

ЭНЕРГЕТИКА, ТЕПЛО- И МАССООБМЕН
POWER ENGINEERING, HEAT AND MASS TRANSFER

УДК 662.711.4
<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-3-321-331>

Поступила в редакцию 20.06.2019
Received 20.06.2019

М. В. Малько, С. В. Василевич

Институт энергетики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

КИНЕТИКА ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Аннотация. Обсуждаются результаты кинетического исследования пиролиза древесной биомассы (древесина дуба обыкновенного – *Quercus robur*) в статических условиях при температурах 673, 773 и 873 К. В опытах образцы массой порядка 1,4 г выдерживались в нагревательной печи на протяжении некоторого промежутка времени, после чего измерялась их остаточная масса и определялась достигнутая степень разложения. Всего выполнено семь серий опытов: по две серии при температурах 673 и 873 К и три серии при температуре 773 К. Полученные результаты анализировались в рамках одностадийной химической реакции, приводящей к потере исходной массы. Установлено, что с феноменологической точки зрения пиролиз древесной биомассы в условиях опытов соответствует сигмоидальной реакционной модели Авраами–Ерофеева с показателем степени n , изменяющимся в пределах от 0,508 до 0,985. Анализ результатов первых серий опытов привел к значению энергии активации, равному 57,2 кДж/моль, и значению предэкспоненциального фактора, равному 38 с^{-1} . Другие серии опытов дали значение энергии активации, равное 64,9 кДж/моль, и значение предэкспоненциального фактора, равное 130 с^{-1} . Показано, что использование этих значений энергии активации и предэкспоненциального фактора приводит к согласию расчетных значений степени разложения изученных образцов биомассы с экспериментальными в интервале значений степени разложения от 0 до 1. Представленные в работе данные способствуют более полному пониманию кинетики пиролиза биомассы, что необходимо для разработки эффективного оборудования для термохимической переработки растительного сырья.

Ключевые слова: пиролиз, древесная биомасса, кинетика, уравнение Авраами–Ерофеева, аррениусовские параметры

Для цитирования: Малько, М. В. Кинетика пиролиза древесной биомассы в изотермических условиях / М. В. Малько, С. В. Василевич // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2019. – Т. 64, №3. – С. 321–331. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-3-321-331>

M. V. Malko, S. V. Vasilevich

Institute of Power Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

KINETICS OF PYROLYSIS OF WOOD BIOMASS UNDER ISOTHERMAL CONDITIONS

Abstract. The paper discusses the results of a kinetic study of the pyrolysis of woody biomass (ordinary oak wood – *Quercus robur*) under static conditions at temperatures of 673, 773 and 873 K. In experiments, biomass samples weighing about 1.4 g were kept in a heating furnace for a certain period, after which their residual weight was measured and the degree of decomposition achieved was determined. A total of 7 series of experiments were performed: two series each at temperatures of 673 and 873 K and three series at a temperature of 773 K. The obtained results were analyzed in the framework of a single-stage chemical reaction (one-step global model), leading to a loss of the initial mass. It was established that from the phenomenological point of view, the pyrolysis of woody biomass under experimental conditions corresponds to the sigmoidal reaction model by Avrami–Erofeev with an exponent n ranging from 0.508 to 0.985. The use of the results of the first series of experiments led to an activation energy value of 57.2 kJ/mol and a pre-exponential factor value of 38 s^{-1} . The other series

of experiments gave an activation energy value of 64.9 kJ/mol and a preexponential factor value of 130 s^{-1} . It is shown that the use of these values of the activation energy and the preexponential factor leads to agreement of the calculated values of the degree of decomposition of the studied biomass samples with the experimental ones in the range of values of the degree of decomposition from 0 to 1. The data presented in this work contribute to a more complete understanding of the kinetics of pyrolysis of biomass, which is necessary for the development of effective equipment for the thermochemical processing of vegetable raw materials.

Keywords: pyrolysis, woody biomass, kinetics, Avarami–Erofeev equation, Arrhenius parameters

For citation: Malko M. V., Vasilevich S.V. Kinetics of pyrolysis of wood biomass under isothermal conditions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2019, vol. 64, no. 3, pp. 321–331 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-3-321-331>

Введение. Получение топлива из биомассы представляет большое значение для стран, которые не имеют собственных ресурсов ископаемого топлива, так как это позволяет смягчить зависимость от его поставок. Биомасса доступна практически в каждой стране, и ее эффективное применение в качестве топлива имеет важное социально-экономическое значение. Использование в количестве, не превышающем ее ежегодный прирост, нейтрально в отношении выбросов диоксида углерода в атмосферу, что способствует снижению выбросов этого парникового газа, а следовательно, соответствует решению проблемы предотвращения экологической катастрофы на нашей планете. Отмеченные особенности являются причиной проведения в различных странах мира разноплановых исследований, позволяющих создать предпосылки эффективного использования биомассы для решения энергетических задач.

Важным направлением в области исследования пиролиза биомассы является экспериментальное изучение кинетики химических реакций, определяющих протекание данного процесса. К настоящему времени накоплено большое количество экспериментальных данных, дающих возможность выявить основные особенности кинетики термического разложения биомассы. Установлено, что этот процесс зависит от температуры, давления, типа и размеров объектов пиролиза, их влажности, скорости нагрева и других параметров и факторов.

При исследовании пиролиза биомассы обычно применяются упрощенные подходы, что связано с исключительно сложным механизмом химических реакций самого процесса. Как правило, рассмотрение кинетики химических процессов, протекающих в процессе пиролиза биомассы, основано на феноменологическом рассмотрении этих процессов. Известны два различных подхода в этой области. Во-первых, рассмотрение убыли пиролизуемой биомассы с описанием процесса на основе представления разложения биомассы на основе одной химической реакции. Второй подход основан на рассмотрении процесса образования трех групп продуктов пиролиза: твердое вещество, жидкие компоненты и газообразные компоненты.

Исследование пиролиза биомассы в изотермических условиях предоставляется необходимым с целью выяснения причин большого расхождения в значениях энергии активации и предэкспоненциального фактора, установленных в экспериментальных работах [10].

Метод исследования. В работе выполнено экспериментальное исследование кинетики пиролиза дубовой биомассы (*Quercus robur*) в изотермических условиях при температурах 673, 773 и 873 К. Образцы древесины цилиндрической формы диаметром основания 8 мм, высотой 25 мм, массой ~1,4 г и влажностью ~8 % помещались в специальной кювете в лабораторную печь SNOL 7,2/1300 (AB UMEGA, Литва). Эта печь позволяет поддерживать постоянство температуры в интервале температур с точностью ± 2 К. После прохождения определенного периода времени кювета извлекалась из печи и взвешивалась на электронных весах Stohl. После этого другой аналогичный по массе образец древесной биомассы помещался в печь и выдерживался при той же температуре на протяжении некоторого другого интервала времени. Эта процедура повторялась при постоянной температуре до прекращения разложения древесной биомассы, о чем свидетельствовало достижение постоянной остаточной массы образца. Например, в первой серии опытов при температуре 673 К описанная процедура была повторена 9 раз, начиная со времени выдержки 3 мин и кончая временем выдержки равным 35 мин. В соответствии с данным методом в этой серии опытов было использовано девять различных образцов, имевших исходную массу ~1,4 г.

Аналогичная процедура была использована также при температурах 773 и 873 К. Все экспериментальные данные для указанных температур были получены для каждого отдельного интервала времени с использованием новых образцов дубовой биомассы также с массой ~1,4 г. Данная процедура имеет определенный недостаток, так как, по существу, каждый образец имеет некоторые отличия в структуре, влажности, характере поверхности и других физических свойствах. Однако она была использована ввиду того, что изучение процесса термического разложения одного образца на протяжении промежутка времени, необходимого для полного разложения образца, требовало периодического изъятия образца из печи для взвешивания на электронных весах и помещения его обратно, что приводило к появлению затруднений, отражавшихся на точности экспериментальных данных.

Всего было выполнено семь серий экспериментальных исследований пиролиза: по две серии при температурах 673 и 873 К и три серии при температуре 773 К.

Результаты исследования. Результаты, установленные в первых сериях исследований, приведены в табл. 1–3. Символы m_0 и m_t в этих таблицах обозначают соответственно массу изучаемого образца в момент помещения в печь и в момент извлечения из нее, t – промежуток времени от начала помещения образца в нагревательную печь до изъятия из печи, а α_t – степень разложения образца в момент изъятия его из нагревательной печи.

Значение степени разложения определялось по выражению

$$\alpha_t = \frac{(m_0 - m_t)}{\left(m_0 - m_0 \left(\frac{m_t}{m_0} \right)_{\min} \right)} \quad (1)$$

В выражении (1) величина $\left(\frac{m_t}{m_0} \right)_{\min}$ является минимальным значением отношения $\frac{m_t}{m_0}$, достигнутым в эксперименте, который выполнен при определенной температуре. Из четвертого столбца табл. 1 следует, что это значение равно 0,1802.

Зависимость степеней разложения изученных образцов биомассы от времени для различных температур представлена в табл. 1–3 и на рис. 1.

Как следует из данных, приведенных в табл. 1–3 и на рис. 1, время достижения одинаковых степеней разложения образцов биомассы сильно снижается с ростом температуры. Это объясняется наличием активационного барьера, который преодолевается более легко с ростом температуры. Величина этого барьера, то есть энергия активации термического разложения изученных образцов биомассы, обсуждается далее в статье.

Т а б л и ц а 1. Результаты исследования пиролиза при температуре 673 К

Table 1. The results of the study of pyrolysis at a temperature of 673 K

t , мин	m_0 , г	m_t , г	m_t/m_0	α_t
0	1,3818	1,3818	1	0
3	1,3729	1,3053	0,9508	0,0601
5	1,4008	1,2269	0,8759	0,1514
8	1,3992	1,1005	0,7865	0,2604
10	1,4198	0,9701	0,6833	0,3863
15	1,3801	0,531	0,3848	0,7505
20	1,3909	0,3325	0,2391	0,9282
25	1,3873	0,2901	0,2091	0,9647
30	1,4263	0,2570	0,1802	1,0000
35	1,3598	0,2461	0,1810	0,9990

Т а б л и ц а 2. Результаты исследования пиролиза при температуре 773 К

Table 2. The results of the study of pyrolysis at a temperature of 773 K

t , мин	m_0 , г	m_t , г	m_t/m_0	α_t
0	1,4003	1,4003	1	0
0,5	1,4142	1,3475	0,9528	0,0569
1	1,3892	1,2320	0,8868	0,1366
2	1,3974	1,0741	0,7686	0,2793
3	1,4101	0,8010	0,5680	0,5215
5	1,3975	0,5062	0,3622	0,7700
7	1,3783	0,3494	0,2535	0,9013
10	1,4026	0,2420	0,1725	0,9990
12	1,4009	0,2406	0,1717	1

Т а б л и ц а 3. Результаты исследования пиролиза при температуре 873 К

Table 3. The results of the study of pyrolysis at a temperature of 873 K

t , мин	m_0 , г	m_t , г	m_t/m_0	α_t
0	1,3835	1,3835	1	0
0,25	1,3109	1,2209	0,9313	0,0829
0,5	1,3835	1,0730	0,7756	0,2709
0,75	1,3812	0,8975	0,6498	0,4226
1	1,3739	0,6317	0,4598	0,6520
1,25	1,3892	0,5025	0,3617	0,7703
1,5	1,3470	0,2833	0,2103	0,9530
1,75	1,2952	0,2341	0,1807	0,9887
2	1,3663	0,2527	0,1850	0,9837
2,25	1,3423	0,2324	0,1731	0,9979
2,5	1,3821	0,2369	0,17140	1,0000
2,75	1,4176	0,2504	0,1766	0,9937
3	1,7160	0,3112	0,1814	0,9880

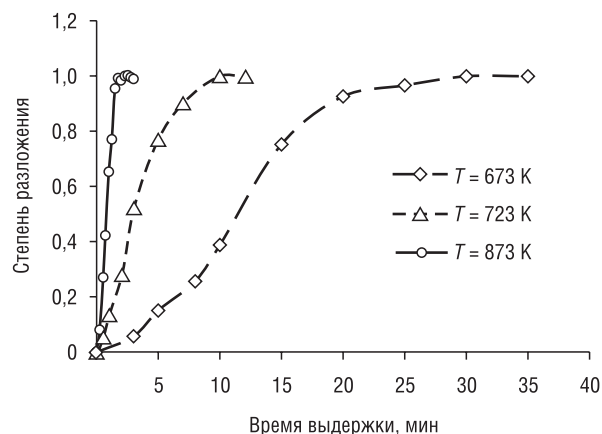
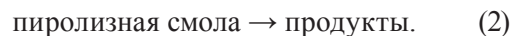


Рис. 1. Зависимость степени разложения образцов биомассы от времени и температуры (первые серии опытов)
 Fig. 1. Dependence of the degree of decomposition of biomass samples on time and temperature (the first series of experiments)

Кинетика термического разложения биомассы. Анализ кинетики разложения смолы в настоящей работе выполнен на основании предположения, что термическое разложение биомассы в отсутствие кислорода или воздуха включает ряд параллельных химических реакций, которые можно заменить некоторой формальной реакцией [1–6]



Этот подход концентрирует внимание на скорости убыли биомассы вследствие пиролиза и не затрагивает кинетику образования твердых, жидких и газообразных компонентов. Такой подход получил название глобальной одноступенчатой реакции.

Кинетическое уравнение реакции при этом запишется в виде [7]

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha). \quad (3)$$

Здесь $k(T)$ – аррениусовская константа скорости, мин^{-1} ; $f(\alpha)$ – дифференциальная функция кинетического уравнения.

Интегрирование уравнения (3) при постоянной температуре дает уравнение скорости реакции, выраженное в интегральном виде:

$$g(\alpha) = kt, \quad (4)$$

где $g(\alpha)$ – интегральная функция кинетического уравнения.

В табл. 4 представлены функции $f(\alpha)$ и $g(\alpha)$, соответствующие различным механизмам разложения твердого тела [7–9].

Значение константы скорости k в соответствии с выражением (4) определяется соотношением

$$k = \frac{g(\alpha)}{t}. \quad (5)$$

Соотношение (5) было использовано в настоящей работе для расчета значений константы скорости реакции (2) при температурах 673, 773 и 873 К на основании установленных экспериментальных значений степени разложения исследованных образцов древесной биомассы. Полученные таким образом значения константы скорости аппроксимировались методом наименьших квадратов как функции времени выдержки. При этом подбирались такие функции, которые дают максимальное значение коэффициента детерминации R^2 . Величина этого коэффициента определяет наличие корреляции между выборками двух переменных величин. В случае, когда R^2 близко к 1, имеет место функциональная зависимость между параметрами одной выборки и параметрами другой выборки. При $R^2 = 0$ корреляция между параметрами одной и параметрами другой выборки отсутствует.

В табл. 5 представлены аппроксимационные уравнения и значения коэффициента детерминации, установленные для термического разложения древесной биомассы при температуре 673 К (вторая серия опытов при 673 К) для всех реакционных моделей, представленных в табл. 4.

Как следует из табл. 5, все реакционные модели, за исключением модели Авраами–Ерофеева с $n = 0,5$ (модель A_2), приводят к значениям коэффициента детерминации близким к 1. Это указывает на наличие функциональной зависимости величин, рассчитанных по уравнению (5), от времени в случае указанных моделей и отсутствие функциональной зависимости от времени в случае модели Авраами–Ерофеева с $n = 0,5$ (модель A_2).

Т а б л и ц а 4. Кинетические уравнения реакций разложения твердого тела

T a b l e 4. Kinetic equations of the reactions of decomposition of a solid body

Модель	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
<i>Модель зародышеобразования</i>		
Степенной закон, P_1	1	α
Степенной закон, $P_{3/2}$	$(2/3)\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{2/3}$
Степенной закон, P_2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Степенной закон, P_3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Степенной закон, P_4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
<i>Модель сигмоидного уравнения реакции</i>		
Аврами–Ерофеев, $A_{3/2}$	$\left(\frac{3}{2}\right)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
Аврами–Ерофеев, A_2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Аврами–Ерофеев, A_3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Аврами–Ерофеев, A_4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Проут–Томкинс, A_n	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln \left[\frac{\alpha}{(1-\alpha)} \right]$
<i>Геометрическая модель изменения поверхности или объема</i>		
Поверхность, R_2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$
Объем, R_3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$
<i>Диффузионное лимитирование</i>		
Одномерная диффузия, D_1	$1/2\alpha$	α^2
Двумерная диффузия, D_2	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
Трехмерная диффузия, D_3	$\frac{\left(\frac{3}{2}\right)(1-\alpha)^{2/3}}{[1 - (1-\alpha)^{1/3}]}$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$
<i>Лимитирование скоростью реакции</i>		
Реакция 1-го порядка, F_1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
Реакция 2-го порядка, F_2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
Реакция 3-го порядка, F_3	$(1-\alpha)^3$	$[(1-\alpha)^{-2} - 1]/2$

Пример функциональной зависимости параметра k от времени демонстрируют рис. 2 и 3, на которых представлены значения этой величины, рассчитанной по выражению (5) по результатам исследования разложения биомассы при температуре 673 К (вторая серия опытов).

Как следует из данных, представленных в табл. 5, только модель Аврами–Ерофеева с $n = 0,5$ (модель A_2) приводит к значениям параметра k , рассчитанного по выражению (5), которые в пределах экспериментальных ошибок можно рассматривать не зависящими от времени выдержки. Это означает, что разложение образцов древесной биомассы по крайней мере при температуре 673 К протекает по реакционной модели Аврами–Ерофеева с $n = 0,5$ (модель A_2). Соответственно, значения параметра k , рассчитанного по выражению (5), являются значениями константы скорости этого процесса.

Аналогичный анализ термического разложения биомассы в настоящей работе был выполнен для всех серий экспериментальных исследований. В результате было установлено, что независимость величины k , рассчитанной по выражению (5), от времени обеспечивает только уравнение Аврами–Ерофеева со значением показателя n , изменяющимся в пределах от 0,508 до 0,985. Основные параметры кинетического анализа, проведенного для всех серий исследования, представлены в табл. 6–8.

Представленные в табл. 6–8 показатели были определены в результате итеративного расчета значений константы скорости для модели Аврами–Ерофеева путем подстановки в выражение

Таблица 5. Параметры регрессионного анализа реакционных моделей при температуре 673 К (вторая серия опытов)

Table 5. Parameters of the regression analysis of reaction models at a temperature of 673 K (second series of experiments)

Модель	Аппроксимационное уравнение	Опущенные точки по t	R^2
P_1	$k = 0,000003t^3 - 0,000241t^2 + 0,005762t + 0,004562$	Нет	0,9245
$P_{3/2}$	$k = 0,000002t^3 - 0,000122t^2 + 0,001780t + 0,047417$	Нет	0,9515
P_2	$k = -0,000001t^3 + 0,000089t^2 - 0,003528t + 0,091112$	Нет	0,9851
P_3	$k = -0,000007t^3 + 0,000396t^2 - 0,013027t + 0,161528$	Нет	0,9887
P_4	$k = -0,000011t^3 + 0,000813t^2 - 0,020130t + 0,211383$	Нет	0,9854
$A_{3/2}$	$k = 0,035t^{0,3006}$	$t = 30$ мин	0,8818
A_2	$k = -9 \cdot 10^{-5}t + 0,0776$	То же	0,0298
A_3	$k = 0,1869t^{-0,35}$	То же	0,9758
A_4	$k = 0,2844t^{-0,512}$	То же	0,9936
A_u	$k = 0,4086 \ln(t) - 1,1127$	То же	0,8518
R_2	$k = -0,00005t^2 + 0,0029t + 0,0014$	Нет	0,9494
R_3	$k = -0,00004t^2 + 0,0022t - 0,0007$	Нет	0,9403
D_1	$k = -0,000001t^3 - 0,000029t^2 + 0,003635t - 0,012759$	Нет	0,9245
D_2	$k = -0,000003t^3 + 0,000094t^2 + 0,01174t - 0,005841$	Нет	0,9512
D_3	$k = -0,000007t^3 + 0,002568t^2 - 0,043116t + 0,440249$	$t = 30$ мин	0,9848
F_1	$k = 0,0057t + 0,0012$	$t = 30$ мин	0,9784
F_2	$k = 0,0118 \cdot \exp(0,1868t)$	$t = 30$ и 35 мин	0,9861
F_3	$k = 0,0059 \cdot \exp(0,3143t)$	$t = 30$ и 35 мин	0,9783

$g(\alpha)$ для этой модели значений показателя n в интервале от 0,5 до 1,0. Такие расчеты проводились до достижения практически нулевого значения коэффициента детерминации. С использованием установленного таким способом значения показателя n рассчитывались усредненные значения константы скорости, приведенные в табл. 6–8.

Аррениусовская зависимость термического разложения древесной биомассы, построенная по данным первых серий опытов, представлена на рис. 4.

Аппроксимация методом наименьших квадратов значений константы скорости, установленных в первых сериях опытов, приводит к следующему выражению:

$$\ln(k) = -\frac{7,74535}{T} + 6,87543. \quad (6)$$

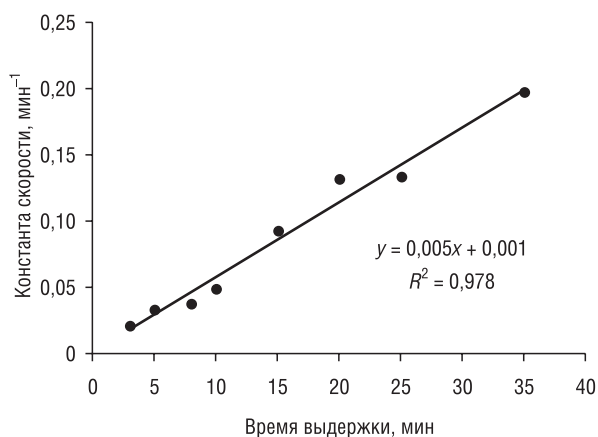


Рис. 2. Значения параметра k , рассчитанного при температуре 673 К для реакционной модели F_1 (реакция первого порядка)

Fig. 2. The values of the parameter k , calculated at a temperature of 673 K for the reaction model F_1 (first order reaction)

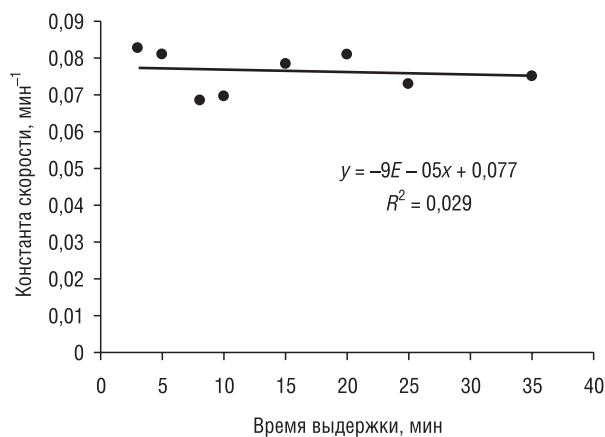


Рис. 3. Значения параметра k , рассчитанного при температуре 673 К для модели A_2 (модель Аврами–Ерофеева A_2)

Fig. 3. The values of the parameter k , calculated at a temperature of 673 K for model A_2 (model Avrami–Erofeev A_2)

Точность аппроксимации определяется следующими величинами:

$$R^2 = 0,9386, p \text{ (одностороннее)} = 0,080. \quad (7)$$

Расчеты с использованием постоянных в выражении (6) приводят к значениям энергии активации $E = 57,2$ кДж/моль и предэкспоненциального фактора $2,31 \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$. В соответствии с этими величинами аррениусовское выражение для константы скорости запишется в виде

$$k = (2,31 \cdot 10^3) \cdot \exp\left(-\frac{57200}{RT}\right), \text{ мин}^{-1}. \quad (8)$$

На рис. 5 представлена аррениусовская зависимость константы скорости, определенная на основании данных, установленных во вторых сериях опытов.

Аппроксимация методом наименьших квадратов значений константы скорости, установленных во вторых сериях опытов, приводит к следующему выражению:

$$\ln(k) = -\frac{7,8006}{T} + 8,9591. \quad (9)$$

Точность аппроксимации определяется следующими величинами:

$$R^2 = 0,9935, p \text{ (одностороннее)} = 0,025. \quad (10)$$

Расчеты с использованием постоянных в выражении (6) приводят к значениям энергии активации $E = 64,9$ кДж/моль и предэкспоненциального фактора $7,78 \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$. В соответствии с этими величинами аррениусовское выражение для константы скорости запишется в виде

$$k = (7,78 \cdot 10^3) \cdot \exp\left(-\frac{64900}{RT}\right), \text{ мин}^{-1}. \quad (11)$$

Значения константы скорости, рассчитанные по (8), были использованы для определения степени разложения образцов биомассы, исследованных в первых сериях опытов при температурах 673, 773 и 873 К.

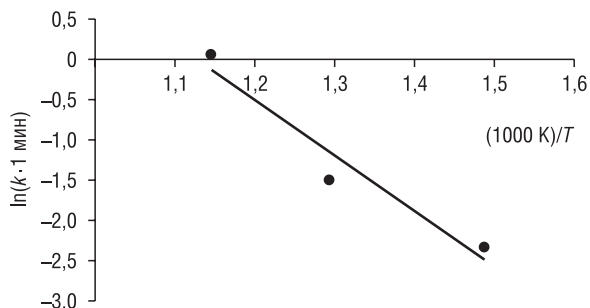


Рис. 4. Аррениусовская зависимость константы скорости реакции термического разложения древесной биомассы по данным первых серий опытов

Fig. 4. Arrhenius dependence of the rate constant of the reaction of thermal decomposition of woody biomass according to the first series of experiments

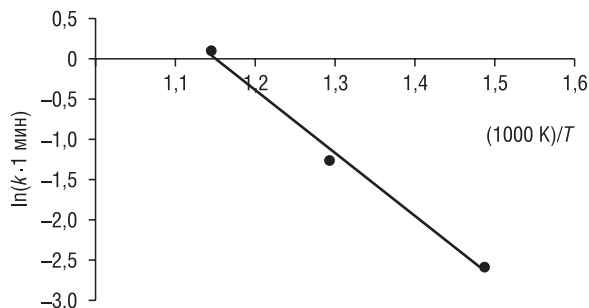


Рис. 5. Аррениусовская зависимость константы скорости реакции термического разложения древесной биомассы по данным вторых серий опытов

Fig. 5. Arrhenius dependence of the rate constant of the reaction of thermal decomposition of woody biomass according to the second series of experiments

Т а б л и ц а 6.
П а р а м е т р ы т е р м и ч е с к о г о р а з л о ж е н и я
о б р а з ц о в д р е в е с н о й б и о м а с с ы
п р и т е м п е р а т у р е 673 К

Table 6. Parameters of thermal decomposition of wood biomass samples at a temperature of 673 K

Серия	n	R^2	$k, \text{ мин}^{-1}$
Первая	0,623	$2 \cdot 10^{-5}$	0,09847
Вторая	0,508	$3 \cdot 10^{-5}$	0,07615
Средние значения	0,566	–	0,08731

Т а б л и ц а 7.

П а р а м е т р ы т е р м и ч е с к о г о р а з л о ж е н и я
о б р а з ц о в д р е в е с н о й б и о м а с с ы
п р и т е м п е р а т у р е 773 К

Table 7. Parameters of thermal decomposition of wood biomass samples at a temperature of 773 K

Серия	n	R^2	$k, \text{ мин}^{-1}$
Первая	0,985	$9 \cdot 10^{-5}$	0,2247
Вторая	0,621	$2 \cdot 10^{-5}$	0,2852
Третья	0,626	10^{-4}	0,1761
Средние значения	0,744	–	0,2286

Т а б л и ц а 8.

П а р а м е т р ы т е р м и ч е с к о г о р а з л о ж е н и я
о б р а з ц о в д р е в е с н о й б и о м а с с ы
п р и т е м п е р а т у р е 873 К

Table 8. Parameters of thermal decomposition of wood biomass samples at a temperature of 873 K

Серия	n	R^2	$k, \text{ мин}^{-1}$
Первая	0,582	$3 \cdot 10^{-6}$	1,0685
Вторая	0,509	$6 \cdot 10^{-5}$	1,1001
Средние значения	0,546	–	1,0843

Расчет проводился на основании интегрального уравнения Авраами–Ерофеева

$$kt = [-\ln(1 - \alpha)]^n. \quad (12)$$

Это уравнение можно разрешить относительно степени разложения α следующим образом:

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\left(kt\right)^{\frac{1}{n}}\right). \quad (13)$$

Подстановка в (13) значений константы скорости, рассчитанных по (8), значения соответствующего показателя n и времени выдержки позволяет рассчитать степень разложения образца для этого времени выдержки.

При расчетах были использованы значения показателя n , установленные в первых сериях опытов. Расчетные и экспериментальные степени разложения в первых сериях опытов представлены на рис. 6–8.

Как показывают данные на этих рисунках, использование выражений (8) и (12) приводит к согласию расчетных значений степени разложения изученных образцов биомассы с экспериментальными в интервале значений степени разложения от 0 до 1.

В табл. 9 приведены значения средней погрешности расчетных значений степени термического разложения биомассы в первых сериях экспериментов, рассчитанные по выражению

$$\epsilon = 100\% \cdot \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{\alpha_{i,c} - \alpha_{i,e}}{\alpha_{i,e}} \right|}{N}. \quad (14)$$

Здесь N – число точек, для которых выполнено определение экспериментальной степени разложения; $\alpha_{i,c}$ и $\alpha_{i,e}$ – соответственно расчетное и экспериментальное значение степени разложения в i -й временной точке.

Т а б л и ц а 9. Средние погрешности (ϵ) расчетных значений степени разложения в первых сериях опытов

T a b l e 9. The average errors (ϵ) calculated values of the degree of decomposition in the first series of experiments

Константа скорости	673 К	773 К	873 К
Расчет по выражению (8)	10,5	19,3	9,3
Расчет по выражению (11)	20,2	20,2	3,6

Анализ данных табл. 9 показывает, что выражения (8) и (11) приводят к примерно одинаковым погрешностям в значениях степени разложения биомассы. Эти погрешности по величине

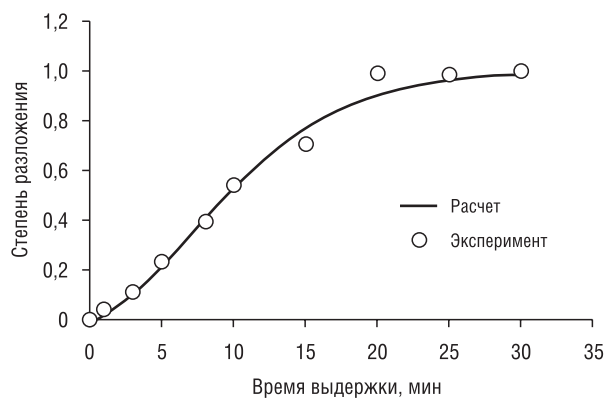


Рис. 6. Степени разложения биомассы при температуре 673 К (первая серия опытов)

Fig. 6. The degree of decomposition of biomass at a temperature of 673 K (the first series of experiments)

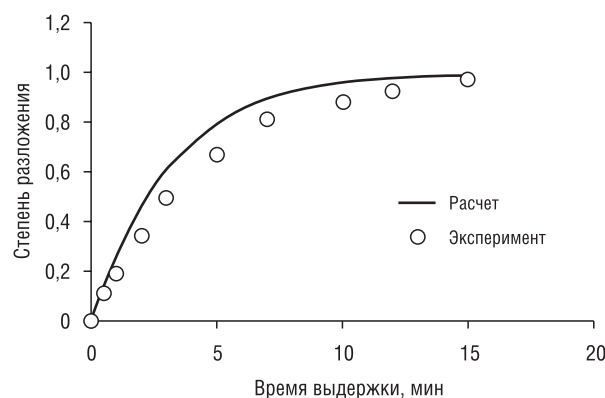


Рис. 7. Степени разложения биомассы при температуре 773 К (первая серия опытов)

Fig. 7. The degree of decomposition of biomass at a temperature of 773 K (the first series of experiments)

соответствуют погрешностям экспериментальных значений степени разложения, что позволяет использовать в расчетах любое из этих выражений. Данное обстоятельство не позволяет сделать вывод о том, какое из определенных в настоящей работе значений энергии активации является более обоснованным. Очевидно, правильным является утверждение о том, что энергия активации пиролиза изученных образцов биомассы находится в интервале значений 57,2–64,9 кДж/моль, а значение предэкспоненциального фактора составляет от 38,5 до 130 с^{-1} . Эти величины качественно согласуются с данными, определенными в других исследованиях разложения биомассы на основе рассмотрения глобального одноступенчатого подхода [3, 10]. Так, в работе [3] на основании данных, установленных в исследованиях пиролиза пеньки маниоки, значение энергии активации определено в пределах от 68,4 до 76,5 кДж/моль. Указанное согласие в значении энергии активации является дополнительным аргументом в пользу вывода о корректности значений энергии активации и предэкспоненциального фактора, полученных в настоящем исследовании.

Обсуждение результатов исследования. Кинетический анализ, выполненный на основе экспериментальных исследований пиролиза биомассы при температурах 673, 773 и 873 К показал, что термическое разложение изученных образцов биомассы в интервале температур 673–873 К протекает в соответствии с реакционной моделью Аврамы–Ерофеева.

Особенность этого процесса заключается в том, что показатель n уравнения Аврамы–Ерофеева оказывается разным для различных образцов биомассы, то есть является переменной величиной. Так, по данным анализа семи серий экспериментальных исследований его значение находится в интервале от 0,508 до 0,985. Возможной причиной этого эффекта является различие в естественной микроструктуре изученных образцов биомассы. Другой возможной причиной является дополнительное изменение структуры, происходящее в процессе приготовления образца. Известно, что методы приготовления образцов оказывают существенное влияние на кинетику твердофазных процессов. Наличие упомянутых эффектов может приводить к появлению существенного различия значений энергии активации и предэкспоненциального фактора при изучении кинетики пиролиза биомассы.

Существуют и другие факторы, влияющие на значение энергии активации и предэкспоненциального фактора, такие, например, как биологический вид пиролизующего сырья, его размеры, влажность, методы анализа разложения и рассматриваемая реакционная модель.

Отмеченные факторы и являются возможными причинами различия в значениях энергии активации и предэкспоненциального фактора, обнаруженного не только в настоящей работе, но и в работах других исследователей. По данным [10], значения энергии активации, установленные в различных исследованиях, изменяются в пределах от 50 до 270 кДж/моль. Самые низкие значения при этом определены для случая одноступенчатого глобального подхода, который был использован и в настоящей работе.

Наличие отмеченного расхождения в значениях энергии активации указывает на то, что не имеется таких констант скорости пиролиза биомассы, которые возможно использовать при расчетно-теоретическом исследовании физико-химических процессов пиролиза любого вида биомассы. А это означает, что в качестве констант скорости химических реакций, протекающих в процессе пиролиза биомассы, можно использовать только такие константы скорости, которые установлены для биомассы аналогичного вида, для аналогичного размера пиролизующих образцов, их влажности и соответствия других параметров. Отсюда следует вывод о необходимости определения кинетических характеристик процессов при тех же условиях.

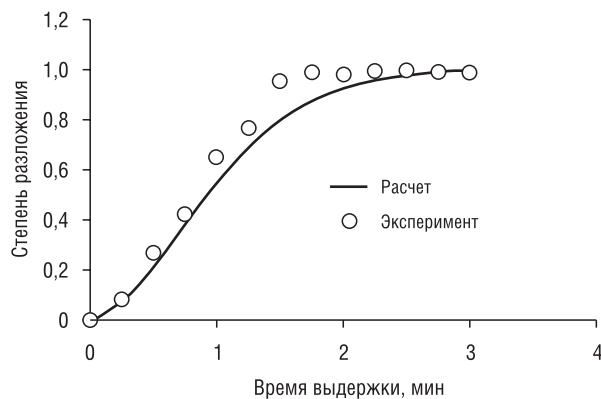


Рис. 8. Степени разложения биомассы при температуре 873 К (первая серия опытов)

Fig. 8. The degree of decomposition of biomass at a temperature of 873 K (the first series of experiments)

Выводы. Выполнены экспериментальные исследования кинетики пиролиза образцов древесной биомассы (древесина дуба обыкновенного – *Quercus robur*) в изотермических условиях при температурах 673, 773 и 873 К.

Установлено, что термическое разложение биомассы соответствует реакционной модели Авраами–Ерофеева с показателем n , изменяющимся от образца к образцу.

Определены значения энергии активации, соответствующие одноступенчатому глобальному подходу ($E = 57,2\text{--}64,9$ кДж/моль).

Установлены аррениусовские выражения для расчета значений константы скорости пиролиза древесной биомассы (образцы древесины дуба обыкновенного), позволяющие с точностью, соответствующей точности экспериментальных величин, корректно определить степень разложения образцов биомассы в интервале температур 673–873 К в интервале значений степени разложения от 0 до 1.

Список использованных источников

1. Theoretical Investigations of the Effects of Isothermal and Non-isothermal Heating Conditions on the Kinetics of Biomass Particle / M.G. Sobamowo [et al.] // *Am. J. Biomass and Bioenergy*. – 2016. – Vol. 5, №1. – P. 1–23. <https://doi.org/10.7726/ajbb.2016.1001>
2. Prakash, N. Kinetic Modeling in Biomass Pyrolysis – A Review / N. Prakash, T. Karunanithi // *J. Appl. Sci. Res.* – 2008. – Vol. 4, №12. – P. 1627–1636.
3. Weerachanchai, P. Comparison of Pyrolysis Kinetic Models for Thermogravimetric Analysis of Biomass / P. Weerachanchai, Ch. Tangsathitkulchai, M. Tangsathitkulchai // *Suranaree J. Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 17, №4. – P. 387–400.
4. Di Blasi, C. Modeling Chemical and Physical Processes of Wood and Biomass Pyrolysis / C. Di Blasi // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 2008. – Vol. 34, №1. – P. 47–90. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.12.001>
5. Babu, B.V. Heat transfer and Kinetics in the Pyrolysis of Shrinking Biomass Particle / B.V. Babu, A.S. Chaurasia // *Chem. Eng. Sci.* – 2004. – Vol. 59. – P. 1999–2012. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.01.050>
6. Thermal decomposition of biomass wastes. A kinetic study / M. Becidan [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – Vol. 46. – P. 2428–2437. <https://doi.org/10.1021/ie061468z>
7. Vyazovkin, S. Model-free and Model-fitting Approaches to Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Data / S. Vyazovkin, Ch. A. Wight // *Thermochim. Acta.* – 1999. – Vol. 340–341. – P. 53–68. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(99\)00253-1](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(99)00253-1)
8. Han, Yunqing. Theoretical Study of Thermal Analysis Kinetics [Electronic resource]: Theses and Dissertations – Mechanical Engineering / Yunqing Han. – Lexington, Kentucky, 2014. – Mode of access: https://uknowledge.uky.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1036&context=me_etds – Date of access: 15.05.2019.
9. Ebrahimi-Kahrizangi, R. Evaluation of reality of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA / R. Ebrahimi-Kahrizangi, M.H. Abbasi // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2008. – Vol. 18, iss. 1. – P. 217–221. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60039-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60039-4)
10. Kinetics of the Thermal Decomposition of Biomass / A. Saddawit [et al.] // *Energy Fuels.* – 2010. – Vol. 24, №2. – P. 1274–1282. <https://doi.org/10.1021/ef900933k>

References

1. Sobamowo M. G., Ojolo S. J., Kehinde A. J., Osheku C. A. Theoretical Investigations of the Effects of Isothermal and Non-isothermal Heating Conditions on the Kinetics of Biomass Particle. *American Journal of Biomass and Bioenergy*, 2016, vol. 5, no. 1, pp. 1–23. <https://doi.org/10.7726/ajbb.2016.1001>
2. Prakash N., Karunanithi T. Kinetic Modeling in Biomass Pyrolysis – A Review. *Journal of Applied Sciences Research*, 2008, vol. 4, no. 12, pp. 1627–1636.
3. Weerachanchai P., Tangsathitkulchai Ch., Tangsathitkulchai M. Comparison of Pyrolysis Kinetic Models for Thermogravimetric Analysis of Biomass. *Suranaree Journal of Science and Technology*, 2010, vol. 17, no. 4, pp. 387–400.
4. Di Blasi C. Modeling Chemical and Physical Processes of Wood and Biomass Pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, vol. 34, no. 1, pp. 47–90. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.12.001>
5. Babu B. V., Chaurasia A. S. Heat Transfer and Kinetics in the Pyrolysis of Shrinking Biomass Particle. *Chemical Engineering Science*, 2004, vol. 59, pp. 1999–2012. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.01.050>
6. Becidan M., Várhegyi G., Hustad J. E., Skreiberg Ø. Thermal decomposition of biomass wastes. A kinetic study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, vol. 46, pp. 2428–2437. <https://doi.org/10.1021/ie061468z>
7. Vyazovkin S., Wight Ch. A. Model-free and Model-fitting Approaches to Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Data. *Thermochimica Acta*, 1999, vol. 340–341, pp. 53–68. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(99\)00253-1](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(99)00253-1)
8. Han Yunqing. *Theoretical Study of Thermal Analysis Kinetics: Theses and Dissertations – Mechanical Engineering*. Lexington, Kentucky, 2014. Available: https://uknowledge.uky.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1036&context=me_etds (accessed 15.05.2019).

9. Ebrahimi-Kahrizsang R., Abbasi M. H. Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, vol. 18, iss. 1, pp. 217–221. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60039-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60039-4)

10. Saddawit A., Jones J. M., Williams A., Wójtowicz M. A. Kinetics of the Thermal Decomposition of Biomass. *Energy Fuels*, 2010, vol. 24, no. 2, pp. 1274–1282. <https://doi.org/10.1021/ef900933k>

Информация об авторах

Малько Михаил Владимирович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт энергетики Национальной академии наук Беларуси (ул. Академическая, 15, корп. 2, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mikhailvm@bas-net.by

Василевич Сергей Владимирович – кандидат технических наук, доцент, заведующий лабораторией, Институт энергетики Национальной академии наук Беларуси (ул. Академическая, 15, корп. 2, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: svasilevich@yandex.ru

Information about the authors

Mikhail V. Malko – Ph. D. (Physics and Mathematics), Leading Researcher, Institute of Power Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (15, b. 2, Academicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mikhailvm@bas-net.by

Siarhei V. Vasilevich – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, Head of Laboratory, Institute of Power Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (15, b. 2, Academicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svasilevich@yandex.ru