

УДК 662.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ БИОТОПЛИВА И РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЕГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Любов В.К.

ГОУ ВПО «Северный Арктический федеральный университет им. М.В. Ломоносова»,
Архангельск, e-mail: p.marjyandishev@narfu.ru

В данной работе представлен обзор литературы по термическим методам анализа различных топлив: углей разных марок, различных видов биотоплива и биомассы. Сделан обзор по термогравиметрическим исследованиям, описаны термогравиметрические кривые, проведен анализ процесса термического разложения разных топлив, как в инертной, так и в окислительной среде. Для расчета кинетических параметров, таких как энергия активации и предэкспоненциальный множитель применяются различные модели. В статье приведены описания данных моделей, сделано сравнение значений кинетических параметров, определенных на основе различных моделей. Дальнейшим перспективным направлением использования определенных кинетических характеристик является численное моделирование (CFD – Computational Fluid Dynamics Modelling) процессов горения, теплообмена, гидрогазодинамики. Сделан обзор коммерческих программных и разрабатываемых продуктов, используемых для данных целей. Сделаны выводы по дальнейшему применению кинетических характеристик при исследовании процессов горения.

Ключевые слова: биотопливо, термическое разложение, термогравиметрическое исследование, кинетическое исследование, энергия активации, предэкспоненциальный множитель, численное моделирование.

INVESTIGATION OF PROCESSES OF THE THERMAL DEGRADATION OF BIOFUELS AND DEVELOPMENT OF METHODS OF THE EFFICIENCY INCREASE OF ITS ENERGY USAGE

Maryandyshev P.A., Chernov A.A., Lyubov V.K.

Northern Arctic Federal University n.a. M.V. Lomonosov, Arkhangelsk,
e-mail: p.marjyandishev@narfu.ru

This work presents literature review on thermal methods of analysis of various fuels. Among them different coals, different types of biofuel and biomass. Review on thermogravimetric researches is made, thermogravimetric curves are analyzed and described, analysis of process of thermal decomposition of different fuels, both in inert, and in the air medium is performed. Kinetic parameters calculation, such as energy activation and preexponential factor are applied by various models. Descriptions of these models are provided in the paper, comparison of values of kinetic characteristics determined on the basis of various models is made. Further perspective direction of certain kinetic characteristics usage is computational modeling (CFD – Computational Fluid Dynamics Modelling) combustion processes, heat exchange, hydraulic gas dynamics. Review of commercial software and developed products used for these purposes is performed. Conclusions on further application of kinetic characteristics of the combustion process are presented.

Keywords: biofuels, thermal decomposition, thermogravimetric investigation, kinetic investigation, activation energy, preexponential factor, computational modeling.

Введение

Биотопливо является чистым возобновляемым источником энергии. Важной особенностью древесной биомассы является то, что в ней практически отсутствует сера и фосфор, поэтому конечными газообразными продуктами ее сгорания являются углекислый газ и водяные пары. Кроме того, расширенное использование биотоплив – продуктов включенных в замкнутых цикл производства и потребления углекислого газа представляет собой привлекательную альтернативу в развитии современной энергетики [1].

Оценка возможности переработки древесных отходов показывает широкие перспективы их энергетического использова-

ния, однако существует множество факторов оказывающих определенное влияние на эффективность использования древесной биомассы. Например, влажность древесных топлив может меняться в довольно широких пределах. Это приводит к определенным трудностям при их использовании в существующих топочных устройствах. Также существенное влияние на эффективность сжигания оказывает гранулометрический состав топлива. Отклонения в размерах частиц, как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения от оптимального для данного типа топочного устройства снижают эффективность его работы. Кроме того, физико-химические и теплотехнические свойства различных видов древесной биомассы име-

ют некоторые отличия, поэтому знание специфических особенностей древесной биомассы позволяет обеспечить квалифицированную разработку и проведение мероприятий для экономически и экологически эффективной работы котлоагрегатов [2,3].

В связи с этим исследование процессов, протекающих при сжигании древесного топлива, изучение влияния различных факторов на эффективность сжигания древесного топлива является весьма актуальной задачей. Для ее решения используют методы термического анализа.

Термический анализ может проводиться как по схеме комплексного термического анализа, объединяющего в рамках единой установки термогравиметрию (ТГ-анализ), дифференциальный термический анализ (ДТА-анализ), газовую хроматографию (ГХ-анализ) и инфракрасную спектроскопическую метрию газов (ИК-анализ). Существуют как серийно выпускаемые уже длительное время дериватографы, так и современные синхронные термические анализаторы.

Успех исследований с помощью термического анализа во многом определяется уровнем технического оснащения. В первую очередь это касается таких физико-химических методов, как термогравиметрический и дифференциально-термический анализ.

В настоящее время в разных странах мира производится большое количество приборов, специально предназначенных для целей термического анализа. Если первоначально отдельные фирмы специализировались на производстве одного-двух типов приборов, то в настоящее время намечается тенденция к выпуску комплексов оборудования, обеспечивающих наиболее полное исследование термодинамических и теплофизических свойств самых разнообразных материалов.

По тематике термических методов анализа биотоплива существует довольно большое количество работ, так как по термогравиметрическим анализам опубликовано 1868 работ, находящихся в международных базах данных (данные Science Direct). Если рассматривать российские базы данных, то в них не так много работ, связанных с термогравиметрическими исследованиями биотоплив.

В базе данных (elibrary) 1139 работ, посвященных вопросам термогравиметрии. В основном это термогравиметрические исследования разных химических компонентов, смесей и т.д. Что касается твердых топлив, то имеется ряд опубликованных работ по термогравиметрическому и кинетическому исследованию углей (Канско-Ачинского бассейна) [4], защищена кандидатская

диссертация на тему: «Совершенствование и внедрение комплексного термического анализа в практику энергетического использования Канско-Ачинских углей» [5]. Активно данной тематикой занимаются в Красноярском государственном техническом университете. Но работ по исследованию биотоплив методами термического анализа: древесины разных пород, древесных гранул (пеллет), брикетов и т.д. в российских журналах недостаточно.

По тематике комплексного термического анализа в Российских журналах опубликовано 284 работы. Из них только одна работа, посвящена исследованию биотоплива в пищевой и перерабатывающей промышленности: «Комплексный термический анализ процессов термического разложения древесины» [6]. Остальные работы описывают комплексный термический анализ различных металлов, процессов термодинамического превращения и т.д. Российские журналы, печатающие работы по данной тематике, это «Химия твердого топлива», «Журнал прикладной химии», «Химия растительного сырья» и др.

Таким образом, в российской технической литературе недостаточно внимания уделяется исследованиям твердых топлив методами термического анализа, особенно древесного биотоплива.

Международные журналы, печатающие работы по данной тематике это: *Journal of thermal analysis and calorimetry*, *Thermochimica Acta*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *Fuels*, *Bioresource and Biotechnology*, *Biomass and bioenergy*, *Fuel processing technology*. В данных журналах опубликовано много работ, описывающих термогравиметрические исследования разных типов биомассы: шелуха риса, слоновая трава [7], артишоки, ореховая скорлупа (*Arcaea cathu*) [8], водной биомассы: микроводоросли и утиная трава [9]. Также есть работы, связанные с исследованием сырой нефти [10], биодизеля, пальмового масла и минерального дизеля [11]. Из работ по древесному биотопливу, имеются статьи по результатам термогравиметрических и кинетических исследований тополя и бука [12], плодового и Адамового дерева [13], а также некоторых пород хвойных деревьев [14, 15]. Однако, публикаций, раскрывающих полную картину термогравиметрических и кинетических исследований разных пород древесины и древесного биотоплива в международных изданиях явно недостаточно.

Анализ приборного ряда для проведения термического анализа

В работах [7-15] экспериментальная часть проводилась в основном на оборудо-

вании фирм: «Netzsch Gerätebau GmbH. Selb» (Германия), «Mettler Toledo» (Швейцария), «Perkin-Elmer Instruments» (США), «Shimadzu Corporation» (Япония), «TA Instruments» (США).

Фирма «Netzsch Gerätebau GmbH. Selb» (Германия) выпускает синхронный термоанализатор STA 449 Jupiter [16], работающий в интервалах температур 25-1300 °С. Регулятор температуры обеспечивает десять скоростей нагревания от 0,1 до 100 °С или от 0,1 до 10 °С/мин. Предел взвешивания – 10 г (вместе с тиглем), интервал измерения масс от 12,5 до 500 мг, точность $\pm 0,05$ мг. Для дифференциально-термического анализа чувствительность от 25 мкВ до 1 мВ. Прибор работает при продувке через реакционную камеру инертного и реакционного газа или в вакууме до 10^{-3} Па. Имеется возможность присоединения приставки ЕСА для регистрации выделяющихся газов, которые потоком газа-носителя направляются в катарометр термоанализатора 403 ЕТА, основанного на определении радиоактивных атомов газа.

Термоанализаторы TGA/SDTA фирмы «Mettler Toledo» (Швейцария) [17] позволяет одновременно производить термогравиметрические и дифференциально-термические измерения. Рабочий диапазон температур от 20 до 1100 или 1600 °С, скорость нагрева от 0,01 до 100 °С/мин; время охлаждения от 1000 до 100 °С за 20 мин; встроенные ультрамикровесы с пределом взвешивания 1 или 5 г, дискретностью 1 или 0,1 мкг. В приборе реализована автоматическая калибровка ультрамикровесов встроенными гирями; разрешение сигнала ДТА составляет – 0,005 °С; калибровка по температурам плавления стандартных образцов чистых металлов; горизонтальное расположение печи минимизирует погрешности, вызываемые неравномерностью подачи рабочего газа; герметичная печь обеспечивает возможность работать в различных газовых средах, а также вакууме до 0,1 Па; блок автоматического контроля двух рабочих газов; автосэмплер для автоматического анализа серии образцов; интерфейсы, обеспечивающие подключение ИК-Фурье- и масс-спектрометров для анализа выделяющихся газообразных продуктов; широкий выбор тиглей для образцов из различных материалов объемом от 30 до 900 мкл.

Много лет разрабатывает аппаратуру для термического анализа фирма «Perkin-Elmer Instruments» (США) [18]. Приборы для термогравиметрии представлены моделями Pyris TGA. Они отличаются высокой чувствительностью, простотой в использовании и обслуживании. Высокая степень

автоматизации всех процессов позволяет свести к минимуму простои прибора и практически исключить случайные ошибки, вызванные неправильными действиями оператора на стадии загрузки прибора. Прибор рассчитан на работу до температур 1000 °С и 1500 °С. Дополнительно прибор может комплектоваться автосэмплером или масс-спектрометром для анализа отходящих газов. Кроме того, данная компания выпускает синхронный термический анализатор марки STA 6000, получивший широкое распространение среди исследователей, занимающихся вопросами термогравиметрии. Данный анализатор, как и многие другие, работает в автоматическом режиме с программным обеспечением, позволяющим получить ТГ, ДТГ ДСК и кривые изменения массы в автоматическом режиме.

Фирма «Shimadzu Corporation» (Япония) предлагает несколько типов термоаналитических приборов. К ним относятся приборы TGA 50/50H и TGA 51/51H [19], обеспечивающие анализ в диапазоне температур от 20 до 1000/1500 °С с темпом нагрева от 0,1 до 50/100 °С/мин. Диапазон изменения масс образца составляет от 20 мг до 2 г. К числу основных технических достоинств разработок данной фирмы относятся рабочая станция (Thermal Analysis Workstation) TA 600 WS, позволяющая объединить в рамках единого измерительного комплекса четыре термоанализатора по типу TGA51/51H с автоматической регистрацией и управлением измерения TG, DTG, DTA, DSC – данных и результатов газового анализа продуктов по интерфейсу RS 232. Также данная фирма выпускает приборы, позволяющие осуществлять запись хроматограмм. Последней новинкой является прибор GC-MS QP2010Plus (Shimadzu, Япония) [20], оснащенный системой пиролиза EGA/PY-3030D (Frontier Lab, Япония). Обработка полученных результатов проводится с помощью программного обеспечения GCMS Solution 2.72. Процесс термического разложения проходит без доступа кислорода, что позволяет проводить анализ выделяющихся газовых компонентов.

Кроме рассмотренных выше компаний, существует и много других фирм, занимающихся выпуском термоанализаторов, таких как «Stanton Redcroft» с анализатором «Unirelax» [21], позволяющим производить одновременно с термогравиметрическим и термическим анализами измерения механических и диэлектрических свойств материалов, измерения деполяризации, снятие термомеханических кривых, измерения вязкости. Фирма «Ulvac Sinku-Rika» (Япония) [22] выпускает серию термоаналитических

приборов; фирма «Du Pont» (США) производит комплекс термоаналитических приборов Thermal Analysis System [23]; компания «Linseis» (США) занимается разработкой промышленного оборудования для проведения термоаналитических исследований [24]. Термоаналитическая аппаратура от фирмы «Leco Corporation» (США) имеет хорошие функциональные возможности [25]; высокую точность выполнения термоаналитических исследований обеспечивает серия термоанализаторов от фирмы «Rheometric Scientific, Inc» (США) [26]. Однако многие из этих приборов не получили широкого распространения среди исследователей и в научных публикациях мало работ, где экспериментальная часть проводилась на приборах данных производителей.

Анализ литературы по термогравиметрическим исследованиям

Как упомянуто выше, опубликовано около двух тысяч работ по термогравиметрическим исследованиям. Большинство работ напечатаны в журналах *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* и *Thermochimica Acta*. В статье [27] представлены результаты термогравиметрических исследований процесса пиролиза сухой биомассы: зерно, овес, солома, энергетические плантации (*sukrosorgo*). Приведены теплотехнические характеристики каждого их исследованных материалов. Это влажность, содержание летучих веществ, зольность и низшая теплота сгорания. Среднее содержание влажности в исследуемой биомассе варьировалось от 5 до 10%, зольности от 2 до 5%, содержание летучих веществ в среднем 85%, низшая теплота сгорания 15,5 МДж/кг. Исходя из этих данных, можно сделать вывод о высоком содержании летучих веществ, низком содержании влаги, хотя в статье не описаны какие-либо процессы дополнительной сушки. Значение зольности также имеет небольшое значение, а значение низшей теплоты сгорания находится на уровне древесного биотоплива. По элементному составу испытуемых образцов приведены данные по содержанию углерода, водорода, азота и кислорода на воздушно-сухую массу, которые могут быть сопоставлены со значениями для древесного биотоплива и находятся в диапазоне, 45, 7, 1, 44% соответственно. В отличие от древесного биотоплива в приведенных образцах сельскохозяйственных культур появляется небольшое содержание серы и хлора 1 и 0,05% соответственно. Значение отношения C/S необходимо учитывать при выборе биотоплива для энергетических котлов. Предель-

ное значение данного соотношения 0,454. При значении меньше данного интенсивность коррозионного воздействия хлора резко снижается, благодаря большей тенденции к формированию компонентов минеральной серы в топке котла. Далее в статье описаны процессы сушки и выхода летучих веществ в инертной среде (в среде аргона) с расходом газа 50 мл/мин, получены ТГ и ДТГ кривые для каждого образца. На основе метода массовой спектроскопии был проведен качественный и количественный анализ газообразных продуктов. В статье приведены значения также низшей теплоты сгорания, которая определялась с помощью калориметрической установки и процентные значения долей газообразных продуктов: H_2 , CH_4 , H_2O , CO , CO_2 . Значения теплотворной способности продуктов пиролиза сельскохозяйственной биомассы показали, что они могут использоваться для газовых турбин и энергетических котлов.

Многие статьи по термогравиметрическому исследованию совмещены с кинетическим анализом [7]. В данной статье на основе термогравиметрических данных произведено кинетическое исследование шелухи риса и слоновой травы. Приведено теоретическое описание процесса пиролиза, режимов его протекания и получаемых продуктов. Исследование нацелено на анализ процесса термического разложения и определение его кинетических параметров, таких как энергия активации, необходимая для разрушения связей гемицеллюлозы и целлюлозы (голоцеллюлозы). Кинетическое исследование было выполнено в диапазоне термического разложения голоцеллюлозы (гемицеллюлоза + целлюлоза) на основе данных термогравиметрического анализа с помощью моделей Озава-Флинн-Уолла и модели свободной кинетики. Математические выкладки определения энергии активации, предэкспоненциального фактора, порядка реакции также приведены в работе. Сравнивая шелуху риса и слоновую траву с помощью данных элементного теплофизического анализов, можно сделать вывод, что исследованные образцы отличаются по характеристикам как от древесного биотоплива, так и от биомассы сельскохозяйственных культур, а именно более низким содержанием летучих веществ: 52% для шелухи риса и 65% для слоновой травы, более высоким значением зольности: 34% и 7% соответственно, содержание влажности не превышало 10%. Элементный анализ показал более низкое содержание углерода, кислорода, но более высокое содержание водорода в сравнении с древесным биотопливом и биомассой сельскохозяйственных куль-

тур. Классические ТГ и ДТГ кривые приведены в разделе результаты и обсуждения. Приведенные кривые четко показывают процесс сушки, выхода летучих веществ. ДТГ кривая имеет один выраженный пик, описывающий процесс выхода летучих веществ. Кривые для определения энергии активации в зависимости от степени разложения на основе моделей Озава-Флинн-Уолла и модели свободной кинетики также приведены в данной работе. Средние значения энергии активации для шелухи риса на основе модели Озава-Флинн-Уолла и модели свободной кинетики составили 221 и 229 кДж/моль соответственно, а для слоновой травы – 218 и 227 кДж/моль. Из полученных значений энергий активации сделан вывод, что шелуха риса требует больше энергии для разложения полимеров гемицеллюлозы и целлюлозы, что может быть объяснено более высоким содержанием зольности, что ведет к ограничениям в теплопереносе. Для исследованных биотоплив характерно схожее термическое поведение не смотря на разное соотношение их составляющих (гемицеллюлозы, целлюлозы, лигнина и зольности).

В статье [28] представлены результаты термогравиметрических и кинетических исследований Иерусалимского артишока. Данный овощ был выращен в соляной земле в провинции Янтай (Китай). Клубень был высушен в течение четырех дней, затем размолот и просеян через сито 125 микрон. Термогравиметрическое исследование было проведено на анализаторе Mettler Toledo TGA/DSC1 STARe. Масса образца была выбрана 7-10 мг, что обычно используется в большинстве экспериментов. Для оценки кинетики процесса пиролиза была выбрана распределенная кинетическая модель энергии активации. Средние значения влажности, содержания летучих веществ, связанного углерода и зольности для Иерусалимского артишока составили: 3,0; 75,0; 18,0; 5,0% соответственно. Содержание летучих веществ, углерода и зольность сопоставимы со значениями для древесного биотоплива. На характерных кривых ТГ и ДТГ анализов были разделены три стадии. Первая стадия, происходящая в диапазоне температур от окружающей среды до 170 °С, вторая от 170 °С до 420 °С. Третьей стадии соответствует диапазон температур от 420 °С до 700 °С. В зависимости от степени превращения испытуемого материала получены значения кинетических характеристик (энергии активации, предэкспоненциального множителя, порядка реакции). Средняя величина энергии активации для Иерусалимского артишока составила 172 кДж/моль,

что близко по значению как для древесного биотоплива, так и для других видов биомассы. Сделан вывод о протекании процесса пиролиза для Иерусалимского артишока в три стадии, при этом основная часть термического разложения происходит в диапазоне температур от 190 до 380 °С. Энергия активации образцов клубней, рассчитанная на основе распределенной кинетической модели, находится в диапазоне от 146 до 232 кДж/моль в зависимости от степени разложения.

В [29] приведен анализ экспериментальных данных для разных пород древесины: осина, береза, дуб и сосна. В данной работе ТГ исследования и кинетический анализ выполнены в воздушной среде. Древесное биотопливо состоит гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина, которые разлагаются в диапазонах температур: 225-325, 305-375 и 250-500 °С [30]. Окислительный процесс состоит из двух стадий: первая – процесс выхода летучих веществ, основных компонентов биомассы, и вторая стадия – разложение лигнина и горение коксового остатка на ранних стадиях [31]. Данный процесс имеет большое отличие от процесса термического разложения в инертной среде, так как наличие кислорода имеет огромное влияние и вызывает дополнительные сложности, такие как увеличение степени разложения материалов при низких температурах и горение коксового остатка [32]. В данной статье рассмотрена экспериментальная установка для изучения процесса пиролиза и горения, получены классические ТГ и ДТГ кривые для березы, осины, дуба и сосны при скорости нагрева 10 °С в минуту. В отличие от инертной среды ДТГ кривые в окислительной среде имеют два характерных пика. Первый пик соответствует максимальной скорости выхода летучих веществ, а второй характеризует горение коксового остатка. Также проведено ТГ и ДТГ исследование при высокой скорости нагрева – 100 °С/мин. ДТГ кривая при высокой скорости нагрева имеет не такой ярко выраженный пик, описывающий процесс горения коксового остатка в отличие от низкой скорости нагрева. В статье определены энергии активации для процесса выхода летучих веществ. Кинетическая модель основывается на законе Аррениуса. При этом порядок реакции принимался первым. Основываясь на этой теории, кинетические параметры рассчитаны из кривой линейной регрессии со значениями корреляции. В данной статье весь процесс термического разложения разделен на две отдельные реакции и каждая из них описывается законом Аррениуса первого порядка. Энергия активации первой ре-

акции при низкой температуре немного отличается для разных пород древесины и находится в диапазоне от 104 до 125 кДж/моль. Значение энергии активации увеличивается с увеличением скорости нагрева. Напротив, энергия активации второй стадии реакции между различными породами сильно отличается и находится в диапазоне от 89 до 220 кДж/моль и изменяется более плавно с увеличением скорости нагрева. В работе сделаны выводы по испарению влаги в образцах древесины, которая начинает испаряться при температуре, превышающей 80 °С и продолжается до достижения материалом температуры в 120 °С. От 120 °С до 240 °С происходит незначительное изменение массы испытуемого материала, в диапазоне температур от 240 до 360 °С процесс пиролиза считается эндотермическим, от 320 до 450 °С древесные частицы пиролизуются более быстро и происходит быстрая и значительная потеря массы. Структурные изменения представлены сжатием и раскалыванием слоя древесного угля.

В журнале «Bioresource Technology» опубликована статья [33], описывающая механизмы термического разложения древесины (на примере березы) в инертной и воздушной средах, используя методы распределенной модели энергии активации. Проведено сравнение значений энергии активации, определенных с помощью модели глобальной кинетики и распределенной модели энергии активации. Экспериментальная часть была выполнена на термическом анализаторе компании Mettler Toledo TGA/SDTA 8951E в инертной (азот) среде с разными скоростями нагрева: 5, 10, 15, 20, 30 и 40 °С/мин. Статья подробно раскрывает теоретические выкладки, описывающие распределенную модель определения энергии активации и глобальную кинетическую модель. Также в статье сделан вывод, что термическое разложение древесины в основном определяется процессом разложения целлюлозы. В зависимости от степени разложения значения энергии активации для березы, определенные по распределенной модели, находятся в диапазоне от 175 до 235 кДж/моль. Приведены данные по энергиям активации для березы и сосны, определенные по глобальной кинетической модели. В зависимости от скорости нагрева значения варьируются от 120 до 250 кДж/моль. Таким образом, среднее значение находится в пределах 180 кДж/моль. В заключении сделаны следующие выводы, что глобальная кинетическая модель описывает термическое разложение реакциями, преобладающими в основной стадии потери массы (в диапазоне выхода летучих веществ). Из-за

высокого коэффициента корреляции ($R^2 > 0.9$), экстраполированного из экспериментальных данных, глобальная кинетическая модель может быть применена для описания процесса термического разложения биотоплива как в инертной, так и в окислительной среде. Распределенная кинетическая модель описывает процесс разложения биомассы системой необратимых реакций первого порядка. По результатам распределенной кинетической модели, значения энергии активации имели большие значения, чем при использовании глобальной кинетической модели. Распределенная кинетическая модель не может быть применена для описания процесса термического разложения биотоплива в окислительной среде из-за сложности реакций, протекающих во второй стадии.

Ученые Новосибирского Государственного Университета под руководством проф. О.П. Коробейничева опубликовали работу [34], характеризующую процесс термического разложения и горения Сибирской сосны. Материалом для исследования были выбрана кора сосны, сосновые иголки и стволовая часть древесины. Исследования проводились при медленной скорости нагрева (10, 20, 30, 40 и 50 К/мин) на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 PC и при быстром нагреве в кварцевом проточном реакторе (100-200 К/с). Также, в данной статье описаны все химические стадии процесса термического разложения и горения древесного топлива, описан состав газообразных продуктов, выделяющихся в результате процесса термического разложения. Для описания кинетики лесных топлив предложена «псевдо двухкомпонентная модель первого порядка с отдельными стадиями», при этом в процессе пиролиза выделяются три стадии. Энергия активации стволовой древесины сосны при скоростях нагрева от 10 до 100 К/мин находится в диапазоне от 112 до 125 кДж/моль. Энергия активации для второй стадии уменьшается со 145 до 80 кДж/моль с увеличением скорости нагрева от 10 до 100 К/мин. В статье также приведены классические кривые убыли массы в зависимости от температуры при разных скоростях нагрева: 10, 20, 30, 40, 50 К/мин для образцов из коры сосны в инертной среде (среде гелия) и окислительной среде (гелий и 21 % кислорода). Приведена таблица со средними значениями энергии активации для образцов из стволовой сосны, коры сосны и сосновых иголок. Значения энергий активации варьируются от 164 до 184 кДж/моль.

Статья, представляющая термогравиметрический и кинетический анализ процесса

термического разложения тополя [12], опубликованная итальянскими учеными из университета Перуджии приводит не только значения кинетических характеристик, определенных на основе какой-либо модели, но также и представляет сравнение кинетических характеристик, определенных на основе разных моделей. Так в статье приводится значение энергии активации, определенное методом Киссинджера, которое составляет 153,92 кДж/моль. Метод Киссинджера относится к модели свободной кинетики к неизотермическим методам, среди которых также модель Озава-Флинн-Уолла и Вязовкина. Для сравнения в данной работе приведена таблица значений энергий активации, предэкспоненциального множителя и степени разложения для тополя, определенных на основе разных моделей: Озава-Флинн-Уолла и Киссинджера. Значения хорошо сочетаются между собой и имеют близкие величины. Так, среднее значение энергии активации, определенной на основе модели Озава-Флинн-Уолла равняется 158,58 кДж/моль, что очень близко к значению энергии активации, определенной на основе модели Киссинджера (153,92 кДж/моль). Эксперименты проводились в инертной среде (азота) при четырех разных скоростях нагрева: 2, 5, 10, 15 К/мин, и соответственно кинетические характеристики определялись на основе данных термогравиметрического анализа при низких скоростях нагрева. Также в статье приведено полученное значение энергии активации при высокой скорости нагрева 100 К/мин из статьи [35], которое равняется 54,1 кДж/моль. Разница в значениях объясняется тем, что в данной работе используется специальная методика исследования процесса пиролиза быстрорастущего тополя до конечной температуры 700 °С.

Также в литературе есть еще работы [36,37], описывающие ТГ и кинетический анализ разных пород древесины. Опубликовано несколько работ, описывающих ТГ анализ и поведение различных материалов: пластик [38], производные древесины [39], процесса испарения влаги [40], различных волокон [41].

Большое количество работ посвящено исследованию жидких топлив: мазута [10], биодизеля, пальмового масла и минерального дизеля [11].

Энергия активации мазута определялась также по стандартным моделям Фрийдмана и Озава-Флинн-Уолла. В зависимости от степени разложения значение энергии активации для мазута находится в диапазоне от 80 до 170 кДж/моль. Для некоторых типов мазута значения энергии активации при сте-

пени разложения $\alpha = 0,9$ находится в пределах 244 кДж/моль. Среднее значение энергии активации для мазута в течение всего процесса горения находится в диапазоне 120-130 кДж/моль. Данные значения энергии активации определялись с помощью программного обеспечения Thermokinetics, рассчитывающего значения энергий активации на основе данных термогравиметрического исследования. Данная работа является одной из немногих, описывающей кинетику и термическое разложение жидких топлив на примере мазута.

В статье [11] термогравиметрический анализ проводился на термовесах фирмы Shimadzu модели TGA-50 в диапазоне температур от 303 до 873 К со скоростью нагрева 283 К/мин в инертной среде с расходом азота 50 мл/мин. Исследовались образцы биодизеля, пальмового масла и минерального дизеля. Кинетическая модель основывается на общем уравнении Аррениуса, которое далее интегрируется на основе модели Озава-Флинн-Уолла. Кинетические параметры определялись на основе данных ТГ кривых, построенных при трех разных скоростях нагрева: 10, 15, 20 °С/мин. Для минерального дизеля среднее значение энергии активации было получено 44,9 кДж/моль, для биодизеля 76,37 кДж/моль, для пальмового дизеля 87 кДж/моль. В заключении сделаны выводы по определению точки кипения и ее зависимости от содержания летучих компонентов. Минеральный дизель имеет большое количество летучих веществ по сравнению с пальмовым дизелем и биодизелем и соответственно меньшее значение энергии активации.

Исследованию углей уделялось большое внимание, как за рубежом, так и в нашей стране. Статья [42] приводит данные кинетического анализа битумного и тощего углей в сравнении с биомассой (стебель кукурузы). Угли имеют большее значение энергии активации, чем биотопливо, которое находится в диапазоне от 290 до 340 кДж/моль, а именно для битумного угля 299 кДж/моль и для тощего угля 338 кДж/моль.

Ученые из лаборатории управления рисками и защиты окружающей среды Университета Верхнего Эльзаса, Мюлуз (Франция) опубликовали работу по кинетическому исследованию двух типов углей: Колумбийского и Южно-Африканского [43]. Исследования проводились в реакторе падающего типа, изготовленного в лаборатории Университета Верхнего Эльзаса. Получены значения для углей 120 и 119 кДж/моль соответственно. Данные значения являются ниже средних, так как для их определения использовалась схема Кобаяши с оптимизи-

рованными параметрами. В статье детально описаны теоретические выкладки по определению кинетических параметров, применяя данный метод.

Выводы

В заключении можно сделать вывод, что данные по кинетическим характеристикам могут быть использованы в численном моделировании процессов выхода летучих веществ, для расчета массового баланса и энергетического баланса самого процесса выхода летучих веществ. Полученные кинетические характеристики могут использоваться в уравнениях тепломассопереноса, на которых основывается алгоритм работы программного обеспечения, предназначенного для моделирования. Наиболее распространенное программное обеспечение – это коммерческий продукт Ansys Fluent, предназначенный для моделирования процессов, происходящих в топочных устройствах котельных агрегатов, а именно процессов горения, тепломассообмена и теплопереноса. Данным программным обеспечением пользуются не только ученые для моделирования процессов, но и крупные производители котельных агрегатов, такие как Алстом (Alstom) [44] и др. Также для моделирования большого класса задач гидрогазодинамики, теплообмена и горения широко используются методы вычислительной гидродинамики и реализованные на их основе пакеты программ (CFX, STAR, CCM+, OpenFoam, Flow Vision и др.). В Сибирском федеральном университете разработан свой пакет программ “SigmaFlow” [45], реализующий традиционную для универсальных CFD пакетов методологию. Это дискретизация исходных уравнений в криволинейных неортогональных координатах, на центрированном шаблоне; решение системы уравнений глобальными итерациями в рамках концепции расщепления по физическим процессам с использованием процедуры согласованной коррекции давления (SIMPLE) с регуляризацией Рхи-Чоу; дискретизация конвективных членов уравнений переноса в неявной части по противоточным односторонним разностям и коррекцией в явной части до схем повышенного порядка аппроксимации; решение разностных уравнений многосеточными методами.

Опубликован ряд работ как по исследованию промышленных котельных агрегатов [44], так и котлов малой мощности [46, 47; 48; 49]. Также опубликован ряд работ по CFD моделированию процесса пиролиза биомассы, лигнина [50; 51; 52; 53].

Таким образом, перспективным научным направлением является определение

кинетических характеристик процесса термического разложения экспериментальным путем или на основе термогравиметрических данных и дальнейшее применение кинетических характеристик для моделирования процессов, происходящих в топочных устройствах.

Список литературы

1. Любов В.К. Повышение эффективности энергетического использования биотоплив / В.К. Любов, С.В. Любова. – Архангельск, 2010. – 496 с.
2. Бойко Е.А. Совершенствование схемы комплексного термического анализа твердых органических топлив / Е.А. Бойко, Д.Г. Дидичин, М.Ю. Угай и др. // Сб. науч. тр.: Проблемы экологии и развития городов. Т.1. – Красноярск, 2001. – С.314-319.
3. Uribe M.I. Kinetic analysis for liquid-phase reactions from programmed temperature data. Sequential discrimination of potential kinetic models / M.I. Uribe, A.R. Salvador, A.I. Guillas // *Thermochim. Acta.* – 1995. – V.94. – №2. – P.333-343.
4. Бойко Е.А. Совершенствование схемы комплексного термического анализа твердых органических топлив / Е.А. Бойко, Д.Г. Дидичин, М.Ю. Угай и др. // Сб. науч. тр.: Проблемы экологии и развития городов. Т.1. – Красноярск, 2001. – С.314-319.
5. Шишмарев П.В. Совершенствование и внедрение комплексного термического анализа в практику энергетического использования Канско-Ачинских Углей: дисс. ... канд. тех. наук. – ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный технический университет», 2006. – 208с.
6. Бодорев М.М. Совершенствование технологии производства столовых вин на основе использования дубовой щепы: дисс. ... канд. тех. наук. Московская государственная технологическая академи. – Москва, 2002 – 258 с.
7. M. Braga R., M.A. Melo D., M. Aquino F. Characterization and comparative study of pyrolysis kinetics of the rice husk and the elephant grass. *J Therm Anal Calorim.* 2013; doi: 10.1007/s10973-013-3503.
8. Li L., Wang G., Wang S., Qin S. Thermogravimetric and kinetic analysis of energy crop Jerusalem artichoke using distributed activation energy model. *J Therm Anal Calorim.* 2013; doi: 10.1007/s10973-013-3115-2.
9. Zhao H., Yan H., Dong S., Zhang Y., Sun B., Zhang C., Ai Y., Chen B., Liu Q., Sui T., Qin S. Thermogravimetry study of the pyrolytic characteristics and kinetics of macro-algae *Macrocystis pyrifera* residue. *J Therm Anal Calorim.* 2013;111:1685-1690.
10. G. Mothe M., H.M. Carvelho C., F.C. Servulo E., G. Mothe C. Kinetic study of heavy crude oils by thermal analysis. *J Therm Anal Calorim.* 2013;111:663-668.
11. Oliveira L.E., Giordani D.S., Paiva E.M. Kinetic and thermodynamic parameters of volatilization of biodiesel from babassu, palm oil and mineral diesel by thermogravimetric analysis (TG). *J Therm Anal Calorim.* 2013; doi: 10.1007/s10973-011-2163-8.
12. Słopiecka K., Bartocci P., Fantozzi F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *App Energy.* 2012; 97: 491-497.
13. Villanueva M., Proupin J., Rodriguez-Anon J.A., Fraga-Grueiro L., Salgado J., Barros N. Energetic charac-

- terization of forest biomass by calorimetry and thermal analysis. *J Therm Anal Calorim.* 2011; 104:61-67.
14. Nowak B., Karlstrom O., Backman P., Brink A., Zevenhoven M., Voglsam S., Winter F., Hupa M Mass transfer limitation in thermogravimetry of biomass gasification. *J Therm Anal Calorim.* 2013;111:183-192.
15. Williams A., Jones J.M., Ma L., Pourkashanian M. Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. *Prog Energy Combustion Sci* 2012;38:113-137.
16. <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/thermogravimetric-analysis/tg-449-f3-jupiter.html>. Accessed 30 July 2014
17. http://ru.mt.com/ru/ru/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/TGA.html
18. http://www.perkinelmer.com/Catalog/Product/ID/N53_70742
19. <http://www.shimadzu.com/an/thermal/tga50.html>
20. http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Mass_Spec/GCMS-QP2010_Plus_F.pdf
21. http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60286a_799?journalCode=ancham
22. http://www.ulvac-riko.co.jp/English/index_eng.htm
23. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac50049a774>
24. <http://www.linseis.com/ru/pribory/termogravimetrija/tga-pt1000/>
25. <http://www.leco.com/>
26. <http://www.tainstruments.com/product.aspx?id=31&n=1&siteid=11&gclid=CMzFn-iX0cECFctVcgo-de0UARQ>
27. Pokrobko S., Krol D. Thermogravimetric research of dry decomposition. *J Therm Anal Calorim.* 2012; doi: 10.1007/s10973-012-2398-z.
28. Li L., Wang G., Wang S., Qin S. Thermogravimetric and kinetic analysis of energy crop Jerusalem artichoke using distributed activation energy model. *J Therm Anal Calorim.* 2013; doi: 10.1007/s10973-013-3115-2.
29. D.K. Shen, S. Gu, K.H. Luo, A.V. Bridgwater, M.X. Fang Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel.* 2009; doi: 10.1016/j.fuel.2008.10.034.
30. Prins M.J., Ptasiński K.J., Janssen FJJG. *J Anal Appl Pyrolysis* 2006; 77:28-34.
31. Fang M.X., Shen D.K., Li Y.X., Yu C.J., Luo Z.Y., Cen K.F. *J Anal Appl Pyrolysis* 2006; 77:22-7.
32. Bilbao R., Mastral J.F., Aldea M.E., Ceamanos J. *J Anal Appl Pyrolysis* 1997; 39:53-64.
33. D.K. Shen, S. Gu, Baosheng Jin, M.X. Fang. Thermal degradation mechanisms of wood under inert and oxidative environments using DAEM methods. *Bioresource Techn.* 2011; 102:2047-52.
34. Korobeinichev O.P., Paletsky A.A., Munko B. Gonchikzhapov, Shundrina I.K., Haixiang Chen, Naian Liu. Combustion chemistry and decomposition kinetics of forest fuels. *Procedia Eng.* 2013; 62:182-193.
35. Van den Velden M., Baeyens J., Brems A., Janssens B., Raf Dewil. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renew Energy* 2010;35:232-42.
36. Muller-Hagedorn M., Bockhorn H., Krebs L., Muller U. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. *J Anal Appl Pyrol* 2003; 68-69: 231-49.
37. Vecchio S., Luciano G., Franceschi E. Explorative kinetic study on the thermal degradation of five wood species for applications in the archeological field. *Ann Chim* 2006;96:715-25.
38. Shakya B. Pyrolysis of waste plastics to generate useful fuel containing hydrogen using a solar thermochemical process. Master of Engineering, March 2007, Sydney.
39. Senneca O., Chirone R., Masi S., Salatino P. A thermogravimetric study of nonfossil solid fuels 1. Inert pyrolysis. *Energy Fuel* 2002; 16:653-660.
40. Cai J., Liu R. Research on water evaporation in the process of biomass pyrolysis. *Energy Fuel* 2007; 21:3695-7.
41. Yao F., Wu Q., Lei Y., Guo W., Xu Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polym Degrad Stabil* 2008;93:90-8.
42. Li Z., Liu C., Che Z., Qian J., Zhao W., Zhu Q. Analysis of coals and biomass pyrolysis using the distributed activation energy model. *Bioresource Techn* 2009; 100: 948-952.
43. Authier O., Thunin E., Plion P., Schönnenbeck C., Leysens G., Brillhac J-F., Porcheron L Kinetic study of pulverized coal devolatilization for boiler CFD modeling. *Fuel* 2014; 122:254-60.
44. Chapman P.J., Morrison S. biomass boiler CFD modeling and design validation. *Engineering/ Finishing & Converting Conference Proceedings* 2001.
45. Дектерев А.А. Математическое моделирование высокотемпературных технологических процессов. Конференция с международным участием «VIII Всероссийский семинар ВУЗОВ по теплофизике и энергетике». Тезисы докладов. – Екатеринбург, 2013.
46. Collazo J., Porteiro J., Miguez J.L., Granada E., Gomez M.A. Numerical simulation of a small-scale biomass boiler. *Energy Conv and Manag* 2012; 64:87-96.
47. Hajek J., Jurena T. Modelling of 1 MW solid biomass combustor: simplified balance-based bed model coupled with freeboard CFD simulation. *Chem Eng Transactions* 2012; 29:745-750.
48. Porteiro J., Collazo J., Patino D., Granada E., Gonzalez J.C.M., Miguez L. Numerical modeling of a biomass pellet domestic boiler. *Energy & Fuels* 2009; 23: 1067-75.
49. Chaney J., Liu H., Li J. An overview of CFD modelling of small-scale fixed-bed biomass pellet boilers with preliminary results from a simplified approach. *Energy Conv and Manag* 2012;63:149-56.
50. Papadakis K., Gu S., Bridgwater A.V., Gerhauser H. Application of CFD to model fast pyrolysis of biomass. *Fuel Proc Techn* 2009;90:504-12.
51. Ion V., Popescu F., Rolea G. A biomass pyrolysis model for CFD application. *J Therm Anal Calorim* 2013; 111:1811-15.
52. Al-Abbas A.H., Naser J., Dodds D CFD modelling of air-fixed and oxy-fuel combustion of lignite in a 100 KW furnace. *Fuel* 2011; 90: 1778-95.
53. Yang Y.B., Yamauchi H., Nasserzadeh V., Swinbank J. Effects of fuel devolatilisation on the combustion of wood chips and incineration of simulated municipal solid wastes in a packed bed. *Fuel* 2003; 82: 2205-2221.