

УДК 620.9:662.62

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НИЗИННОГО И ВЕРХОВОГО ТОРФА

© 2020 г. С. И. Исламова^{1,*}, С. С. Тимофеева^{1,**}, А. Р. Хаматгалимов^{2,***}, Д. В. Ермолаев^{1,****}

¹ ФИЦ Казанского научного центра РАН, лаборатория энергетических систем и технологий
Института энергетики и перспективных технологий, 420111 Казань, Россия

² Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова ФИЦ Казанского научного центра РАН,
420111 Казань, Россия

*e-mail: isvetulia@mail.ru

**e-mail: zvezdochka198512@mail.ru

***e-mail: ayrat_kh@iopc.ru

****e-mail: energoed@gmail.com

Поступила в редакцию 11.10.2019 г.

После доработки 31.10.2019 г.

Принята к публикации 10.02.2020 г.

Впервые изучено термическое разложение двух типов торфа Владимирской области России в инертной среде аргона при совместном использовании методов термогравиметрии, ИК-Фурье-спектроскопии и кинетического анализа. Большая часть газообразных продуктов (CO_2 , CO , CH_4) выделялась на основной стадии пиролиза при температуре разложения 150–540°C, что сопровождалось наибольшей потерей массы. В результате термического разложения преобладающая часть органического вещества торфа переходила в газовую фазу. Для расчета кинетических параметров термического разложения торфа использован интегральный изоконверсионный метод Озава–Флинн–Уолла, а для определения механизма разложения – метод Криадо. Значения энергии активации торфа находились в диапазоне 54–271 кДж/моль, при этом передача тепла происходила путем трехмерной диффузии.

Ключевые слова: торф, пиролиз, термогравиметрический анализ, кинетика, температура, энергия активации

DOI: 10.31857/S0023117720030044

Торфяные ресурсы относятся к медленно возобновляемой биомассе и рассматриваются в качестве перспективного местного топлива в регионах, которые не имеют собственных запасов жидких углеводородов и угля, либо разработка месторождений таких топлив экономически нецелесообразна [1]. Ежегодный прирост торфа на болотах России составляет 250 млн т условной влажности. Торф и торфяные продукты успешно используются на крупных электростанциях и предприятиях малой мощности при производстве тепла и электроэнергии во многих странах мира [2–6]. При этом торф может непосредственно сжигаться в энергоустановках как самостоятельно, так и в смеси с другим топливом в котельных агрегатах. Низкосортное торфяное сырье может перерабатываться с получением топливных брикетов, кокса, торрефикатов, а также подвергаться термохимической переработке в процессах пиролиза и газификации с получением газообразного топлива,

пригодного для производства энергии в газовых турбинах [7–9].

Процесс пиролиза торфа представляет собой наибольший интерес для изучения, поскольку является предварительным этапом в процессах газификации и горения, и при термическом разложении не требует присутствия кислорода в реакционной атмосфере. В результате термохимической конверсии происходят сложные процессы преобразования компонентов органической массы торфа в газообразные углеводороды, водяной пар, водород, метанол, кислоты, кетоны, эфиры, кокс, гудрон, нефтяной сорбент и активированный уголь. Механизм поведения торфа при термохимической конверсии до конца не изучен и зависит от множества факторов, как внешних (температура, давление, скорость нагрева), так и внутренних (химического состава топлива, плотности, минеральной части, влажности и др.), влияющих на характеристики и кинетику его термического разложения. Следовательно, в каждом

конкретном случае необходимо проведение отдельных экспериментальных исследований [10].

Как известно, торф представляет собой смесь более чем ста органических соединений непостоянного состава. В связи с этим, сложность пиролиза торфа заключается в наличии одновременно большого количества различных реакций с неизвестными механизмами, что требует использования соответствующих кинетических моделей для их описания [11]. Наиболее важным инструментом изучения механизма процесса пиролиза является кинетический анализ с использованием неизоэнтальпических методов исследований, в частности ТГА. Термогравиметрический анализ помимо определения значений потери массы позволяет провести процесс термического разложения при разных скоростях нагрева [12–16]. Кинетическое моделирование термического разложения важно для прогнозирования поведения торфа при его использовании в качестве возобновляемого источника энергии.

Общепринято, что в процессе термического разложения энергия активации остается постоянной. Однако было доказано, что в твердофазных реакциях энергия активации изменяется в зависимости от степени конверсии. Это изменение может быть обнаружено безмодельными изоконверсионными методами [17–20]. Изоконверсионный кинетический анализ использует зависимость эффективной энергии активации от конверсии или температуры для создания кинетических прогнозов и предварительного изучения механизмов термически стимулированных процессов. Такой анализ обеспечивает компромисс между упрощенной, но широко используемой одношаговой кинетической обработкой Аррениуса и распространенным появлением процессов, кинетика которых является многоступенчатой и/или неаррениусовской [21].

В работе [12] методом ТГА были исследованы термические характеристики торфа, тростника, лигнита, битуминозного угля и их смесей с торфом в условиях пиролиза. Кинетический анализ был проведен с использованием кинетической модели Аррениуса в неизоэнтальпических условиях. Авторы [22] для кинетического анализа пиролиза торфа использовали изоконверсионный метод Киссинджера–Акахира–Сануэ (КАС) без предположения конкретной кинетической модели. Сравнение полученных значений термокинетических постоянных с результатами прямой задачи дало удовлетворительное согласование. В работе [11] применялось одноступенчатое моделирование кинетики пиролиза с использованием метода Коатса–Редферна. Было предложено несколько кинетических уравнений для описания твердотельных реакций, таких как случайное зарождение и рост ядер, диффузия и реакции на

границе раздела фаз, которые используются в течение последних десятилетий [23–25]. Таким образом, знания о механизмах и кинетических параметрах, контролирующих термическое разложение торфа, важны для понимания процессов термохимической конверсии.

Цель данной работы – исследование пиролиза верхового и низинного торфа с совместным применением методов термогравиметрии, ИК-Фурье-спектроскопии и кинетического анализа для прогнозирования поведения торфа при его использовании в качестве возобновляемого источника энергии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования. Исследовались образцы торфа низинного и верхового типов с торфяного месторождения Владимирской области РФ. Низинный торф представлял собой влажную темно-коричневую массу с неоднородной структурой, в составе которой определялись крупные стебли сухих растений, кора деревьев, сухие листья. Верховой торф представлял собой рыхлую коричневую массу с волокнистой структурой, включающую остатки сфагновых мхов.

Элементный анализ образцов торфа осуществлялся на СНNS-анализаторе *EuroEA3000* (Италия). Измерение рабочей влажности, насыпной плотности, зольности, теплоты сгорания и выхода летучих образцов торфа проводилось в соответствии с нормативными документами. Теплота сгорания исследуемых образцов определялась в калориметре *ИКА С200*. Элементный состав и теплотехнические характеристики образцов торфа представлены в табл. 1.

Элементный состав исследованных образцов торфа соответствует промежуточному положению между бурными углями и древесной биомассой различных пород. Полученные высокие значения влажности свидетельствуют о необходимости предварительной подготовки низинного и верхового торфов для дальнейшего использования в энергетике с применением процессов сушки, размола. Низинный торф имеет большее значение влажности и, соответственно, меньшую величину удельной теплоты сгорания (12.8%). Теплотворную способность верхового торфа (18.2%) по величине можно соотнести с теплотворной способностью древесной биомассы. Верховой торф также имеет преимущество по сравнению с низинным торфом в большем содержании летучих веществ (81%) и низкой зольности (6.9%). Насыпная плотность обоих торфов практически не отличается.

Термический анализ. Перед началом исследований образцы низинного и верхового торфа были высушены в сушильном шкафу ШСЛ-43/250В

при температуре 105°C до воздушно-сухого состояния и подвергнуты размолу в планетарной шаровой мельнице Активатор-2SL с отбором частиц не более 3 мм. Образцы низинного и верхового торфа подвергали термогравиметрическому анализу в инертной атмосфере аргона в сочетании с ИК-Фурье-спектроскопией. ТГ-анализатор STA449-F3 (“NETZSCH”, Германия) использовали для измерения и регистрации изменения массы образца в зависимости от температуры в ходе реакции пиролиза. Для снятия ИК-Фурье-спектров газообразных продуктов был использован ИК-Фурье-спектрометр Tensor 27 (“Bruker Corp.”, США). При температуре выше 1000°C процесс пиролиза для биотоплив можно считать практически законченным, поэтому термогравиметрические кривые были получены при трех различных скоростях нагрева (5, 10, 20°C/мин) от комнатной температуры до 1000°C. Газообразный аргон использовали в качестве инертного продувочного газа для вытеснения воздуха в зоне пиролиза, что позволило избежать нежелательного окисления образца и, тем самым, улучшить точность результатов исследования. Кривые изменения массы образцов (ТГ) использованы для оценки кинетики пиролиза [26].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термогравиметрический анализ. В ходе экспериментальных исследований получены ТГ- и ДТГ-кривые изменения массы и скорости изменения массы от температуры для низинного (рис. 1, а) и верхового торфа (рис. 1, б). У обоих типов торфа профили ТГ- и ДТГ-кривых сходны между собой, и с ростом скорости нагрева температура и амплитуда пиков, соответствующих термическому эффекту, постепенно увеличиваются, что согласуется с данными работ [27, 28]. На ДТГ-кривых наблюдаются две точки экстремума при температуре 340 и 430°C для низинного торфа (рис. 1, а), 310 и 450°C для верхового (без учета процесса сушки) (рис. 1, б), причем с повышением скорости нагрева для низинного торфа второй экстремум сглаживается со сдвигом температуры экстремума до 450°C. Для верхового торфа характерны наиболее выраженные пики потери массы при всех скоростях нагрева. Для обоих типов торфа при скорости нагрева 20 К/мин наблюдается ярко выраженный пик в отличие от более низких скоростей.

Термическое разложение органической массы торфа в инертной среде осуществлялась в несколько стадий. Начальная стадия проходила в температурном интервале 25–150°C, при этом средняя потеря массы составляла около 8%. Испарение влаги при низкой скорости нагрева заканчивалась раньше, чем при более высоких скоростях нагрева. Рост температуры приводил к

Таблица 1. Теплотехнические характеристики образцов низинного и верхового торфа Владимирской области

| Характеристика | Низинный торф | Верховой торф |
|---------------------------------------|---------------|---------------|
| Влажность, % | 74 | 62 |
| Содержание летучих веществ, % | 75 | 81 |
| Зольность, % | 16.3 | 6.9 |
| Удельная теплота сгорания, МДж/кг | 12.8 | 18.2 |
| Насыпная плотность, кг/м ³ | 559 | 550 |
| Элементный состав, % на сухую массу | | |
| С | 42.6 | 46.9 |
| Н | 5.5 | 5.9 |
| N | 1.5 | 0.4 |
| O | 33.8 | 39.6 |
| S | 0.3 | 0.3 |

увеличению интенсивности термического разложения и скорости выделения летучих веществ. Далее при температуре 150–540°C имела место основная стадия термического разложения, сопровождающаяся наибольшей потерей массы (около 46%). В середине температурного интервала около 300°C наблюдалась максимальная скорость потери массы, что согласуется с [29].

Разложение коксового остатка происходило при температурах 500–1000°C при средней величине потери массы 6.5%. При температурах около 700°C преобладали реакции терморазложения лигнина [30]. При достижении 1000°C средняя величина остаточной массы для низинного торфа составляла около 44%, для верхового – 35%. Разница в величинах остаточной массы объясняется наличием большого количества минеральных соединений в образце низинного торфа, а также различием в групповом химическом составе, структуре органического вещества, степенью разложения [31]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что термические свойства исследованных типов торфа хорошо сочетаются со свойствами древесной биомассы.

ИК-Фурье-спектроскопический анализ. Сигналы поглощения газов, выделяющихся из ТГ-анализатора, были получены с помощью ИК-Фурье-спектрометра. Для каждого вида торфа представлены кривые Грамм–Шмидта (рис. 2, а,б), отражающие интегральную интенсивность максимумов поглощения выделяемых газообразных веществ при скорости нагрева 20°C/мин, что позволило выявить области наибольшего газоразделения. На рис. 2, а,б видны кривые спектра при 130.1 и 116.8°C, характеризующие первый максимум поглощения газообразных веществ. Колебания

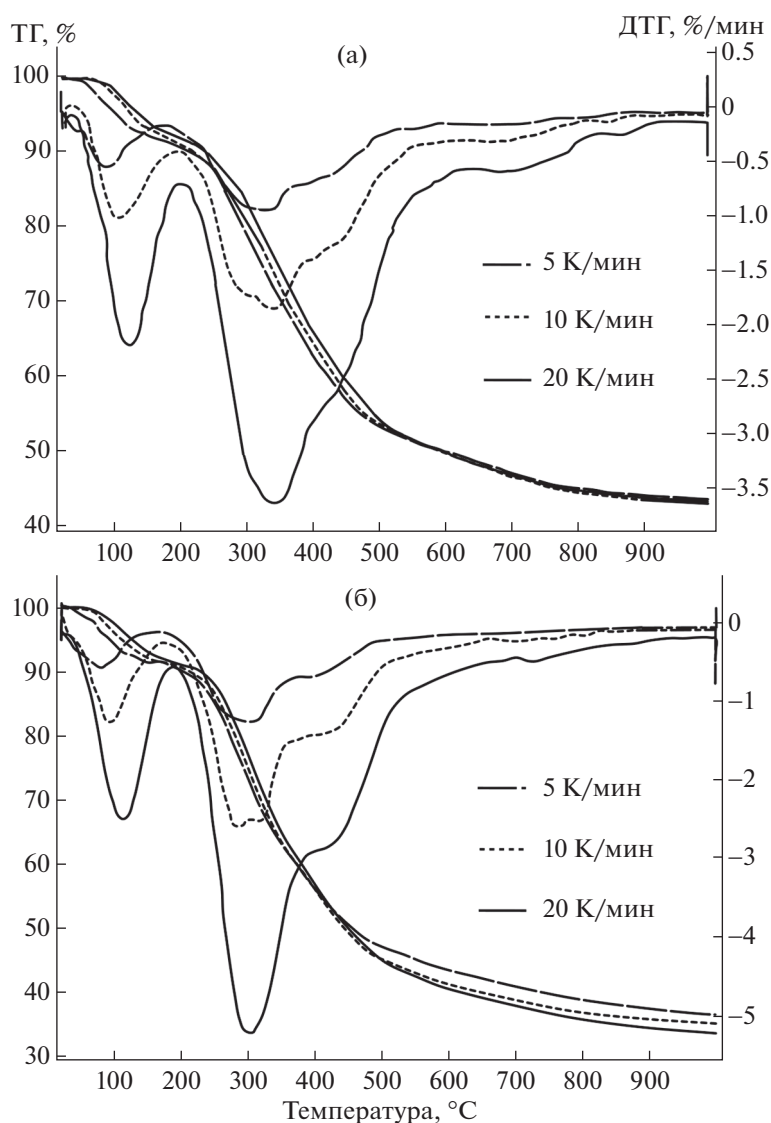


Рис. 1. ТГ- и ДТГ-кривые исследуемых образцов: низинный торф (а); верховой торф (б).

ния спектров в диапазоне волновых чисел $1250\text{--}1600$ и $3500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ указывают на образование большого количества водяного пара, полученного в результате разложения кислородсодержащих групп [29].

Далее кривые спектра при 348.3 и 303.2°C характеризуют второй максимум. Здесь сразу заметны значительные полосы в диапазоне волновых чисел $2240\text{--}2400\text{ см}^{-1}$, а также полосы спектра в пределах $700\text{--}750\text{ см}^{-1}$, что является следствием колебания CO_2 . Согласно [32], основным вкладом в количество CO_2 при низких температурах считается процесс пиролиза гемицеллюлозы. Незначительные полосы в пределах $2750\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ связаны с колебанием метила и метилена, т.е. образуется небольшое количество алифатических углеводородов [29]. Отсутствие явных полос при

3050 см^{-1} и слегка заметные полосы в диапазоне $2020\text{--}2220\text{ см}^{-1}$ указывают на колебания CH_4 и CO . Полосы спектра в пределах $900\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ указывают на наличие эфира ($\text{C}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$). Также присутствуют колебания водяного пара ($1250\text{--}1600$ и $3500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$). Заметные полосы спектра в интервале $1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ указывают на присутствие ароматических углеводородов ($\text{C}=\text{C}$, $=\text{C}\text{--}\text{H}$), а в интервале $1600\text{--}1850$ — на присутствие карбонильных соединений ($\text{C}=\text{O}$) [33–35].

Кривые спектра при 506.8 и 483.7°C характеризуют третий максимум. Полосы в пределах $700\text{--}750$, $2240\text{--}2400$ и $2750\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ становятся более интенсивными, что особенно заметно на рис. 2, б. Таким образом, при более высокой температуре увеличивается выделение углекислого газа и метана, что, вероятно, возникает из-за пи-

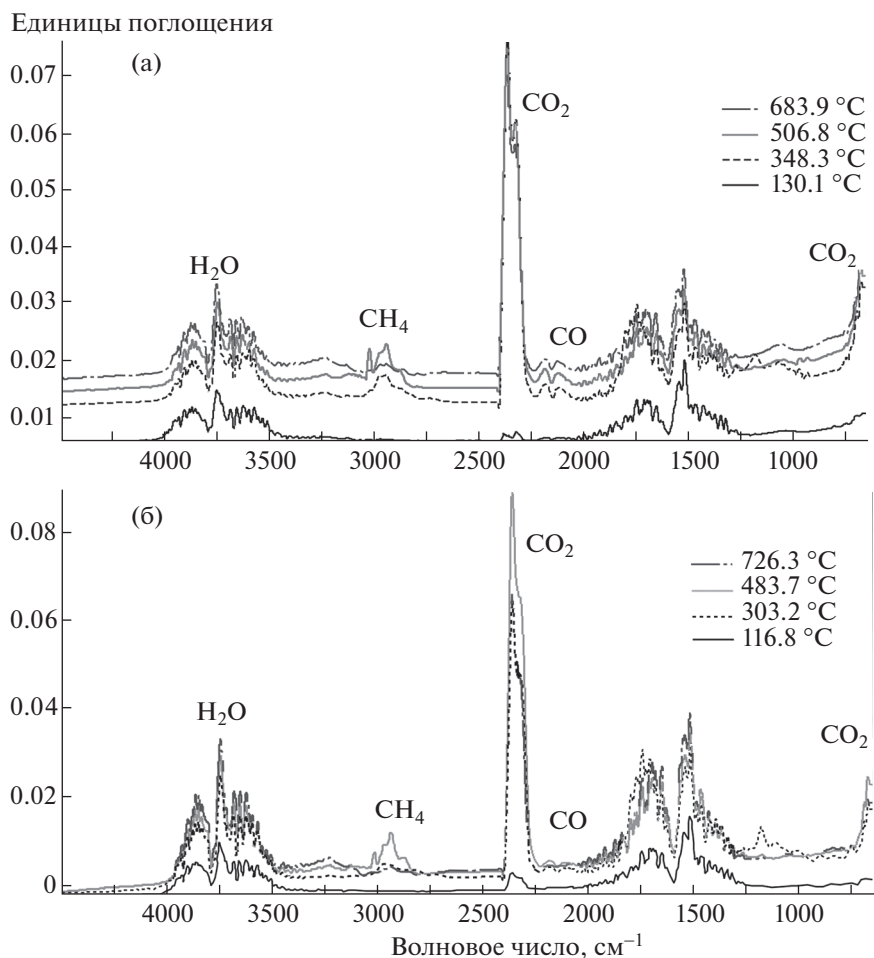


Рис. 2. ИК-Фурье-спектры газообразных продуктов при скорости нагрева $20^\circ/\text{мин}$: низинный торф (а); верховой торф (б).

ролиза наиболее стабильных структур лигнина в торфе [31].

На последней стадии пиролиза при 683.9 и 726.3°C все еще образуются CH_4 , CO и CO_2 , предположительно в результате процесса пиролиза коксового остатка при высоких температурах.

Кинетический анализ. Для расчета кинетических параметров по безмодельным методам использованы результаты термогравиметрического анализа. На рис. 3 представлены кривые зависимости степени конверсии образцов низинного торфа от температуры в каждый момент времени при различных скоростях нагрева, которые практически идентичны кривым верхового торфа.

Кинетические параметры определялись при степени конверсии образцов торфа от 0.1 до 0.9 . По интегральному методу Озава–Флинн–Уолла (ОФУ) проведен расчет энергии активации путем построения графика зависимости $\ln(\beta)$ от $1/T$, результаты которого представлены на рис. 4, а, б и в

табл. 2. Графики метода ОФУ для обоих видов торфа показывают общую тенденцию.

Волнистая форма кривых E_a подчеркивает сложность кинетики торфа. Сложные реакции, включающие множественные параллельные реакции или их модификации, вызывают изменения в значениях энергии активации (рис. 5). Следовательно, форма E_a может дать некоторое представление об изменении этапов реакции [36].

Энергия активации для обоих образцов торфа имела тенденцию к возрастанию с увеличением степени конверсии. При степени конверсии 0.2 – 0.3 , когда температура нагрева достигает 275°C , значение энергии активации составляет 107 – 176 кДж/моль. При данной температуре процесс термического разложения начинает происходить в гемицеллюлозе и в аморфных областях целлюлозы, что в свою очередь ведет к увеличению значений E_a . Во второй области $0.3 < \alpha < 0.6$ заметна изогнутость графиков энергий активации. Значения E_a для образца верхового торфа колеблются в

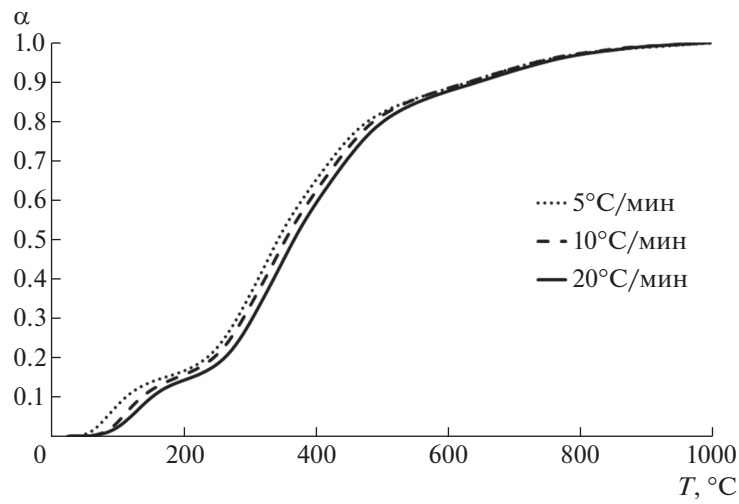


Рис. 3. Кривые зависимости степени конверсии для процесса удаления летучих при различных скоростях нагрева низинного торфа.

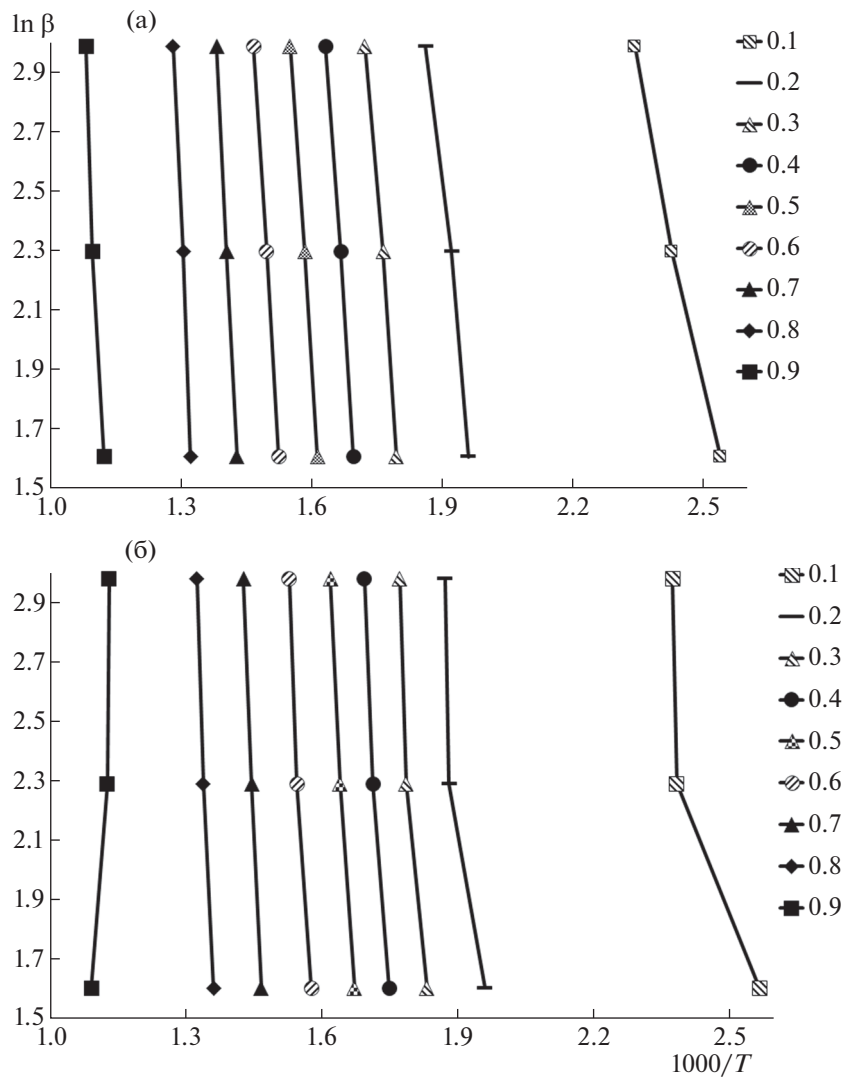


Рис. 4. Кинетические зависимости на основе метода ОФУ: низинный торф (а); верховой торф (б).

интервале $176 < E_{a\text{верх}} < 214$, низинного торфа – в интервале $148 < E_{a\text{низ}} < 184$. Авторы [37] указали, что такие значительные колебания характерны для параллельных реакций.

В последней области $0.6 < \alpha < 0.9$ наблюдаются вогнутые участки, характерные для сложных процессов с изменением лимитирующей стадии, что обычно происходит при разложении лигноцеллюлозных топлив [38]. Такие наблюдения соответствуют диффузионному режиму.

В течение всего процесса термического разложения значения энергии активации верхового торфа были выше, чем низинного. Возможно, это связано с небольшим различием в их элементарном составе. Образцы низинного и верхового торфа имели средние значения энергии активации: 162 и 184 кДж/моль соответственно, что указывает на их высокую термическую стабильность и что для разрушения С–С-связей и возникновения химической реакции требуется приложить значительное количество энергии. Полученные значения кинетических параметров для торфов сочетаются с данными, приведенными в работах [36, 39].

Определение механизма разложения методом Криадо. Для определения механизма разложения торфа был выбран метод Криадо, так как исследования показали недостаточную надежность метода Коутса–Редферна для оценки кинетики реакций [40]. Теоретические кривые по методу Криадо строились с использованием выражений, приведенных в [40–42]. Экспериментальные величины $Z(\alpha)/Z(0.5)$ определялись при скорости нагрева 5 К/мин с использованием полученных значений E_a по методу ОФУ. На рис. 6, а,б представлены кривые образцов низинного и верхового торфа по теоретическим и экспериментальным данным.

Таблица 2. Энергии активации образцов торфа, полученные методом ОФУ

| α | Низинный торф | | Верховой торф | |
|------------------|------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|
| | E_a , кДж/моль | A , мин ⁻¹ | E_a , кДж/моль | A , мин ⁻¹ |
| 0.1 | 54.2 | 2.9×10^8 | 55.3 | 5.2×10^8 |
| 0.2 | 107.5 | 4.1×10^{12} | 119.9 | 9.8×10^{13} |
| 0.3 | 148.7 | 6.1×10^{15} | 176.7 | 9.9×10^{18} |
| 0.4 | 165.9 | 4.2×10^{16} | 193.8 | 7.2×10^{19} |
| 0.5 | 168.6 | 1.2×10^{16} | 200.9 | 4.9×10^{19} |
| 0.6 | 184.0 | 3.7×10^{16} | 214.7 | 7.1×10^{19} |
| 0.7 | 231.5 | 2.6×10^{19} | 274.1 | 2.6×10^{23} |
| 0.8 | 269.1 | 7.1×10^{20} | 286.7 | 6.1×10^{22} |
| 0.9 | 253.2 | 5.7×10^{16} | 271.6 | 2.1×10^{18} |
| Среднее значение | 175.9 | 8.1×10^{19} | 199.3 | 3.6×10^{22} |

Сравнение экспериментальных данных с теоретическими кривыми показало, что кинетический процесс разложения низинного торфа в диапазоне $\alpha = 0.1–0.8$ наиболее вероятно описывается трехмерной диффузией $D4$ (Гинстлинга–Брунштейна) [36]. В то время как экспериментальные данные верхового торфа в диапазоне $\alpha = 0.1–0.4$ перекрывают кривую $D3$ (трехмерная диффузия Яндера), а когда значения конверсии выше 0.5, то и кривую $D4$. Таким образом, передача тепла происходит путем диффузии. При этом типе механизма разложение начинается со случайных точек, которые действуют как центры роста для развития реакции разложения. Диффу-

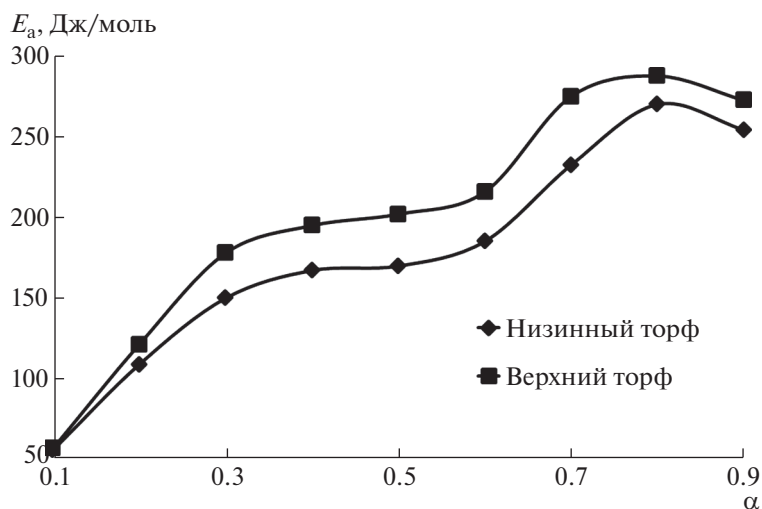


Рис. 5. Зависимость энергии активации пиролиза от степени конверсии.

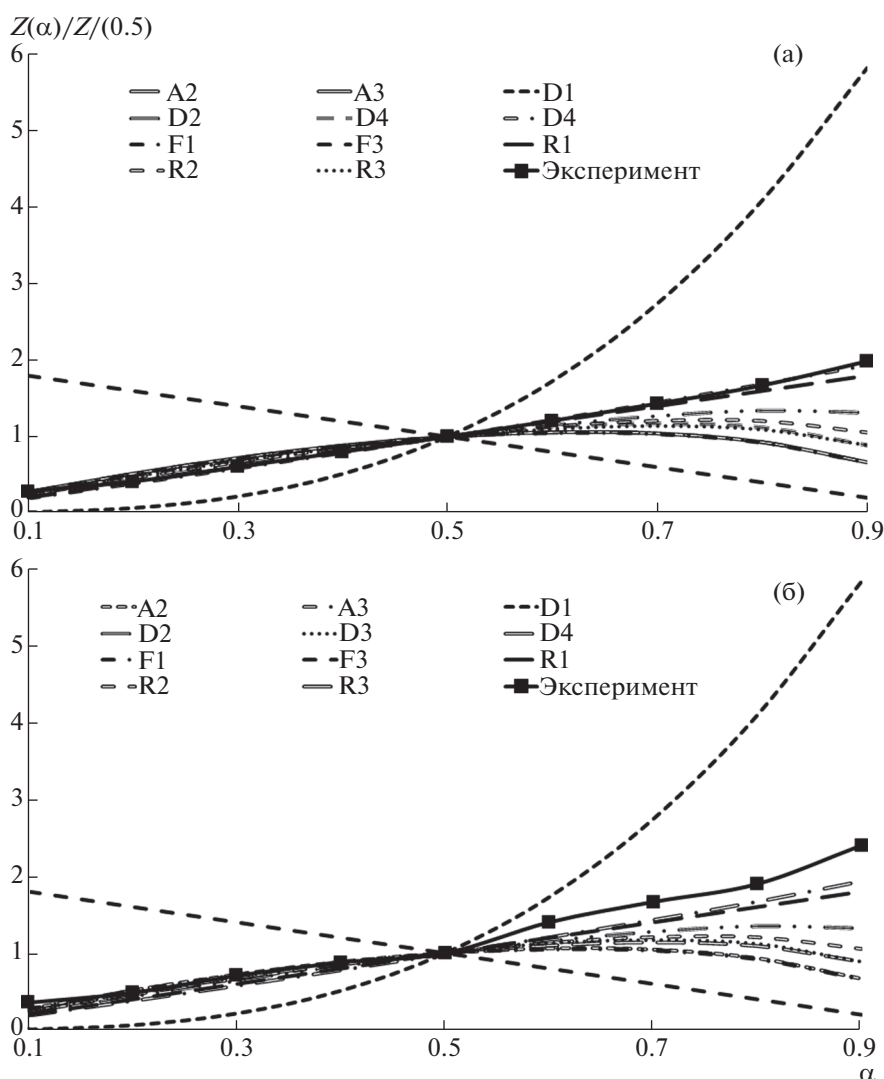


Рис. 6. Теоретические кривые и экспериментальные данные на основе метода Криадо: низинный торф (а); верховой торф (б).

зия обычно происходит между двумя твердыми телами, которые находятся в отдельных кристаллических решетках. Твердотельные реакции в основном не контролируются массопереносом, за исключением нескольких обратимых реакций или когда происходит большое выделение или потребление тепла. Механизм трехмерной диффузии может быть связан с наличием гемицеллюлозы и наибольшим разложением экстрактивных веществ, что может привести к более высокой летучести основных компонентов торфа при относительно низких температурах. Вероятно, это может способствовать ускорению разложения целлюлозы как за счет диффузии тепла от источника нагрева, так и за счет диффузии горячих газов, образующихся по всему образцу.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено исследование пиролиза образцов низинного и верхового торфа с месторождения Владимирской области РФ на основе совместного использования методов термогравиметрии, ИК-Фурье-спектроскопии и кинетического анализа. В процессе термического разложения стадия выделения летучих веществ являлась основной, при которой наблюдалась наибольшая потеря массы (около 46%). В середине температурного интервала (около 300°C) наблюдалась максимальная скорость потери массы. На ДТГ-кривых наблюдались две точки экстремума при температуре 340 и 430°C для низинного торфа, 310 и 450°C для верхового (без учета процесса сушки). В температурном интервале 540–1000°C имела место заключительная стадия, в которой

происходило разложение коксового остатка при средней величине потери массы 6.5%. При достижении 1000°C средняя величина остаточной массы для низинного торфа составляла около 44%, для верхового – 35%, следовательно, в результате термического разложения большая часть органического вещества переходила в газовую фазу.

2. Для каждого вида торфа построены кривые спектра, отражающие максимумы поглощения выделяемых газообразных веществ, и выявлены области наибольшего газовыделения. В течение процесса термического разложения отмечены колебания спектров, соответствующих выделению водяного пара, углекислого газа, алифатических углеводородов (метила и метилена), метана, оксида углерода, ароматических углеводородов (C=C, =C-H) и карбонильных соединений (C=O). При температуре разложения 150–540°C выделялась большая часть газообразных продуктов.

3. Полученные с помощью изоконверсионного метода ОФУ значения энергии активации обоих торфов имели тенденцию к возрастанию. В течение всего процесса термического разложения энергия активации верхового торфа была выше, чем низинного. Значения энергии активации для низинного торфа находились в диапазоне 54–253 кДж/моль, для верхового торфа – 55–271 кДж/моль. Определен механизм разложения торфа на основе метода Криадо. Как показали расчеты, передача тепла происходила путем трехмерной диффузии (Яндера и Гинстлинга–Брунштейна), что также подтверждалось высокой летучестью основных компонентов торфа.

4. Полученные кинетические параметры могут использоваться при моделировании процессов пиролиза или газификации и проектировании аппаратов термохимической переработки с различными показателями качества торфяного сырья.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации № 0217-2019-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дакалов М.В.* Экономические аспекты развития возобновляемых источников энергии в странах ЕС: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МГИМО, 2015. 204 с.
2. *Maj G.* // Farm Machinery and Processes Management in Sustainable Agriculture. 2017. P. 222–227. <https://doi.org/10.24326/fmpmsa.2017.40>
3. *Hurskainen M., Karki J., Raitila J.* // Proc. 24th Europ. Biomass Conf. and Exhibition. EUBCE 2016. Amsterdam, The Netherlands. P. 792.
4. *Jahirul M.I., Rasul M.G., Chowdhury A.A., Ashwath N.* // Energies. 2012. № 5. P. 4952. <https://doi.org/10.3390/en5124952>
5. *Lede J.* // Oil & Gas Sci. and Technol.-Revue D Ifp Energies Nouvelles. 2013. № 68. P. 801. <https://doi.org/10.2516/ogst/2013108>
6. *Krumins J., Klavins M., Kalnina L.* // Energy Procedia. 2018. № 147. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.07.040>
7. *Kleinschmidt C.P.* // Proc. Central Europ. Biomass Conf. Kema, Nederland B.V. 2011. P. 1.
8. *Prins M.J., Ptasiński K.J., Janssen F.* // Energy. 2006. № 31. P. 3458. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.03.008>
9. *Tsvetkov P., Strizhenok A.* // J. Ecol. Eng. 2017. № 17. P. 56.
10. *Sanchez-Silva L., Lopez-Gonzalez D., Villasenor J., Sanchez P., Valverde J.L.* // Bioresource Technol. 2012. № 109. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.001>
11. *Fernandez A., Soria J., Rodriguez R., Baeyens J., Mazza G.* // J. Environmental Management. 2019. № 233. P. 626. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.087>
12. *Sutcu H.* // J. Chinese Inst. Chem. Engineers. 2007. № 38. P. 245. <https://doi.org/10.1016/j.jcice.2007.03.002>
13. *Исламова С.И., Хаматгалимов А.П.* // ХТТ. 2017. № 2. С. 18. [Solid Fuel Chemistry, 2017, vol. 51, № 2, p. 83–87. DOI:10.3103/s0361521917020045] <https://doi.org/10.7868/S0023117717020049>
14. *Garcia R., Pizarro C., Lavin A.G., Bueno J.L.* // Bioresource Technol. 2013. № 139. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.197>
15. *Grishin A., Golovanov A., Sukov Ya.* // J. Engng Phys. and Thermophys. 2006. № 79. P. 557. <https://doi.org/10.1007/s10891-006-0135-9>
16. *Chen H.X., Zhao W.T., Liu N.A.* // Energy & Fuels. 2011. № 25. P. 797. <https://doi.org/10.1021/ef101155n>
17. *Kissinger H.* // J. Res. National Bureau of Standards. 1956. № 57. P. 217. <https://doi.org/10.6028/jres.057.026>
18. *Akahira T., Sunuse T.T.* // Joint Convention of Four Electrical Institutes. Chiba Inst. Technol. 1971. V. 16. P. 22.
19. *Flynn J.H., Wall L.A.* // J. Res. National Bureau of Standards. 1966. № 70A. P. 487. <https://doi.org/10.6028/jres.070A.043>
20. *Ozawa T.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1965. № 38. P. 1881. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>
21. *Vyazovkin S., Shirrazuoli N.* // Macromolec. Rapid Commun. 2006. № 27. P. 1515. <https://doi.org/10.1002/marc.200600404>
22. *Filkov A., Kuznechov V., Novikov D., Sharypov O., Leroy V., Celliery D., Leoni E., Simeoni A., Rein G.* // Proc. VIII Russ. Conf. with Intern. Participation “Combustion of Solid Fuel”, Novosibirsk, Russia. 2012. P. 99.91.

23. *Criado J.M.* // *Thermochim. Acta.* 1989. P. 377.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)85192-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)85192-5)
24. *Sanchez-Jimenez P.E., Perez-Maqueda L.A., Perejon A., Criado J.M.* // *Polymer Degradation and Stability.* 2010. № 95. P. 733.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.017>
25. *Bianchi O., Martins J.D., Fiorio R., Oliveira R.V.B., Canto L.B.* // *Polymer Testing.* 2011. P. 616. doi:
2011.05.001.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting>
26. *Kok M.V., Pamir M.R.* // *J. Anal. and Appl. Pyrolys.* 2000. № 55. P. 185.
[https://doi.org/10.1016/s0165-2370\(99\)00096-0](https://doi.org/10.1016/s0165-2370(99)00096-0)
27. *Уэндлайт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
28. *Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Шкаева Н.В., Любов В.К.* // *Международ. журн. экспериментального образования.* 2013. № 11. С. 71.
29. *Yang J., Chen H., Zhao W., Zhou J.* // *J. Anal. and Appl. Pyrolys.* 2016. № 117. P. 296.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.11.002>
30. *Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Любов В.К.* // *Международ. журн. экспериментального образования.* 2014. № 12. С. 20.
31. *Лиштван И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И., Терентьев А.А.* Физика и химия торфа. М.: Недра, 1989. 304 с.
32. *Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C.* // *Fuel.* 2007. № 86. P. 1781.
33. *Klavins M., Porshnov D.* // *Environmental Technol.* 2013. № 34. P. 1577.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2012.758668>
34. *Romao L.P.C., Lead J.R., Rocha J.C., de Oliveira L.C., Rosa A.H., Mendonca A.G.R., de Souza Ribeiro A.* // *J. Brazil. Chem. Soc.* 2007. № 18. P. 714.
<https://doi.org/10.1590/s0103-50532007000400008>
35. *Girardello F., Guegan R., Esteves V.I., Baumvol I.J.R., Sierra M.M.D., Crespo J.S., Fernandes A.N., Giovanela M.* // *Spectroscopy Letters.* 2013. № 46. P. 201.
<https://doi.org/10.1080/00387010.2012.702184>
36. *Cancellieri D., Leroy-Cancellieri V., Leoni E., Simeoni A., Kuzin A., Filkov A., Rein G.* // *Fuel.* 2012. № 93. P. 479.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.052>
37. *Vyazovkin S., Linert W.* // *Intern. J. Chem. Kinetics.* 1995. № 27. P. 73.
<https://doi.org/10.1002/kin.550270109>
38. *Gotor F.J., Criado J.M., Malek J., Koga N.* // *J. Phys. Chem. A.* 2000. № 104. P. 10777.
<https://doi.org/10.1021/jp0022205>
39. *Leroy-Cancellieri V., Cancellieri D., Leoni E., Simeoni A., Filkov A.I.* // *J. Therm. Anal. and Calorimetry.* 2014. № 117. P. 1497.
<https://doi.org/10.1007/s10973-014-3912-2>
40. *Guida M.Y., Hannioui A.* // *Intern. J. Sci. Engng Res.* 2016. № 7. P. 193.
41. *Poletto M., Zattera A.J., Santana R.M.C.* // *Bioresource Technol.* 2012. № 126. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.133>
42. *Козлов А.Н.* Экспериментальное определение теплофизических характеристик и кинетико-термодинамический анализ гетерогенных систем на примере твёрдых топлив: Дис. ... канд. техн. наук. Иркутск: УФУ, 2016. 151 с.