunflower husk contains 14–18% (by weight) of bound carbon, 70–76% of volatiles, and 5–10% of moisture. The calorific value Q_n^r of the husk ranges from 15–21 MJ/kg.

The thermal decomposition of SH in a fluidised bed at temperatures of 500–1000 °C produces volatiles and solid coke residue (up to 20–30% of the initial mass), which has low reactivity and high strength. To record waste gas yields, an experimental method was used to study the thermal processing of fuel in a laboratory reactor under conditions of high-speed heating in a fluidised bed using a mass spectrometer. Dynamic curves of waste gas yields have two distinctive sections: the first one corresponds to the release and burnout of volatiles, and the second, longer one – to the burnout of coke residue. The second stage determines the completeness of the utilisation of sunflower husk fuel, the design features of the combustion chamber, efficiency and operating parameters of the process. To reduce heat losses due to mechanical underburning, it is recommended to carry out this stage at temperatures above 850–900 °C. With an increase in temperature, a decrease in the total duration of husk burnout is observed. An empirical dependence of the burnout time of the husk in the fluidised bed on the temperature T was obtained: $\tau = 3,55 \cdot 10^5 / T^{1,53} \pm 2, s$.

Keywords: husk, biomass, waste to energy, pyrolysis, combustion, heat and mass transfer

References

1.O. V. Dakhnovska, “Shliakhy vykorystannia soniashnykovoho lushpynnia”, “Zbirnyk Naukovykh Prats Vinnytskoho Natsionalnoho Ahrarnoho Universytetu. Serii: Tekhnichni Nauky”, vol. 11, no. 2. pp. 156-160, 2012. Available: http://nbuv.gov.ua/UJRN/znpvnutn_2012_11%282%29__25

2.V. I. Havrysh. “Lushpynnia soniashnyka yak enerhetychni resurs pererobnykh pidpriemstv”, in Conf. Prychornomorska Rehionalna Naukovo-Praktychna Konferentsia “Rozvytok Ukrainskoho Sela – Osnova Ahrarnoi Reformy v Ukraini”, Mykolaiv, Ukraina, pp. 41-44, 2022. Available: <https://dspace.mnau.edu.ua/jspui/handle/123456789/11441>

3.K. V. Barannyk and M. D. Voloshyn, “Analiz vykorystannia soniashnykovoho lushpynnia u yakosti palyva”, Zbirnyk Naukovykh Prats Dniprovskoho Derzhavnoho Tekhnichnoho Universytetu. Tekhnichni Nauky, vol. 1, pp. 157-160, 2017. Available: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Znpddtu_2017_1_31

4.T. Zheliezna, S. Drahniiev, and A. Bashtovyi, “Opportunities for harvesting agrobiomass and production of biofuels by municipal enterprises in Ukraine”, Thermophysics and Thermal Power Engineering, vol. 41, no. 2, pp. 88-96, Mar. 2019. Available: <https://doi.org/https://doi.org/10.31472/tpe.2.2019.12>

5.D. Duca, G. Toscano, G. Riva, C. Mengarelli, G. Rossini, A. Pizzi, et al., “Pedretti Quality of residues of the biodiesel chain in the energy field”, Industrial Crops and Products, vol. 75, Part A, pp. 91-97, Nov. 2015. Available: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.02.042>

6.N. I. Dunayevska, D. L. Bondzyk, M. M. Nehamin, Ye. S. Miroshnichenko, I. V. Beztseynyi, V. Ya. Evtukhov, et al., “Technology of Anthracite and Solid Biofuels Co-Firing in Pulverized Coal Boilers of TPP and CHP”, Science and Innovation, vol. 16, no. 5, pp. 79-89, 2020. Available: <https://doi.org/10.15407/scine16.05.079>

7.I. A. Volchyn, L. S. Haponych, and V. O. Mokretskyy, “Estimation and forecasting of carbon dioxide emissions from coal-fired thermal power plants in Ukraine”, Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu, vol. 5, pp. 080 – 088, Oct. 2022. Available: <https://doi.org/10.33271/nvngu/2022-5/080>

8.G. Geletukha, S. Drahniiev, T. Zheliezna, and A. Bashtovyi, “Analysis of directions of using sunflower production by-products for energy in Ukraine (review)”, Thermophysics and Thermal Power Engineering, vol. 42, no. 4, pp. 83-92, Jun. 2020. Available: <https://doi.org/https://doi.org/10.31472/tpe.4.2020.10>

9.L. S. Haponych, I. L. Golenko, and A. I. Topal, “Legislation, current situation and prospects of using

municipal solid waste as energy resource in Ukraine”, *The Problems of General Energy*, vol. 3, no. 58, pp. 45–54, 2019. Available: <https://doi.org/10.15407/pge2019.03.045>

10.O. Bulyandra, L. Haponych, I. Golenko, and O. Topal, “Prospects of the use of fuel from municipal solid waste at tpp of sugar factories”, *Scientific Works of NUFT*, Vol. 26, no. 3, pp. 137-147, June 2020.

11.T. Zheliezna, S. Drahnev, and A. Bashtovyi, “Analysis of successful cases of heat production from agrobiomass in Europe”, *Thermophysics and Thermal Power Engineering*, vol. 45, no. 2, pp. 38-46, Aug. 2022. Available: [//ihe.nas.gov.ua/index.php/journal/article/view/489](http://ihe.nas.gov.ua/index.php/journal/article/view/489)

12.M. Cherniavskyi, Y. Miroshnychenko, and O. Provalov, “Conversion of low and medium power boilers for combustion of solid fuel biomass”, *Energ. Tech. & Res. Sav.*, no. 1, pp. 71-80, Mar. 2021. Available: <https://doi.org/10.33070/etars.1.2021.08>

13.I. V. Remeshevska, N. V. Gurets, and O. A. Omelchuk, “Analysis of efficiency of the industrial activity of the biomass energy-generating complex at the agroindustrial company Eugroil Ltd”, *Collection of Scientific Papers of Admiral Makarov National University of Shipbuilding*, vol. 3, pp. 136-142, 2017. Available: DOI 10.15589/jnn20170317

14.A. Topal, I. Holenko, and L. Haponych, “Clean utilization of municipal solid wastes and alternative fuels derived from it”, *Environmental Problems*, vol. 5, no. 40, pp. 202-209, 2020. Available: <https://doi.org/10.23939/ep2020.04.202>.

15.Y. Lin, J. Cho, G. Tompsett, P. Westmoreland, and G. Huber, "Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 46, p. 20097-20107, Oct. 2009. Available: <https://doi.org/10.1021/jp906702p>

16.P. Weerachanchai, M. Horio, and C. Tangsathitkulchai, “Effects of gasifying conditions and bed materials on fluidized bed steam gasification of wood biomass”, *Bioresource Technology*, vol. 100, no. 3, pp. 1419-1427, Feb. 2009. Available: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.08.002>.

17.S. Yaman, “Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks”, *Energy Conversion and Management*, 45, no. 5, pp. 651-671, March 2004. Available: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00177-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00177-8)

18.A. Al-Farraj, R. Marsh, and J. A. Steer, “Comparison of the Pyrolysis of Olive Kernel Biomass in Fluidised and Fixed Bed Conditions”, *Waste Biomass Valor*, vol. 8, pp. 1273–1284, June 2017. Available: <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9670-6>

19.Q. Xue, D. Dalluge, T. J. Heindel, R. O. Fox, and R. C. Brown, “Experimental validation and CFD modeling study of biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors”, *Fuel*, vol. 97, pp. 757-769, July 2012. Available: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.065>.

20.M. Balat, M. Balat, E. Kırtay, and H. Balat, “Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems”, *Energy Conversion and Management*, vol. 50, no. 12, pp. 3147-3157, Dec. 2009. Available: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.014>

21.H. J. Kim, Y. Kasadani, L. Li, T. Shimizu, and L.-H. Kim, “Combustion and thermal decomposition characteristics of brown coal and biomass,” *Journal of Energy Engineering*, vol. 21, no. 4., pp. 373–377, Dec. 2012. Available: <https://doi.org/10.5855/ENERGY.2012.21.4.373>

22.T. Morgan and R. Kandiyoti, “Pyrolysis of Coals and Biomass: Analysis of Thermal Breakdown and Its Products”, *Chemical Reviews*, vol. 114(3), pp. 1547–1607, Oct. 2014. Available: <https://doi.org/10.1021/cr400194p>

23.P. R. Solomon, D. G. Hamblen, M. A. Serio, Z.-Z. Yu, and S. Charpenay, “A characterization method and model for predicting coal conversion behaviour”, *Fuel*, vol. 72(4), pp. 469-488, April 1993. Available: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90106-C](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90106-C).

24.J. Yu, N. Paterson, J. Blamey, and M. Millan, “Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass”, *Fuel*, 191, pp. 140-149, March 2017. Available: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.057>.

25.G. Kabir and B. H. Hameed, “Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, pp. 945-967, April 2017. Available: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.001>.

26.D. Shen, R. Xiao, S. Gu, and H. Zhang, ‘The Overview of Thermal Decomposition of Cellulose in Lignocellulosic Biomass’, *Cellulose – Biomass Conversion*. InTechOpen, Aug. 2013. Available: <https://doi.org/10.5772/51883>

27.P. Giudicianni, G. Cardone, and R. Ragucci, “Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: thermal decomposition of biomass components mixtures”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, pp. 213-222, March 2013. Available: [10.1016/j.jaap.2012.12.026](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.026)

28.A. Das, C. Mondal, and S. Roy, “Pretreatment methods of lignocellulosic biomass: A review”, *Journal of Engineering Science and Technology*, vol. 8, no. 5, pp. 141-165, Dec. 2015. Available: <http://www.jestr.org/downloads/Volume8Issue5/fulltext85202015.pdf>.

29.N. Ahmad, S. Aslam, N. Hussain, M. Bilal, and H. Iqbal, “Transforming Lignin Biomass to Value: Interplay Between Ligninolytic Enzymes and Lignocellulose Depolymerization”, *BioEnergy Research*, vol. 16,

pp. 1246–1263. Sep. 2022. Available: <https://doi.org/10.1007/s12155-022-10541-y>

30.A. R. Mankar, A. Pandey, A. Modak, and K. K. Pant, “Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances”, *Bioresource Technology*, vol. 334, 125235, August 2021. Available: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125235>

31.X. Zhou, L. J. Broadbelt, and Vinu R., “Chapter Two - Mechanistic Understanding of Thermochemical Conversion of Polymers and Lignocellulosic Biomass”, *Advances in Chemical Engineering*, vol. 49, pp. 95-198, 2016. Available: <https://doi.org/10.1016/bs.ache.2016.09.002>.

32.S. Marx, I. Chiyanzu, and N. Piyo, “Influence of reaction atmosphere and solvent on biochar yield and characteristics”, *Bioresource Technology*, vol. 164, pp. 177-183, July 2014. Available: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.067>.

33.D. Camargo, S. D. Gomes, M. D. Felipe, L. Sene, “Response of by-products of sunflower seed processing to dilute-acid hydrolysis aiming fermentable sugar production”, *Journal of Food Agriculture & Environment*, vol. 12, no. 2, pp. 239-246, Jan. 2014. Available: DOI: <https://doi.org/10.1234/4.2014.4442>

34.A. Demirbas, “The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis”, *Fuel Processing Technology*, vol. 88, no. 6, pp. 591-597, June 2007. Available: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.010>

35.E. Foppa Pedretti, A. Del Gatto, S. Pieri, L. Mangoni, A. Ilari, M. Mancini, G. Feliciangeli, et al., “Experimental Study to Support Local Sunflower Oil Chains: Production of Cold Pressed Oil in Central Italy,” *Agriculture*, vol. 9, no. 11, p. 231, Oct. 2019. Available: <https://doi.org/10.3390/agriculture9110231>

36.A. Osmak and A. Seregin, “Alternative fuels – a promising direction for the energy complex of Ukraine”, *Energ. Tech. & Res. Sav.*, no. 1, pp. 53-58, Mar. 2021. Available: <https://doi.org/10.33070/etars.1.2021.06>

37.E. Novaes, M. Kirst, V. Chiang, H. Winter-Sederoff and R. Sederoff, “Lignin and Biomass: A Negative Correlation for Wood Formation and Lignin Content in Trees”, *Plant Physiology*, vol. 154, no. 2, pp. 555–561, October 2010. Available: <https://doi.org/10.1104/pp.110.161281>

38.H. Niu and N. Liu, “Thermal decomposition of pine branch: Unified kinetic model on pyrolytic reactions in pyrolysis and combustion”, *Fuel*, vol. 160, pp. 339-345, Nov. 2015. Available: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.108>

39.L. M. Romero Millán, F. E Sierra Vargas., and A. Nzihou, “Kinetic Analysis of Tropical Lignocellulosic Agrowaste Pyrolysis”, *BioEnergy Research*, vol. 10, pp. 832–845, Sept. 2017. Available: <https://doi.org/10.1007/s12155-017-9844-5>

40.S. Pielsticker, B. Gövert, K. Umeki, R. Kneer, “Flash Pyrolysis Kinetics of Extracted Lignocellulosic Biomass Components”, *Frontiers in Energy Research*, vol. 9, 737011, Sept. 2021. Available: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.737011>

41.G. Lv, S. Wu, G. Yang, J. Chen, Y. Liu, and F. Kong, “Comparative Study of Pyrolysis Behaviors of Corn Stalk and its Three Components”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 104, pp. 185–193, 2013. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.08.005>

42.D. K. Shen, S. Gu, “The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products”, *Bioresource Technology*, vol. 100, no. 24, pp. 6496-6504, Dec. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.095>

43.D. Geldart, “Types of gas fluidization”, *Powder Technology*, vol. 7, no. 5, pp. 285-292, May 1973. Available: [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(73\)80037-3](https://doi.org/10.1016/0032-5910(73)80037-3).

Надійшла: 30.11.2023

Received: 30.11.2023