

УДК 662.7

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПОНЕНТОВ

КОМПОЗИЦИОННЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ ТОРФА И БИОМАССЫ

Д. Н. Коринчук, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

Институт технической теплофизики НАН Украины

e-mail: Korinchuk@nas.gov.ua

Аннотация. Для повышения эффективности производства и энергетических показателей биотоплив, в том числе и композиционных, необходимо исследовать процессы, происходящие при термическом разложении их компонентов. Эти обстоятельства обусловили существенно возросший в последние годы интерес в области биоэнергетики к термическим характеристикам биомассы различного происхождения, включая кинетические закономерности ее термодеструкции.

Целью данной работы является определение кинетических параметров десорбции физически связанной влаги и активационных процессов неизотермического разложения гемицеллюлоз древесной и растительной биомассы, торфа и композиционной смеси с использованием метода неизотермической кинетики.

В работе проведен анализ термодеструкции образцов биотоплив отобранных на территории Украины по кинетической модели Бройдо. Метод позволяет определить эффективные параметры кинетики отдельных стадий разложения образцов, исходя из анализа термогравиметрических зависимостей разложения биомассы, и рассчитать кинетические характеристики термодеструкции, протекающей по механизму реакции порядка $n \leq 1$.

В работе представлены результаты расчета кинетических параметров для стадий десорбции физически-связанной влаги и термического разложения гемицеллюлоз. Значение энергии активации десорбции влаги для биомассы находится в диапазоне 51,5-59,4 кДж/моль, среднее значение 56,5 кДж/моль, максимальное отклонение значения энергии активации для различных видов биомассы не превышает 4, 7 %; для торфа значение энергии активации составляет 43,50 кДж/кг, что на 23 % ниже среднего значения для биомассы. Рассчитанные значения кинетических констант термического разложения гемицеллюлоз значительно различаются, так для торфа среднее значение энергии активации соответствует 37,0 кДж/моль. Для биомассы данные значения находятся в диапазоне от 75–104 кДж/моль, среднее значение 90,8 кДж/моль, максимальное отклонение значения энергии активации для различных видов биомассы не превышает 12 %.

Установлено, что использование композиционных смесей на основе торфа и биомассы позволяет при высокотемпературной сушке или термической

обработке разделить температурные диапазоны разложения гемицеллюлозы и целлюлозы, тем самым обеспечить термическое разложение преимущественно низкокалорийных составляющих гемицеллюлозы без существенной потери калорийной составляющей топлива. Результаты выполненных исследований можно использовать при расчетах процессов и установок, связанных с термической подготовкой изученных видов топлив.

Ключевые слова: *биотопливо, биомасса, торф, композиционное топливо, энергия активации, метод неизотермической кинетики, модель Бройдо*

Актуальность. Использование при производстве биотоплива композиционных смесей различных видов древесины хвойных, твердолиственных, мягколиственных пород, биомассы агроотходов и торфа позволяет расширить сырьевую базу для производства твердого биотоплива. Разработке единого подхода для эффективной переработки широкого спектра различных видов биомассы растительного и древесного происхождения в твердое биотопливо с использованием торфа в виде связующего посвящены работы [1-3]. Технология производства композиционных биотоплив включает высокотемпературную сушку смеси в аэродинамических или барабанных сушилках при начальных температурах сушильного агента 350–500°C. Полифракционный состав композиционной смеси и различие в начальном влагосодержании отдельных компонентов приводят к локальным перегревам частиц смеси, что может сопровождаться термическим разложением компонентов биомассы. Существующие методы расчета процесса сушки не учитывают процессов термического разложения частиц. Исследование кинетических характеристик термического разложения биомассы в указанном диапазоне температур позволит разработать эффективные методы высокотемпературной сушки композиционных смесей.

Анализ последних исследований и публикаций. Возросший в последние годы интерес в области биоэнергетики к термическим характеристикам биомассы различного происхождения, включая кинетические закономерности ее

термодеструкции отражен в печатных работах международных журналов: «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 много публикаций, описывающих термогравиметрические исследования разных типов растительной и древесной биомассы, произрастающей в Северной и Южной Америке, Европе, Китае, тропической Африке [4-7]. Относительно низинного торфа информация ограничена исследованиями в области возникновения пожаров и пиролиза [8]. Среди методов позволяющих определить параметры кинетики отдельных стадий разложения исходя из анализа термогравиметрических зависимостей разложения биомассы и расчета кинетических характеристик термодеструкции, протекающей по механизму реакции порядка $n \leq 1$ в последние годы успешно используется метод Бройдо [9-11].

Из анализа литературы [4-7, 11, 12] можно сделать вывод о том, что термическое разложение разных видов биомассы может быть представлено суммой реакций термического разложения гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина. При этом известно, что химический состав их различен, а температурные интервалы термической деструкции этих компонентов частично перекрываются. Термическое разложение гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина происходит в интервалах 225–325, 305–375 и 250–500 °С соответственно, но различия в составе обуславливают неодинаковые показатели термодеструкции. После удаления влаги в процессе сушки следующим этапом стартует разложение гемицеллюлоз сопровождающееся выделением пирогенетической воды, CO_2 , что ведет к увеличению соотношения С/О, и в конечном результате повышению калорийности биотоплива. Совмещение этого процесса с процессом сушки положительно влияет на качество биотоплива.

На фоне имеющихся многочисленных сведений об основных параметрах термической деструкции древесины различных породы растительной биомассы,, произрастающих за пределами Украины, публикаций, раскрывающих полную картину термогравиметрического и кинетического анализа разных пород древесины и древесного биотоплива в международных изданиях недостаточно, а подобные исследования для основных лесообразующих пород центральной и северо-западной части Украины, агроотходов, энергетических растений, торфа, а особенно композиционных смесей на их основе практически не проводились.

Целью исследования является определение кинетических параметров десорбции физически связанной влаги и активационных процессов неизотермического разложения гемицеллюлозы древесной и растительной биомассы, торфа и композиционной смеси с использованием модели неизотермической кинетики Бройдо.

Материалы и методы исследования. Образцы торфа низинного отобраны на предприятии Ирванцевский торфозавод государственного предприятия "Черниговторф», г. Семеновка, Украина. Образцы древесной биомассы, биомассы соломы пшеницы и мискантуса однолетнего собраны на территории Киевской области. Влажность, насыпной вес, зольность, теплота сгорания исследуемых проб образцов определялись по стандартным методикам (табл. 1).Композиционная смесь формировалась из расчета содержания торфа в смеси 50% по массе и 30% по массе остальное древесина сосны. Перед термическими исследованиями каждый вид биотоплива подвергался размолу.

Термические исследования биомассы, торфа, и композиционных топлив проводили на синхронно-термическом дериватографе Q-1000 (Paulik Erdey) в диапазоне 20 ... 1000 °С при скорости нагрева 7,4 К/мин. Атмосферой служил неподвижная воздушная среда. В качестве инертного вещества в тигле сравнения использовали оксид алюминия. Коррекцию шкалы температур осуществляли по температуре перехода 573 К кварца с α - в β -форму.

1. Характеристики исследуемых образцов биотоплива

№	Образец биотоплива	Насыпная плотность аналитической пробы, кг/м куб.	Влажность аналитическая W ^a , %	Зольность аналитическая A ^a , %	Низшая теплота сгорания на аналитическую массу Q ^a , МДж/кг
1	Торф низинный воздушно сухой средней степени разложения	500	13	13	15,2
2	Солома пшеницы	150	8,2	4,7	15,3
3	Древесина дуба	400	6	1,5	16,8
4	Древесина тополя	350	7,5	2	17,2
5	Древесина сосны	350	7,2	1	17,2
6	Мискантус	200	7,1	3,2	15,4
7	Композиционное топливо (торф 50 %, остальное сосна)	450	10	8	16,4
8	Композиционное топливо (торф 70%, остальное сосна)	450	12	12,2	16,0

Анализ кинетики термодеструкции образцов проводили на основании термогравиметрических данных температурном диапазоне до 500 °С. С использованием кинетической модели Бройдо, суть которой заключается в предположении, что степень конверсии или разложения исследуемого вещества может быть описана выражением:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K \cdot (1 - \alpha)^n, \quad (1)$$

где K – константа скорости реакции разложения исследуемого вещества; α – степень конверсии биотоплива; n – порядок реакции; τ – время термического разложения, с⁻¹.

Константа скорости реакции разложения исследуемого вещества может быть найдена из уравнения Аррениуса:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ; E – энергия активации, кДж/моль и T – температура исследуемого вещества, К.

Степень конверсии материала может быть рассчитана как убыль массы вещества, отнесенная к массе исходно вещества за вычетом зольного остатка по уравнению:

$$\alpha = \frac{m_0 - m(\tau)}{m_0 - m_k} \quad (3)$$

Из предположения, что реакции термического разложения имеют порядок, удовлетворяющий условию $n \leq 1$, разделив переменные в уравнении (1) и проведя интегрирование и логарифмирование правой и левой части получим зависимость:

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln\left(\frac{A R}{\beta E} T_{ext}^2\right) - \frac{E}{RT}, \quad (4)$$

где T_{ext} – опорная температура, которая соответствует экстремуму скорости разложения вещества, К.

Из уравнения (4) следует, что значение энергии активации E может быть определено как тангенс угла наклона линейного участка кривой, построенной в координатах: $\ln(-\ln(1 - \alpha)); \frac{1000}{T}$. Проанализировав кривые термического разложения можно выделить линейные участки, аппроксимировать их линейным уравнением типа $y = a \cdot x + b$, где величина параметра a соответствует величине $\frac{R}{E}$, b соответствует комплексу $\ln\left(\frac{A R}{\beta E} T_{ext}^2\right)$, из которого может быть найдено значение предэкспоненциального множителя.

Результаты исследования и их обсуждение. Анализ кинетических характеристик неизотермического разложения образцов в данной работе был ограничен периодами удаления влаги и разложением гемицеллюлоз, поскольку именно эти процессы ведут к потере массы биотоплива с выделением балластных газов преимущественно состоящих из паров воды, что улучшает

энергетические показатели топлива. В интервале температур разложения исследуемых образцов от 25 до 500 °С по термогравиметрическим зависимостям были построены зависимости степени конверсии от температуры в координатах $\ln(-\ln(1-\alpha)); \frac{1000}{T}$. Полученные графические зависимости для растительной биомассы (рис.1, а), торфа и композиционной смеси (рис. 1, б) проанализированы на предмет линейных участков соответствующих убыли массы образцов. Фрагменты графиков в области *a*, соответствуют периоду десорбции физически связанной влаги из микро- и макропор, фрагменты графиков в области *b* периоду преимущественно термодеструкции гемицеллюлоз. Как видно из (рис.1, а, б) эти участки достаточно точно аппроксимируются линейными зависимостями, что говорит о порядке суммарных реакций протекающих в образцах $n \leq 1$. В первом периоде убыль массы исследованных образцов коррелирует со значениями влажности.

Уравнения регрессии и рассчитанные по ним величины энергии активации для участка преимущественной десорбции влаги, представлены в табл. 2. В интервале температур 130 – 230 °С наблюдался процесс дегидратации образцов с разложением легколетучих элементов. Этот процесс более активно протекает в торфе, что обусловлено повышенным содержанием низкомолекулярных фракций органических веществ, из которой выведение химически связанной воды происходит значительно быстрее, чем из биомассы. Как видно из рис. 1, б, для торфа процесс разложения протекает в этом диапазоне температур существенно нелинейно, что говорит о наличии одновременно протекающего большого количества реакций с порядком, превышающим единицу. Для растительной биомассы существенных изменений массы в этом интервале не наблюдается. Разложение наступает интенсивно и при более высоких температурах.

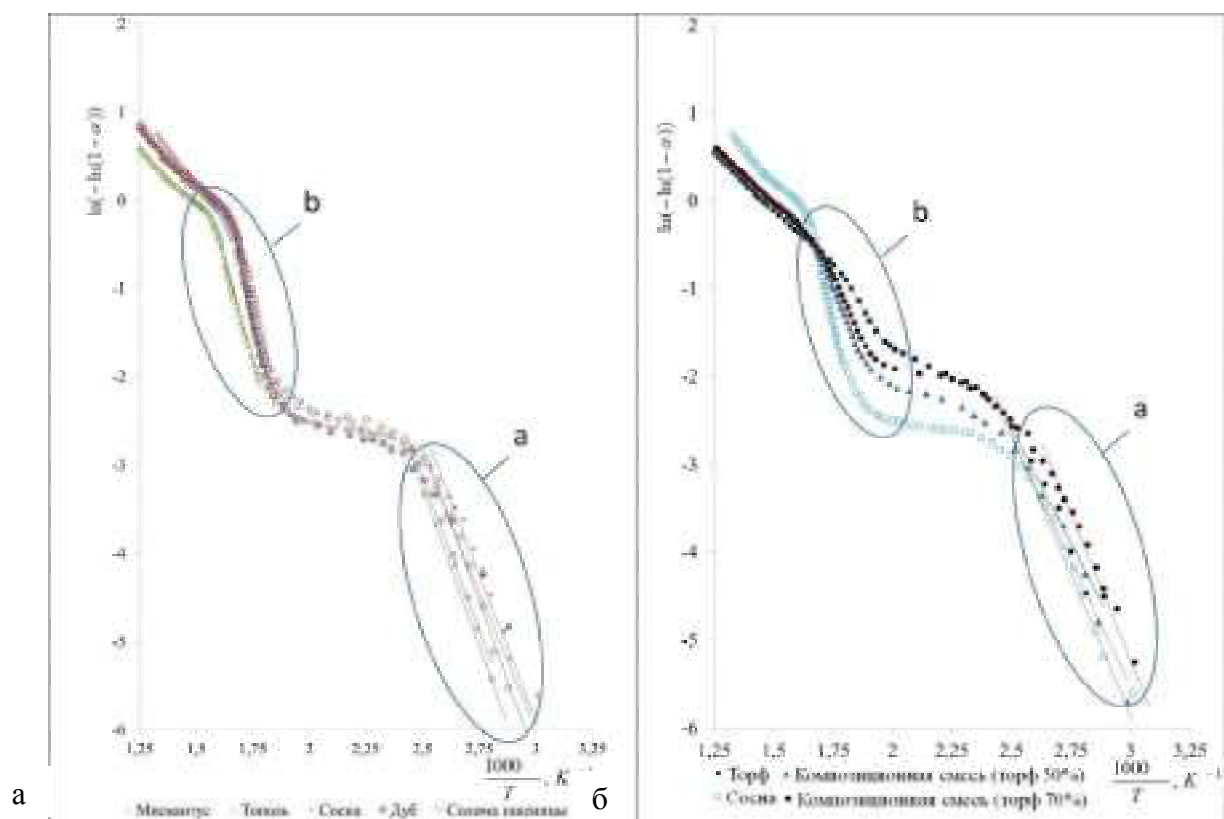


Рис.1. Графические результаты анализа неізотермического разложения:

a – различных видов биомассы, *б* – торфа и композиционных смесей древесины сосны и торфа. Участок *a* – период преимущественно десорбции влаги, *b* – период неізотермического разложение гемицеллюлоз.

Значение энергии активации в первом периоде для биомассы находится в диапазоне 51,5-59,4 кДж/моль, среднее значение 56,5 кДж/моль, максимальное отклонение значения энергии активации для различных видов биомассы не превышает 4,7 %; для торфа значение энергии активации составляет 43,50 кДж/кг, что на 23 % ниже среднего значения для биомассы. Для композиционных смесей уже при 50 % содержания биомассы энергия активации смеси отличается от энергии активации биомассы всего на 1 %, при наличии в смеси 30 % биомассы энергия активации снижается на 4,5 % соответственно.

2. Кинетические характеристики первого периода разложения биомассы

№	Образец биотоплива	Температурный интервал разложения/ (T_{ext}), °С	Степень конверсии, α	Аппроксимирующая зависимость, (коэффициент корреляции R)	Предэкспоненциальный множитель $\ln A$, с ⁻¹	Энергия активации E , Дж/моль
1 1	Торф низинный воздушно- сухой средней степени разложения	28-175/(112)	0-0,125	$-5,23 \cdot x + 10,5$ (R=0,97)	9,15	43500
2 2	Солома пшеницы	28-168/(87)	0-0,805	$-7,13 \cdot x + 15$ (R=0,99)	14,10	59300
3 3	Древесина дуба	23-190/(95)	0-0,0675	$-6,2 \cdot x + 12,6$ (R=0,91)	11,51	51600
4 4	Древесина тополя	28-183/(109)	0-0,0715	$-7,14 \cdot x + 14,5$ (R=0,97)	13,48	59400
5 5	Древесина сосны	28-168/(85)	0-0,07	$-6,6 \cdot x + 14,0$ (R=0,95)	13,04	54900
7 6	Мискантус	28-180/(91)	0-0,071	$-6,9 \cdot x + 14,1$ (R=0,98)	13,15	57400
7 7	Композиционное топливо (торф 70%, остальное сосна)	28-182/(109)	0-0,099	$-6,3 \cdot x + 10,19$ (R=0,97)	9,05	52400
8 8	Композиционное топливо (торф 50%, остальное сосна)	28-190/(109)	0-0,012	$-6,5 \cdot x + 10,55$ (R=0,95)	9,44	54000

При дальнейшем повышении температуры до 227-310 °С наблюдался второй период термодеструкции, сопровождающийся большей потерей массы соответствующей преимущественно разложению наименее термостойкой низкокалорийной составляющей биомассы—гемицеллюлозы.

Для линейного участка разложения гемицеллюлоз исследуемых образцов так же определены аппроксимирующие уравнения и рассчитаны значения кинетических параметров (табл. 3). Значения кинетических констант значительно различаются, так для торфа среднее значение энергии активации находится в диапазоне 37,0к Дж/моль. Для биомассы данные значения находятся в диапазоне 75–104 кДж/моль, среднее значение 90,8 кДж/моль, максимальное отклонение значения энергии активации для различных видов биомассы не

превышает 12 %. Различия в составе гемицеллюлоз биомассы обуславливают неодинаковые показатели термодеструкции [11, 12]. Повышенное содержание гемицеллюлоз приводит к снижению температуры начала термического разложения полимерного углеводного комплекса. Это же явление проявляется смещением в сторону увеличения на нисходящей ветви ДТГ точки максимума.

3. Кинетические характеристики второго этапа разложения биомассы

№	Образец биотоплива	Температурный интервал разложения/ (T_{ext}), °С	Степень конверсии, α	Аппроксимирующая зависимость, (коэффициент корреляции R)	Предэкспоненциальный множитель $\ln A$, с ⁻¹	Энергия активации E , Дж/моль
1	Торф низинный воздушно- сухой средней степени разложения	175-305/(254)	0,125-0,38	$-4,44 \cdot x + 7,12$ (R=0,993)	4,99	37000
2	Солома пшеницы	168-318/(268)	0,0805-0,45	$-11,2 \cdot x + 18,53$ (R=0,99)	17,27	93100
3	Древесина дуба	190-315/(300)	0,0675-0,48	$-11,0 \cdot x + 17,7$ (R=0,98)	16,43	91300
4	Древесина тополя	183-351/(311)	0,0715-0,54	$-9,05 \cdot x + 14,02$ (R=0,995)	12,43	75250
5	Древесина сосны	178-335/(315)	0,07-0,56	$-12,5 \cdot x + 20,02$ (R=0,995)	18,7	10400
5	Мискантус	180-335/(284)	0,071-0,51	$-6,6 \cdot x + 14,0$ (R=0,99)	16,35	90500
6	Композиционное топливо (торф 70%, остальное сосна)	190-304/(270)	0,012-0,37	$-6,66 \cdot x + 14,77$ (R=0,997)	12,98	55400
7	Композиционное топливо (торф 50%, остальное сосна)	182-328/(275)	0,099-0,39	$-6,76 \cdot x + 13,57$ (R=0,996)	11,78	56200

Например, для древесины сосны (рис.1, а), содержащиеся в большом количестве глюкоманна ниарабиногалактан в составе гемицеллюлоз приводят к увеличению максимума их термического разложения до 315 °С, в то время как начало разложения наступает при 168 °С, что на 20 °С ниже температуры начала разложения твердо- и мягколиственных пород древесины. Сравнивая кинетические параметры биомассы и торфа можно сделать вывод о том, что для

разрушения молекулярных связей в исследуемом диапазоне температур требуется приложить большее количество энергии к биомассе, чем для торфа, что свидетельствует о более высоких показателях термической стабильности биомассы. Однако спонтанность проходящих реакций в биомассе может привести к нежелательным потерям калорийной составляющей из-за перекрытия температурных диапазонов разложения гемицеллюлозы и целлюлозы.

Композиционная смесь характеризуется пониженной практически в два раза энергией активации в области разложения гемицеллюлоз по сравнению с биомассой. Уменьшение доли гемицеллюлоз в составе топлива приводит к смещению в сторону уменьшения пиковых температур разложения, что позволяет разделить температурные диапазоны разложения гемицеллюлозы и целлюлозы. Таким образом, использование композиционных смесей на основе торфа и биомассы позволяет при высокотемпературной сушке обеспечить термическое разложение преимущественно низкокалорийных составляющих гемицеллюлозы без существенной потери калорийной составляющей топлива. Полученные значения кинетических параметров для биомассы и торфа хорошо сочетаются с данными, приведенными в статьях [4, 5, 8, 10]. Результаты термического разложению композиционных смесей публикуются впервые и не могут быть подтверждены, так как нет опубликованных работ по данному виду топлива. Тем не менее, сравнение кинетических параметров смеси и исходных биотоплив говорит о правильности диапазона полученных значений.

Выводы и перспективы. С использованием кинетической модели Бройдо получены значения кинетических параметров десорбции влаги и неизотермического разложения гемицеллюлоз для растительной, древесной биомассы и низинного торфа. Полученные зависимости могут использоваться при разработке математических моделей высокотемпературной сушки биотоплив.

Использование композиционных смесей на основе торфа и биомассы позволяет при высокотемпературной сушке обеспечить термическое разложение преимущественно низкокалорийных составляющих гемицеллюлозы без существенной потери калорийной составляющей топлива. Результаты выполненных исследований можно использовать при расчетах процессов, связанных с термической подготовкой изученных видов топлив.

Список литературы

1. Снежкин Ю.Ф Дослідження режимів термообробки біомаси та торфу в виробництві і композиційного біопалива / Ю. Ф. Снежкин, Д. М. Корінчук, М. М. Безгін //Промислова теплотехніка. – 2017. – Т. 39. – №. 1.–С. 53-57.
2. Снежкин Ю. Ф. Моделирование высокотемпературной сушки торфа и биомассы в технологиях производства биотоплив / Наукові праці ОНАХТ.– 2017.–Т. 81.–№. 1.–С.125-130.
3. Корінчук Д. М. Розробка композиційного палива на основі торфу і рослинної біомаси для використання в теплоенергетичних установках: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.14.06 / Д. М. Корінчук. – К. , 2010. – 20 с.
4. Марьяндышев П. А. Определение кинетических характеристик процесса термического разложения топлив с целью анализа топочных процессов /П. А. Марьяндышев, А. А. Чернов, Л. В. Константинович //Arctic Evironmental Research. – 2015. – №. 2.–С. 118–128.
5. Acquah G. E. et al. Chemometric modeling of thermogravimetric data for the compositional analysis of forest biomass // PloS one. – 2017. – Т. 12. – №. 3. – С.1/15-15/15
6. Parveen, M. Thermal decomposition behavior study of two agricultural solid wastes for production of bio-fuels by pyrolysis technology/M. Parveen, M. R Islam, H. Haniu H. //Journal of Thermal Science and Technology. – 2011. – Т. 6. – №. 1. – С. 132–139.
7. Ghaly A. E. Reaction kinetics of rye straw for thermochemical conversion /A. E. Ghaly, A Ergüdenler //The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1994. – Т. 72. – №. 4. – С. 651-656.
8. Фильков А. И. Физико-математическое моделирование возникновения природных пожаров и исследование особенностей сушки, пиролиза и зажигания горючих материалов/А. И. Фильков.– Томск: Издательский Дом ТГУ, 2014. – 276 с.
9. Broido A. A Simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data / A. A Broido // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1969. – Т. 7. – №. 10. – С. 1761-1773.

10. Петрунина Е. А. Термический анализ затопленной древесины/Е. А. Петрунина, С. Р. Лоскутов, А. С. Шишкин // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. – 2017. – Т. 21. – №. 1. – С.54-63.

11. Терентьева Э. П. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров/Э. П. Терентьева, Н. К. Удовенко, Е. А. Павлова // С-Пб: СПбГТУРП, 2014. – 83 с.

12. Fengel D . Chemische zusammenset zun gvonnadel-undlaubhölzern / D. Fengel, D. Grosser//HOL Zals Roh-und Werkstoff. – 1975. – Т. 33. – №. 1. – С. 32–34.

References

1. Snezhkin, Y. F., Korinchuk, D. M., Bezhin, M. M. (2017). Doslidzhennya rezhymiv termoobrobky biomasy ta torfu u vyrobnytstvi kompozytsiynoho biopalyva [Investigation of regimes of heat treatment of biomass and peat in production and composite biofuels].. Promyslova teplotekhnika, 39(1), 53-57.

2. Snezhkin, YU. F., Korinchuk, D. N. (2017). Modelirovaniye vysokotemperaturnoy sushki torfa i biomassy v tekhnologiyakh proizvodstva biotopliv [Modeling of high-temperature drying of peat and biomass in biofuel production technologies]. Naukoví pratsí ONAHT, 81(1), 125-130.

3. Korinchuk, D. M. (2010). Rozrobka kompozytsiynoho palyva na osnovi torfu i roslynnoyi biomasy dlya vykorystannya v teploenerhetychnykh ustanovkakh. Avtoreferat dysertatsiyi na zdobuttya naukovooho stupenya kandydata tekhnichnykh nauk [Development of composite fuel based on peat and vegetable ibium salts for use in heat and power plants]. Kyiv.: Instytut tekhnichnoyi teplofizyky NAN Ukrayiny, 20.

4. Mar'yandyshv, P. A., Chernov, A. A., Konstantinovich, L. V. (2015). Opredeleniye kineticheskikh kharakteristik protsesa termicheskogo razlozheniya topliv s tsel'yu analiza topochnykh protsesov . Arctic Evironmental Research, (2), 118–128.

5. Acquah, G. E., Via, B. K., Fasina, O. O., Adhikari, S., Billor, N., Eckhardt, L. G. (2017). Chemometric modeling of thermogravimetric data for the compositional analysis of forest biomass. PloS one, 12(3), e0172999, 1/15-15/15.

6. Parveen, M., Islam, M. R., Haniu, H. (2011). Thermal decomposition behavior study of two agricultural solid wastes for production of bio-fuels by pyrolysis technology. Journal of Thermal Science and Technology, 6(1), 132-139.

7. Ghaly, A. E., Ergüdenler, A. (1994). Reaction kinetics of rye straw for thermnochemical conversion. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 72(4), 651-656.

8. Fil'kov A. I. (2014). Fiziko-matematicheskoye modelirovaniye vozniknoveniya prirodnykh pozharov i issledovaniye osobennostey sushki, piroliza i zazhiganiya goryuchikh materialov [Physico-mathematical modeling of the occurrence of natural fires and the study of drying, pyrolysis and ignition of combustible materials]. Tomsk :Izdatel' skiy Dom TGU, 276.

9. Broido, A. (1969). A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 7(10), 1761-1773.

10. Petrunina, Ye. A., Loskutov, S. R., Shishikin, A. S. (2017). Termicheskiy analiz zatoplennoy drevesiny [Thermal analysis of flooded wood]. *Lesnoy vestnik*, 21(1), 54-63.

11. Terent'yeva, E. P., Udovenko, N. K., Pavlova, Ye. A. (2014). Khimiya drevesiny, tsellyulozy i sinteticheskikh polimerov [Chemistry of wood, cellulose and synthetic polymers]. S-Pb:SPbGTURP, 83.

12. Fengel, D., Grosser, D. (1975). Chemische Zusammensetzung von Nadel- und Laubhölzern. *HOL Zals Roh- und Werkstoff*, 33(1), 32-34.

НЕІЗОТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ КОМПОНЕНТІВ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПАЛИВ НА ОСНОВІ ТОРФУ І БІОМАСИ.

Д. М. Корінчук

Анотація. Для підвищення ефективності виробництва і енергетичних показників біопалив, в тому числі і композиційних, необхідно досліджувати процеси, що відбуваються при термічному розкладанні їх компонентів. Ці обставини зумовили зростаючий в останні роки інтерес в галузі біоенергетики до термічних характеристик біомаси різного походження, включаючи кінетичні закономірності її термодеструкції.

Метою даної роботи є визначення кінетичних параметрів десорбції фізично-зв'язаної вологи і активаційних процесів неізотермічного розкладання геміцелюлоз деревної і рослинної біомаси, торфу та композиційної суміші з використанням методу неізотермічної кінетики.

В роботі проведено аналіз термодеструкції зразків біопалив відібраних на території України за кінетичною моделлю Бройдо. Метод дозволяє визначити ефективні параметри кінетики окремих стадій розкладання зразків виходячи з аналізу термогравіметричних залежностей розкладання біомаси і розрахувати кінетичні характеристики термодеструкції, що протікає за механізмом реакції порядку $n \leq 1$.

В роботі представлені результати розрахунку кінетичних параметрів для стадій десорбції фізично-зв'язаної вологи і термічного розкладання геміцелюлоз. Значення енергії активації десорбції вологи для біомаси знаходиться в діапазоні 51,5-59,4 кДж/моль, середнє значення 56,5 кДж/моль, максимальне відхилення значення енергії активації для різних видів біомаси не перевищує 4,7 %; для торфу значення енергії активації становить 43,50 кДж/кг, що на 23 % нижче середнього значення для біомаси. Розраховані значення кінетичних констант термічного розкладання геміцелюлоз значно різняться, так для торфу середнє значення енергії активації відповідає 37,0 кДж/моль. Для біомаси дані значення знаходяться в діапазоні 75–104 кДж/моль, середнє значення 90,8 кДж/моль,

максимальне відхилення значення енергії активації для різних видів біомаси не перевищує 12 %.

Встановлено, що використання композиційних сумішей на основі торфу і біомаси дозволяє при високотемпературному сушінню або термічній обробці розділити температурні діапазони розкладання геміцелюлози і целюлози, тим самим забезпечити термічний розклад переважно низькокалорійних складових геміцелюлози без істотної втрати калорійної складової палива. Результати виконаних досліджень можна використовувати при розрахунках процесів і установок, пов'язаних з термічною підготовкою вивчених видів палив.

Ключові слова: біопаливо, біомаса, торф, композиційне паливо, енергія активації, метод неізотермічної кінетики, модель Бройдо

NON-ISOTHERMAL ANALYSIS OF COMPONENTS OF COMPOSITE FUELS BASED ON PEAT AND BIOMASS

D. Korinchuk

Abstract. Investigation of the processes of thermal decomposition of biofuels components is needed for increasing production efficiency and energy specifications of biofuels, including composite ones. During recent years in the field of bioenergy, these circumstances have led to a greatly increased interest in the thermal characteristics of biomass of various origins, including the kinetic patterns of its thermal destruction.

The purpose of this paper is to determine the kinetic parameters of desorption of physically bound moisture and to determine activation processes of non-isothermal decomposition of hemicelluloses of wood and plant biomass, peat and composite mixtures, using the non-isothermal kinetics method.

The work provides an analysis according to the Broido kinetic model of the thermal destruction of biofuel samples selected over the territory of Ukraine. The method allows to determine the effective parameters of the kinetics of the individual stages of samples decomposition based on the analysis of the thermogravimetric dependences of biomass decomposition and to calculate the kinetic characteristics of the thermal destruction that proceeds according to the reaction mechanism of the order of $n \leq 1$.

The results of calculation of kinetic parameters for the stages of desorption of physically-bound moisture and thermal decomposition of hemicelluloses are presented. The value of the activation energy of moisture desorption for biomass is in the range of 51.5-59.4 kJ/mol, the average value is 56.5 kJ/mol; the maximum deviation of the activation energy for different types of biomass does not exceed 4.7%; for peat the activation energy is 43.50 kJ/kg, which is 23% below the average value for biomass. The calculated values of the kinetic constants of the thermal decomposition of hemicelluloses vary considerably. So for peat the average value of the activation energy corresponds to 37.0 kJ/mol. For biomass these values range from 75 to 104 kJ/mol, the average value is 90.8 kJ/mol; the maximum deviation of the activation energy for different types of biomass does not exceed 12%.

It has been established that the use of composite mixtures based on peat and biomass allows, for high-temperature drying or heat treatment, to separate the temperature ranges for decomposition of hemicellulose and cellulose, thereby ensuring the thermal decomposition of predominantly low-calorie constituents of hemicellulose without significant loss of calorie constituent of the fuel. The results of the performed studies can be used in the calculation of processes and installations associated with the thermal preparation of the studied fuels.

Key words: *biofuel, biomass, peat, composite fuel, activation energy, non-isothermal kinetics method, Broido model*