
doi:<https://doi.org/10.15407/emodel.40.05.091>

УДК 662.61

Н.І. Дунаєвська¹, канд. техн. наук,

Я.І. Засядько², канд. техн. наук, **Т.С. Щудло**¹

¹ Ін-т вугільних енерготехнологій НАН України
(Україна, 04070, Київ, вул. Андріївська, 19,
тел. (044) 4255068, e-mail: ceti@i.kiev.ua),

² Національний університет харчових технологій
(Україна, 01601, Київ-33, вул. Володимирська, 68,
тел. (044) 2895472, e-mail: info@nuft.edu.ua; iaroslav@nuft.edu.ua)

Дослідження кінетики термічної деструкції сумішей вугілля та твердої біомаси

Методом термогравіметричного аналізу досліджено окремі стадії термічної деструкції зразків вугілля марки АШ, твердої біомаси та їх сумішей. Виконано порівняння поширених методів апроксимації гравітограм для окремих стадій процесу термічної деструкції та обрано оптимальні на основі аналізу відносної похибки. Отримано кінетичні константи, які дозволяють визначити тривалість окремих стадій термічної деструкції палив, що досліджувались, та можуть бути використані при розрахунках пального пристроїв.

К л ю ч о в і с л о в а: тверда біомаса, спільне спалювання, термогравіметричний аналіз, кінетика горіння.

Проектування високоефективних пального та топкових пристроїв має ґрунтуватися на розрахунках поточних та локальних розподілів компонентів палива та окисника, інтенсивності реакцій та тепловиділення по зонах пристрою. При цьому передбачається необхідність визначити тривалість окремих стадій процесу горіння, які відповідають критичним значенням кінетичних констант окремих складових загального процесу горіння твердого палива. Слід зазначити, що на даний час тематика дослідження кінетики термічної деструкції твердого палива є беззаперечним лідером серед наукових досліджень у галузі як теплофізики процесів горіння, так і багатопрофільних досліджень переробки та підготовки твердих палив у енергетичному секторі. Це пояснюється насамперед залученням великої кількості різномірної біомаси як альтернативного палива у національні енергетичні сектори країн як з метою розширення ринку енергоресурсів,

© Н.І. Дунаєвська, Я.І. Засядько, Т.С. Щудло, 2018

так і за необхідності утилізації великої кількості твердих побутових відходів, відходів переробних галузей аграрної та харчової промисловості [1—7], а також з метою суттєвого зменшення негативного впливу на навколишнє середовище [8]. При проектуванні пристроїв для спільного спалювання вугілля та твердої біомаси, особливо для технології спалювання у факелі, знання кінетичних параметрів набуває особливо критичного значення, оскільки через значні технологічні складнощі подрібнення біомаси до розмірів вугільного пилу доступні розміри подрібненої біомаси переважають типові розміри часток вугільного пилу на два-чотири порядки. За таких обставин особливу увагу слід приділяти паливні котла для забезпечення повного вигорання коксового залишку біомаси. При цьому, вочевидь, критичний час перебування часток визначатиметься тривалістю складових загального процесу горіння, який включає процеси прогріву частки, зневоднення, виходу та горіння летких, а також вигорання коксового залишку [4, 5, 9].

Дослідження зразків було проведено на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердеї Q-1000 та на інтегрованому комплексі синхронного термічного аналізу STA 449 Jupiter фірми NETZSCH в атмосфері повітря зі швидкістю нагрівання 5 та 20 °C/хв в інтервалі температур $t = 25 \div 1000$ °C, а при дослідженні стадій зневоднення та виходу летких — до $t = 700$ °C. Результати технічного аналізу вказаних зразків наведено у табл. 1. Досліджено суміші вітчизняного високозольного та низькорекційного вугілля марки АШ з пелетами сосни та соломи пшениці у пропорціях вугілля: біомаса 50:50 та 90:10.

Первинні експериментальні дані отримано у вигляді електронних таблиць, а також у графічному вигляді (рис. 1). Як бачимо, первісні дані

Таблиця 1. Результати технічного аналізу досліджуваних зразків твердих палив

Вид зразка	Вихід летких V^d , %	Зольність A^d , %	Вологість W^r , %
Тирса сосни			
1	82,93	2,9	8,3
2	83,06	0,9	10
Пелета			
з соломи пшениці	74,52	8,9	9,2
з ріпаку	73,08	11,2	9,6
з кукурудзи	70,55	15	10,6
з сої	73,82	11,8	11,4
Вугілля АШ	4,69	29,68	1,15

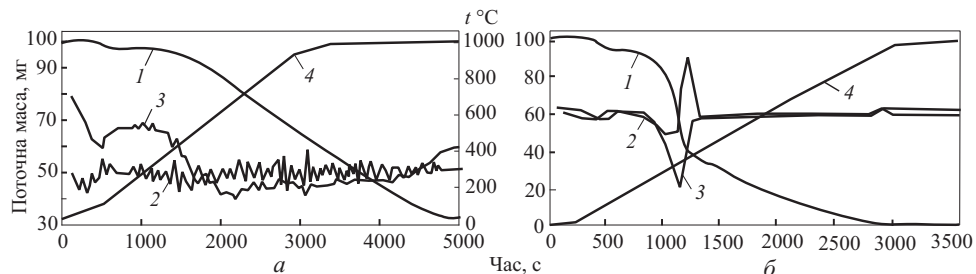


Рис. 1. Дериватогравиограма термічної деструкції вугілля АШ (а) і соснової пелети (б): 1 — поточна маса; 2 — швидкість зміни маси, у.о.; 3 — зміна маси, у.о.; 4 — поточна температура, °С

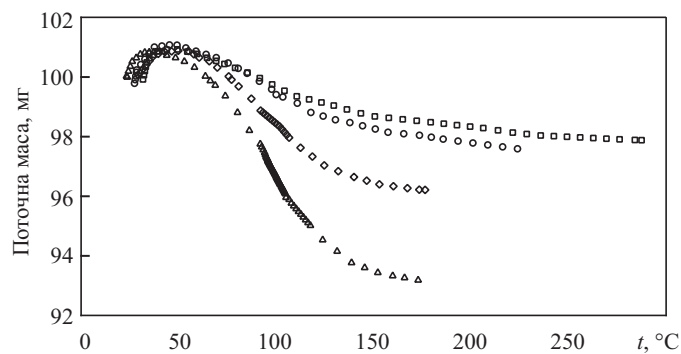


Рис. 2. Гравиограми поточної маси зразка при нагріванні з постійною швидкістю 20 °С/хв: Δ — сосна; \diamond — вугілля АШ; \square — вугілля АШ+сосна (50:50); \circ — вугілля АШ+сосна (90:10)

включають криві поточної у часі маси, температури, зміни маси (першої похідної $dm(\tau)/d\tau$), та швидкості зміни маси (другої похідної $d^2m(\tau)/d\tau^2$) у часі протягом експерименту.

Наведені дані для полярно різних за фізичними властивостями видів палива мають якісно подібні термогравиограми, які, тим не менше, суттєво відрізняються. Так, якщо прийняти, що складові загального процесу термічної деструкції (зневоднення, вихід летких, догорання коксозольного залишку) описуються рівнянням Арреніуса за моделлю реакції першого порядку, то слід очікувати поточної зміни маси зразку у часі із відповідною похідною [3, 9], тобто, якщо процес можна описати експоненційною функцією, а ступінь конверсії певної компоненти α пробігає від нуля до одиниці, то природнім буде зміна нормалізованої у межах процесу похідної від нульового значення через локальний мінімум до початкового (або близького до нуля).

У дійсності дана обставина наочно спостерігається у випадку сумішей вугілля з біомасою, для антрациту ж видається можливим виділити як

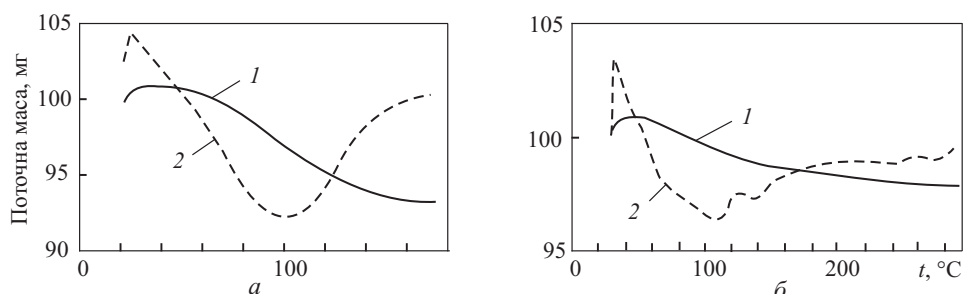


Рис. 3. Термогравітограма (1) та дериватограма (2) процесу виходу вологи при термічній деструкції соснової пелети (а) і вугілля АШ (б)

закінчений процес лише стадію виходу вологи. На жаль, межа між стадіями виходу летких та догорання коксового залишку для антрациту не визначається (див. рис. 1), оскільки на кривій дериватограми відсутній наочний екстремум до часу приблизно 2200 с., що відповідає температурі $t = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, при якій, певно, відбуватиметься інтенсивне горіння летких. Виходячи із зазначеного, деякі іноземні автори пропонують аналізувати весь процес термічної деструкції вугілля у діапазоні $t = 200 \div 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ [10] або корегувати константи вибором порядку реакції [5, 6].

Щоправда, автори роботи [10] подають кінетичні рівняння у двох діапазонах температури, що опосередковано свідчить про наявність двох відмінних процесів, а у роботі [4] усю зону деструкції розділено на область піролізу та власне догорання коксу, при цьому прийнято дуже складні моделі реакцій. Для піролітичної області в роботі [4] запропоновано чотири окремі реакції виходу компонентів летких і дві окремі реакції для зони догорання коксового залишку та дві реакції окремо для окисного середовища.

Первісні дані процесу зневоднення для антрациту, пелет сосни та їх сумішей показано на рис. 2. Гравітограми для полярно різних видів палива у стадії зневоднення різняться кількісно, хоча мають подібний характер. При використанні обох індивідуальних палив спостерігається початкове зростання маси, яке пояснюється абсорбцією вологи повітря, після того маса зразка зменшується, поступово досягаючи максимуму, а потім зменшення уповільнюється. Суміші двох різнорідних палив мають проміжний характер, зсуваючись до антрациту по мірі зростання його частки у суміші.

Гравітограми та дериватограми для антрациту та соснової пелети наведені на рис. 3. Дані отримано у подібних умовах в окислювальному середовищі при постійній швидкості нагріву зразків $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. На рис. 3, а, видно, що крива похідної зміни маси наважки від температури, нормована на проміжку $0 \dots -1$, має характерну для похідної від експоненційної функції форму, але не сягає нульового значення у кінці процесу, маючи кон-

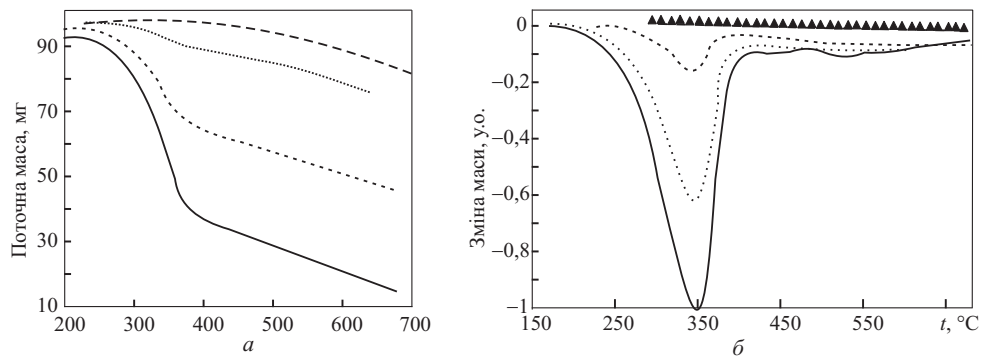


Рис. 4. Гравітограми (а) та дериватограми (б) сумішей вугілля марки АШ та біомаси: — сосна; ▲— вугілля АШ; ···· вугілля АШ + сосна (50 : 50); ---- вугілля АШ + сосна (90:10)

кретне від’ємне значення, що свідчить про подальший перебіг процесу із зниженням маси наважки. Вочевидь, відбувається одночасне закінчення процесу зневоднення та початок процесу виходу летких. Вказана обставина суттєво ускладнює застосування диференціального методу [9], оскільки визначення початкового вмісту летких на початку процесу не є можливим з гравітограми, а використання даних технічного аналізу може призвести до значних похибок, тому що значна частина летких може вийти протягом закінчення попереднього процесу.

Дані, отримані у процесі виходу летких, показано на рис. 4, а, у вигляді поточної маси зразку за певної температури. Як бачимо, наявність біомаси з суттєвим вмістом летких визначає характер протікання процесу. Навіть за вмісту 10% біомаси умовного палива на відповідній гравітограмі відслідковується зміна характеру процесів у діапазоні $t = 340 \div 370$ °С, що цілком відповідає уявленню щодо процесу виходу летких. Оскільки і в даному випадку похідна повертається до нульового значення, природно припустити, що, як і у випадку виходу вологи, відбувається певна суперпозиція піролітичних процесів коксу, які супроводжуються зниженням маси зразка. На рис. 4, б, наведено дериватограми вугілля, соснової пелети, та їх суміші, нормовані у діапазоні 0—1 за максимальним значенням похідної da/dt для соснової пелети.

На рис. 5 наведено співставні дані гравітограм і дериватограм для чистих палив та їхньої суміші у пропорції 50 : 50. Значення похідних нормовано у межах 0—1 за максимальним значенням у кожному процесі. Відмінність у нормуванні кривих похідних da/dt на рис. 4, б, та рис. 5 полягає у тому, що у першому випадку за базу нормування прийняте максимальне значення похідної на відрізьку виходу летких серед усіх про-

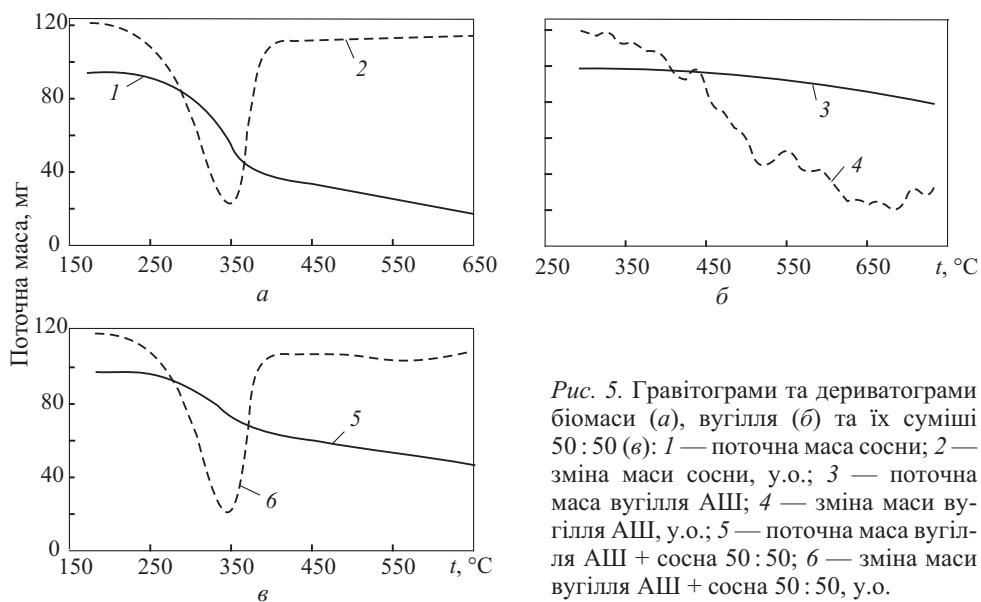


Рис. 5. Гравітограми та дериватограми біомаси (а), вугілля (б) та їх суміші 50 : 50 (в): 1 — поточна маса сосни; 2 — зміна маси сосни, у.о.; 3 — поточна маса вугілля АШ; 4 — зміна маси вугілля АШ, у.о.; 5 — поточна маса вугілля АШ + сосна 50 : 50; 6 — зміна маси вугілля АШ + сосна 50 : 50, у.о.

цесів сумішей, натомість у другому — нормування проведене лише у межах цього процесу для кожної суміші.

Дані, наведені на рис. 4, б, дають можливість співставити інтенсивність процесів при зростанні частки вугілля від нуля до одиниці. Як бачимо, при частці вугілля 50% інтенсивність виходу летких знижується на 40%, а для 100% вугілля процес виходу летких не можна навіть діагностувати за відсутності реагування дериватограми. Саме це підтверджується даними, наведеними на рис. 5, в, які показують поступове зростання інтенсивності зменшення маси зразка у напрямку зростання температури. У даному випадку постає питання: з яким саме процесом асоціювати поступове зростання похідної у діапазоні $t = 450 \div 700$ °C за наявності незначного локального мінімуму (найбільшого від’ємного значення) при $t = 700$ °C? Ймовірно, такий характер зміни значення da/dt можна пов’язати із початком вигорання коксового залишку.

Треба зазначити, що наявність у складі суміші біомаси із високим вмістом летких, навіть за незначного відсотку біомаси у суміші, призводить до характерного профілю гравітограм та дериватограм. На рис. 4, б, усі дериватограми мають характерний мінімум, який позиціонується при $t = 340 \div 350$ °C. Видно, що при зменшенні частки біомаси закінчення процесу виходу летких характеризується наближенням похідної до нульового значення. Це свідчить про практично повний вихід летких і початок процесу догорання коксового залишку. Так, на кривій da/dt для суміші 90 : 10 при 10% біомаси чітко видно зменшення похідної da/dt після досягнення

$t = 375$ °С, що вказує на зростання інтенсивності процесу, можливо, вигорання коксового залишку біомаси.

За результатами аналізу первісних кривих поточної маси та зміни маси зразків можна сформулювати наступні висновки:

1. Криві гравітограм і дериватограм біомаси та антрациту (за вкрай низького вмісту летких) суттєво відрізняються; у процесі виходу вологи для біомаси, вугілля та їхніх сумішей дериватограми мають яскраво виражений мінімум (максимальна інтенсивність зміни маси наважки), після якого крива da/dt наближається до нульового значення.

2. Для усіх зразків індивідуальних палив та їхніх сумішей процес зневоднення на заключних стадіях накладається на початок процесу виходу летких, про що свідчить наявне відмінне від нуля значення похідної ступеню конверсії.

3. Процес виходу летких із чистої біомаси та її сумішей з вітчизняним антрацитом характеризується наявністю локального мінімуму інтенсивності, після чого відбувається його зменшення; при зменшенні частки біомаси у суміші похідна наближається до нульового значення, що свідчить про практично повне вичерпання летких у суміші.

4. З гравітограми та дериватограми термічної деструкції вітчизняного антрациту не можливо виокремити процеси виходу летких та початку горіння коксового залишку.

Методика обробки та узагальнення даних. Сучасні термогравіметричні (TGA) та дериватограметричні методи аналізу із застосуванням інфрачервоної спектроскопії, диференціальної калориметрії широко застосовуються практично в усіх фізико-технічних галузях науки [1—14]. За допомогою цих методів аналізувалися речовини від харчових продуктів, полімерів та твердих побутових відходів, біопалив і до викопних палив. Таке різноманіття обумовило необхідність розробки досконалих методів обробки та узагальнення експериментальних даних [3, 5, 9, 11—13]. За результатами робіт [9, 12] можна надати класифікацію результатів аналізу, наведених у табл. 1 (табл. 2).

Таблиця 2. Методи визначення кінетичних характеристик [1, 12]

Модельний метод		Позамодельний метод	
Ізотермічний	Неізотермічний	Ізотермічний	Неізотермічний
Стандартний	Диференціальний Фрімена—Керола Коутса—Редферда	Нормативний Фрідмана АІС метод	Кіссенджера Флінн—Уолл—Озави

До переваг неізотермічного методу слід віднести те, що використання даних одного неізотермічного TGA експерименту для розрахунку кінетичних констант процесу, який супроводжується зміною маси, замінює отримання та обробку серії ізотермічних кривих. Неізотермічні методи TGA аналізу було застосовано для дослідження кінетичних характеристик процесів термічної деструкції палив, включаючи стадії зневоднення та виходу летких. Кінетику горіння коксо-зольного залишку досліджено за квазіізотермічним методом.

Неізотермічний TGA аналіз застосовується за одним із трьох методів: диференціальним, інтегральним та позамоделним (ізоконверсійним) [3, 12]. Зміну маси твердої частки у певному процесі можна математично описати одним рівнянням, використовуючи фізичні константи та відповідні модельні функції [2, 3, 9]:

$$\frac{dm(\tau)}{d\tau} = -k f(m(\tau)), \quad (1)$$

де $dm(\tau)$ — поточна на час τ маса певної компоненти у дослідному зразку; k — константа швидкості реакції; $f(m(\tau))$ — функція, яка описує певну модель реакції.

Ступінь конверсії визначається з урахуванням зміни маси дослідного зразка на початку процесу, в кінці його та у часі:

$$\alpha = (m_0 - m_\tau) / (m_0 - m_\infty), \quad (2)$$

де m_0 — початкова маса зразка; m_∞ — маса зразка на момент закінчення процесу, що розглядається; m_τ — маса зразка на час τ . Слід мати на увазі, що термін «конверсія» у даному випадку стосується виключно процесу, який розглядається. Тобто якщо розглядається процес виходу вологи при прогріві частинки, ітиметься про конверсію вологи, а при розгляді процесу виходу летких матиметься на увазі саме конверсія летких у складі горючої маси зразка. Відповідні величини у (2) стосуються виключно конкретного процесу. При цьому різниця у знаменнику формули (2) визначається величиною того складника палива, який бере участь у перетворенні. Вочевидь, критичними є визначення часу (параметрів) як початку процесу виходу вологи і його закінчення та початку наступного (виходу летких) процесу, а також визначення маси компоненту, що реагує. Наприклад для зневоднення це є точка, де друга похідна від функції зміни маси проходить через нульове значення у діапазоні $t = 170 \div 200$ °C, змінюючи знак плюс на мінус, тобто там, де локальна швидкість реакції набуває мінімального значення.

Константу швидкості реакції подають у формі рівняння Арреніуса:

$$k = A \exp(-E / RT), \quad (3)$$

де A — передекспоненціальний множник, $1/\text{с}$; E — енергія активації, Дж/моль; R — універсальна газова стала — $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T — температура, К. Із урахуванням (2) та (3) рівняння (1) набуває форми

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \exp(-E/RT) f(\alpha). \quad (4)$$

Детальний аналіз методів застосування рівняння (2) для обробки експериментальних даних TGA аналізу та аналіз моделей реакцій наведено у [1, 3, 4, 9, 10]. При нагріванні зразка із постійною швидкістю залежність зміни температури за часом виглядає так:

$$T = \beta\tau + C, \quad (5)$$

де β — темп нагріву. Комбінуючи (4) і (5) та прийнявши модель реакції першого порядку, отримуємо:

$$\frac{d\alpha}{dT} = -\frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (1-\alpha),$$

або, після логарифмування,

$$\ln\left(\frac{\beta}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dT}\right) = -\frac{E}{RT} + \ln A. \quad (6)$$

Рівняння (6) є методологічною базою диференціального підходу до визначення кінетичних констант на підставі TGA досліджень і покладене в основу широковідомого метода Фрідмана [9, 12]. Попри всю простоту метод Фрідмана має значні недоліки, пов'язані із необхідністю визначення (6) за показниками ступеню конверсії та похідної від функції зміни маси у часі. Як зазначено вище, визначення поточного ступеню конверсії потребує не лише виміру поточної маси зразка, але і визначення початкового вмісту компоненту, оскільки у багатьох випадках на гравітограмах спостерігається початкове підвищення маси, яке асоціюють із абсорбцією вологи при нагріві біомаси. При цьому визначення початкового вмісту вологи стає вкрай складним, а, враховуючи незначний вологовміст зразків за технічним аналізом, похибка може складати суттєву величину. Критичним моментом даної методології є також необхідність масштабувати значення похідної $d\alpha/dT$, зважаючи на реальну криву m_τ , а також точне визначення початкового вмісту даного компоненту, що є вкрай складним завданням.

Відповідно до інтегрального підходу, який набув значного поширення [7, 9, 14] в останні роки, рівняння (6) інтегрують:

$$\beta \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{1-\alpha} = \beta \ln(1-\alpha) = -A \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (7)$$

Оскільки вираз у правій частині (7) не інтегрується аналітично, для отримання прийнятних апроксимацій запропоновано використовувати значну кількість виразів зазвичай у вигляді рядів чи раціональних дробів [6—9, 11, 13]. У [9] запропоновано застосувати метод інтегрування по частинах. Ввівши змінну $x = E / RT$, отримаємо

$$g(\alpha) = -\frac{AE}{\beta R} \int_{\infty}^x \frac{\exp(-x)}{x^2} dx$$

і розглянемо функцію $p(x) = \int_{\infty}^x \frac{\exp(-x)}{x^2} dx$, яку проінтегруємо по частинах:

$$\int_{\infty}^x \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{e^{-x}}{x^2} - \int_{\infty}^x \frac{2e^{-x}}{x^2} dx.$$

Застосувавши інтегрування по частинах послідовно до інтеграла у правій частині виразу, послідовно матимемо

$$\int_{\infty}^x \frac{2e^{-x}}{x^3} dx = \frac{-2e^{-x}}{x^3} + \int_{\infty}^x \frac{6e^{-x}}{x^4} dx,$$

$$\int_{\infty}^x \frac{6e^{-x}}{x^4} dx = \frac{6e^{-x}}{x^4} - \int_{\infty}^x \frac{6 \cdot 4e^{-x}}{x^5} dx,$$

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} \left(1 - \frac{2}{x} + \frac{6}{x^2} - \frac{24}{x^3} + \dots + (-1)^{n-1} \frac{n!}{x^{n-1}} \right).$$

Обмежившись двома членами ряду, матимемо загальновідому апроксимацію Коутса—Редферна [7]:

$$\text{Ln} \left[\frac{\text{Ln}(1-\alpha)\beta}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)} \right] = \text{Ln} \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{R} \frac{1}{T}. \quad (8)$$

У загальному випадку апроксимоване рядом рівняння виглядатиме так:

$$\text{Ln} \left[\frac{-\text{Ln}(1-\alpha)\beta}{T^2 \left(1 - \sum_2^n (-1)^{n-1} \frac{n!}{x^{n-1}} \right)} \right] = \text{Ln} \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{R} \frac{1}{T}. \quad (9)$$

Рівняння (8) і (9) дають змогу визначати кінетичні характеристики за результатами TGA експериментів, використовуючи виключно поточні дані з гравітограм і не звертаючись до ускладненого визначення похідних зміни маси у часі.

Останнім часом з'явилися співвідношення, які апроксимують температурний інтеграл Арреніуса за допомогою дрібно-раціональних виразів та поліномів [6, 11, 13]. У [13] було запропоновано нову апроксимацію для температурного інтегралу у рівнянні (6), яка видається більш вдалою, оскільки забезпечує найкращу апроксимацію низки дослідних даних при більшій складності:

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \frac{3\left(\frac{E}{RT}\right)^2 + 16\left(\frac{E}{RT}\right) + 4}{3\left(\frac{E}{RT}\right)^2 + 22\left(\frac{E}{RT}\right) + 30} \right) - \frac{E}{RT}, \quad n=1,$$

$$\ln \left[-\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \frac{3\left(\frac{E}{RT}\right)^2 + 16\left(\frac{E}{RT}\right) + 4}{3\left(\frac{E}{RT}\right)^2 + 22\left(\frac{E}{RT}\right) + 30} \right) - \frac{E}{RT}, \quad n>1.$$

У [9] запропоновано наступну апроксимацію температурного інтеграла:

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} \left(\frac{x^4 + 18x^3 + 86x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \right). \quad (10)$$

Відтак, загалом визначення кінетичних констант розглянутими методами полягає у аналізі графіків залежностей $\ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dT} \right)$, $\ln \left(\frac{\beta}{T_{\max}^2} \right)$, $\ln(\beta)$

або інших апроксимаційних залежностей від $1/T$ які являють собою пряму з кутом нахилу E/R , та доданком, який у тій чи іншій формі відтворює передекспоненціальний множник A .

За диференціальним методом було оброблено первинні дані дериватограм (табл. 3). Як видно з табл. 3, стадія вигорання коксо-зольного залишку сягає температури приблизно 1000 °С, при цьому за помірних величин E величина змінної x , за якою проводилася апроксимація температурного інтеграла, може зменшуватись до значень 3,0—3,5. Оскільки точність апроксимації температурного інтеграла (7) залежить від величини змінної і знижується при зменшенні значення x нижче п'яти, необхідно оцінити похибку апроксимації та застосувати метод Коутса—Редферна для обробки даних з кінетики догорання коксового залишку, тобто при значеннях $t > 600 \div 800$ °С.

Для оцінки точності апроксимації у середовищі MathCad було розраховано значення інтегралу (7) чисельним методом та співставлено із апроксимаційними значеннями, розрахованими при тих же значеннях x . При цьому послідовно враховувалися перший, другий та третій члени ряду (9). Розраховано також і запропоноване співвідношення (10). Результати співставлення у вигляді залежності модуля відносної похибки від параметра x наведено на рис. 6, із якого видно, що вже при $x = 5$ похибка апроксимації рядом сягає 20%. При цьому збільшення врахованих членів ряду погіршує точність апроксимації. Натомість запропонована апроксимація (10) при $x < 3$ показує відмінну близькість результатів, попри те що її використання дещо ускладнене.

Беручи до уваги наведене, можна запропонувати методику обробки даних за методом наближень та визначення на їхній основі кінетичних констант. Подавши дані у вигляді

$$\text{Ln} \left[\frac{-\text{Ln}(1-\alpha)\beta}{T^2} \right] = \text{Ln} \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{R} \frac{1}{T},$$

визначають A_1 і E_1 у першому наближенні та величину змінної x . За умови $x > 6 \div 7$ на основі A_1 та E_1 знаходять множник $\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)$ і подають дані у координатах

$$Y = \text{Ln} \left((-\text{Ln}(1-\alpha)\beta) / \left(T^2 \left(1 - 2 \frac{RT}{E_1} \right) \right) \right)$$

Таблиця 3. Стадії термічного розкладання зразків біомаси

Зразок палива	Зневоднення			Вихід летких			Вигорання коксового залишку		
	$t, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Частка маси, %	$t, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Частка маси, %	$t, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Частка маси, %
Тирса сосни									
1	27—120	65	7,2	120—416	301	79,8	416—697	н/в	13
2	32—136	56	6,8	136—404	307	77,2	404—610	н/в	16
Пелета									
соломи пшениці	24—187	100	6,18	187—440	290	62,6	440—920	н/в	31,19
ріпаку	23—194	103	9,54	194—418	303	57,98	418—872	н/в	32,32
кукурудзи	24—186	99	9,44	186—416	281	58,02	416—940	н/в	32,51
сої	23—161	98	9,23	161—404	294	56,79	404—898	н/в	33,89

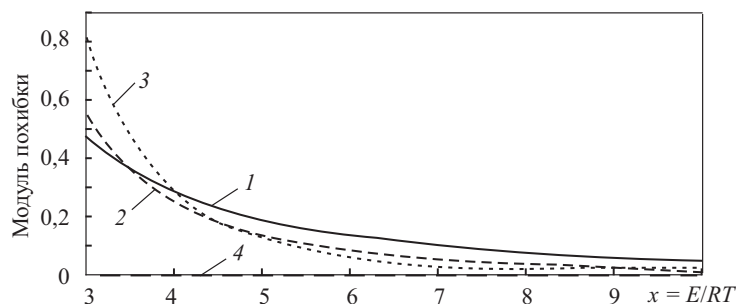


Рис. 6. Залежність модуля відносної похибки апроксимації температурного інтеграла від $x = E/RT$ і врахованих членів ряду за методом Коутса—Редферна (1—3) та поправка Сенума—Янга (4): 1 — $n = 1$; 2 — $n = 2$; 3 — $n = 3$

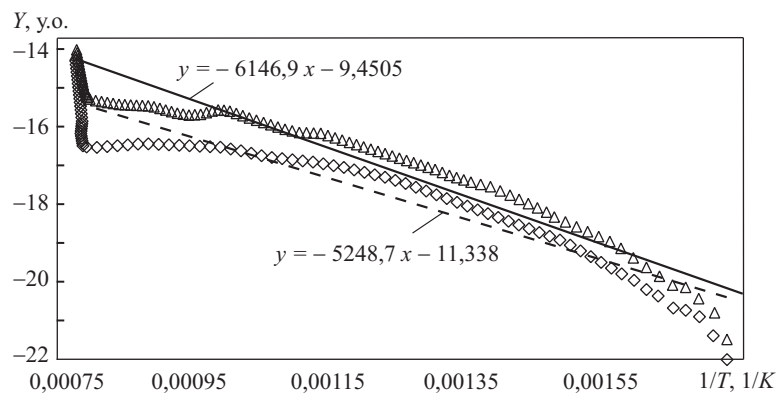


Рис. 7. Залежність Y від $1/T$ для антрациту на стадії догорання коксового залишку: \triangle — метод Коутса—Редферна; \diamond — поправка Сенума—Янга (10): — — метод Коутса—Редферна; — поправка Сенума—Янга

та $1/T$. При цьому, як і раніше, значення E_2 та A_2 будуть визначатися кутом нахилу прямої та відрізком на перетині прямої та осі ординат. При необхідності дану процедуру можна повторити наступним наближенням з новими значеннями E_2 та A_2 .

На рис. 7 зображено отримані дані для вугілля марки АШ на стадіях догорання коксового залишку. Як бачимо, урахування апроксимації температурного інтеграла (10) дозволяє отримати значення, суттєво відмінні від таких при апроксимації рядом саме на стадії вигорання коксового залишку, коли значення E/RT зменшуються. Дійсно, саме при $1/T < 0,0012$ розходження ліній зростає, що призводить до суттєво відмінних кінетичних констант.

Водночас, на стадіях зневоднення та виходу летких доцільно використовувати метод Коутса—Редферна як простіший та прийнятніший за

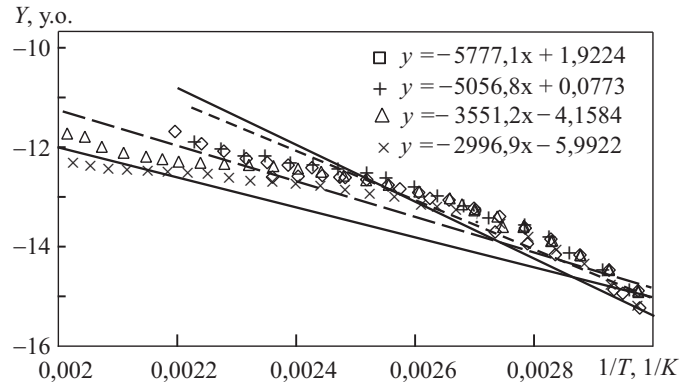


Рис. 8. Залежність Y від $1/T$ для вугілля, соснової пелети та їхніх сумішей для стадії виходу вологи (волеговміст обчислено за результатами теханалізу): \square — сосна; $+$ — АШ + сосна 50:50; \triangle — вугілля АШ+сосна 90:10; \times — вугілля АШ

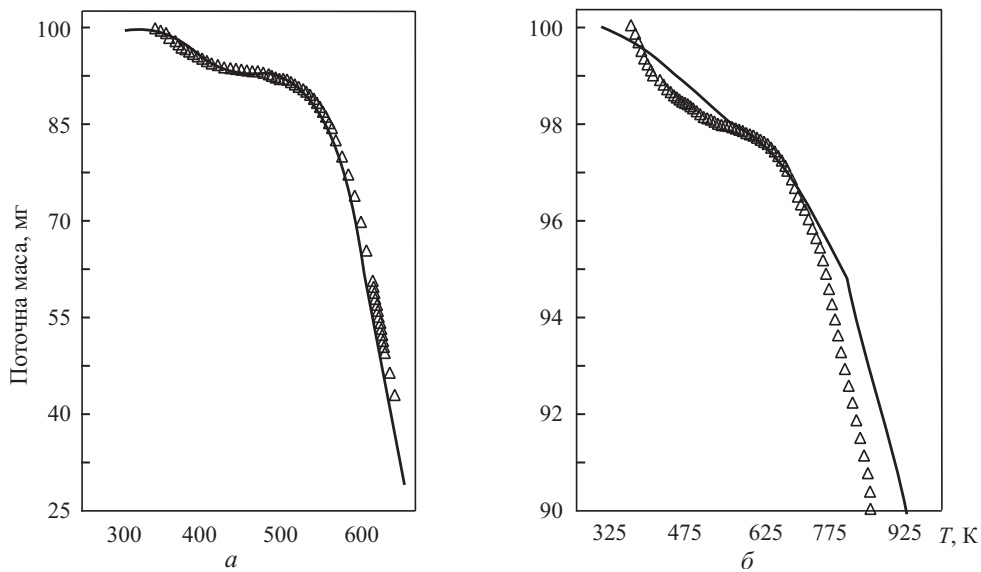


Рис. 9. Зміна поточної маси наважки при її термічній деструкції для соснової пелети (а) і вугілля марки АШ (б): \triangle — експеримент; — розрахунок

точністю апроксимації. На рис. 8 наведено серії даних на стадії зневоднення для вугілля марки АШ, подрібненої соснової пелети та їхніх сумішей. Прямі лінії, що апроксимують дані для сумішей, локалізуються між такими для індивідуальних палив, що є цілком природнім. Однак слід зазначити, що вміст лише 10 % за масою соснової пелети істотно підвищує швидкість зневоднення, що спостерігається і на стадії виходу летких.

Таблиця 4. Кінетика зневоднення і виходу летких вугілля АШ, біомаси та їх сумішей

Паливо	Передекспоненціальний множник, 1/с	Енергія активації, Дж/(моль·К)	t, °С
<i>Зневоднення</i>			
Вугілля АШ	7,432	24917,06	91,6—288,0
Пелета			
сосни	2084,929	39665,26	66,1—172,9
соломи	2848,674	40735,27	66,6—166,2
Суміш			
вугілля АШ і пелет сосни 50/50	2483,239	40756,06	76,8—176,1
вугілля АШ і пелет сосни 90/10	83,47544	33877,06	90,9—225,5
вугілля АШ і пелет соломи 90/10	7652,619	45699,56	82,4—185,7
<i>Вихід летких</i>			
Пелета			
сосни	20833,67	76562,79	172,9—411,2
соломи	5,861945	36527,56	166,2—407,6
Суміш			
вугілля АШ і пелет сосни 50/50	27603,07	76559,47	176,1—407,1
вугілля АШ і пелет сосни 90/10	267478,2	89092,82	225,5—400,6
вугілля АШ і пелет соломи 90/10	34136,62	75422,95	185,7—379,9

У табл. 4 наведено дані для стадій зневоднення та виходу летких. Точність та надійність отриманих кінетичних констант підтверджено розрахунками стадій термічної деградації твердого палива у середовищі MathCad. Вирішувалася система диференціальних рівняння виду

$$\frac{d\alpha_i}{dT} = \frac{A_i}{\beta} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) (1-\alpha_i)$$

для стадій зневоднення та виходу летких і вираховувалася поточна маса наважки відповідно до умов експерименту. Результати розрахунків наведено на рис. 9, із якого видно, що отримані кінетичні константи дозволяють достатньо точно розрахувати зміну маси палива при його термічній деструкції.

Висновки

За результатами досліджень кінетики окремих стадій термічної деструкції твердого палива (вугілля марки АШ та окремих видів твердої біомаси) встановлено, що точність методу Коутса—Редферна дозволяє застосовувати його для визначення кінетичних констант процесів виходу вологи та летких при термічному розкладенні біомаси та вугілля. Для високотемпературних процесів (догорання коксового залишку) слід застосовувати комбінований метод ітераційного наближення. Отримані кінетичні константи дозволяють точно розраховувати зміну маси досліджених палив при визначенні тривалості стадій їхньої термічної деструкції. Їх можна також використовувати при розрахунках пальникових пристроїв.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Kumar S., Agrawalla A., Singh R.K. Thermogravimetric Analysis of Groundnut Cake // International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2011, Vol. 2, No. 4, p. 267—281. <http://ijcea.org/papers/115-A621.pdf>
2. González J.F., Rayo M.C., Román S. et al. Modelling non-isothermal degradation of olive solid waste: influence of variables and kinetics proceedings/ Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste. Venice 2010, Italy; 8—11 November, p. 22.
3. Capart R., Khezami L., Burnham A.K. Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose./ Lawrence Livermore National Laboratory, 2004, paper UCRL-JRNL-201926, p. 29. Mode of access: <https://e-reports-ext.llnl.gov/pdf/304202.pdf>
4. Font R., Conesa J.A., Moltor J., Muñoz M. Kinetics of pyrolysis and combustion of pine needles and cones // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, Vol. 85, Issues 1—2, p. 276—286. Mode of access: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=0.1.1.822.2174&rep=rep1&type=pdf> www.elsevier.com/locate/jaap
5. Kalita P., Mohan G., Kumar G.P., Mahanta P. Determination and comparison of kinetic parameters of low density biomass fuels. // J. Renewable Sustainable Energy, 2009, Vol. 1, Issue 2, p.12.
6. Junmeng Cai, Ronghou Liu, Yuanyuan Wang. Kinetic analysis of solid-state reactions: A new integral method for nonisothermal kinetics with the dependence of the preexponential factor on the temperature ($A = A_0T^n$) // Solid State Sciences, 2007, Vol. 9, p. 421—428.
7. Guida M.Y., Hannioui A. Evaluation of Reliability of Coats-Redfern and Criado Methods for Kinetics Analysis of Olive Mill Solid Waste and Olive Mill Wastewater // International Journal of Scientific & Engineering Research, 2016, Vol. 7, Issue 11, p. 193—204. Mode of access: <https://www.ijser.org/researchpaper/Evaluation-of-Reliability-of-Coats-Redfern-and-Criado-Methods-for-Kinetics-Analysis-of-Olive-Mill-Solid-Waste-and-Olive-Mill-Wastewater.pdf>
8. Jun Han, Dongyi Liu, Linbo Qin et al. A modified temperature integral approximation formula and its application in pyrolysis kinetic parameters of waste tire // Energy Sources, part A: recovery, utilization, and environmental effects, 2018, Vol. 40, No. 2, p. 220—226.
9. Yunqing Han. Theoretical study of thermal analysis kinetics / A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in the College of Engineering at the University of Kentucky, Lexington, Kentucky, 2014, p. 91. Mode of access: https://uknowledge.uky.edu/me_etds/35

10. Leroy V., Cancellieri D., Leoni E., Rossi J.L. Kinetic study of forest fuels by TGA: Model free kinetic approach for the prediction of phenomena // *Thermochimica Acta*, 2010, No. 497, p. 1—6. Mode of access: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00547599/document>
11. L. Q. Ji. New rational fraction approximating formulas for the temperature integral // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, Vol. 91, Issue 3, p. 885—889.
12. Slopiecka K., Bartocci P., Fantozzi F. Thermogravimetric analysis and Kinetic study of poplar wood pyrolysis / Third International Conference on Applied Energy. 16-18, May, 2011, Perugia, Italy, p. 1687—1698. Mode of access: <http://www.ciriac.it/ft/File/Pubblicazioni/pdf/1571.pdf>
13. Haixiang Chen and Naian Liu. New Approximate Formula for the Generalized Temperature Integral // *AIChE Journal*, 2009, Vol. 55, No. 7 p. 1756—1770.
14. Poletto M., Dettenborn J., Pistor V. et al. Materials Produced from Plant Biomass. Part I: Evaluation of Thermal Stability and Pyrolysis of Wood. // *Materials Research*, 2010, 13(3), p. 375—379. Mode of access: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392010000300016.

Отримано 24.07.18

REFERENCES

1. Kumar, S., Agrawalla, A. and Singh, R.K. (2011). Thermogravimetric Analysis of Groundnut Cake, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 2, no. 4, pp. 267-281, available at: <http://ijcea.org/papers/115-A621.pdf>
2. González, J.F., Rayo, M.C., Román, S., González-garcía, C.M. and Ledesma, B. (2010), Modelling non-isothermal degradation of olive solid waste: influence of variables and kinetics proceedings, *Proceedings of the 3rd International Symposium on Energy from Biomass and Waste*, Venice, Italy, November 8-11, 2010, p. 22.
3. Capart, R., Khezami, L. and Burnham, A.K. (2004), Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose, Lawrence Livermore National Laboratory, paper UCRL-JRNL-201926, p.29, available at: <https://e-reports-ext.llnl.gov/pdf/304202.pdf>
4. Font, R., Conesa, J.A., Moltor, J. and Muñoz, M. (2009), Kinetics of pyrolysis and combustion of pine needles and cones, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 85, Iss. 1-2, pp. 276-286, available at: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.822.2174&rep=rep1&type=pdf> www.elsevier.com/locate/jaap
5. Kalita, P., Mohan, G., Kumar, G.P. and Mahanta, P. (2009), Determination and comparison of kinetic parameters of low density biomass fuels, *J. Renewable Sustainable Energy*, Vol. 1, Iss. 2, p. 12.
6. Cai, J., Liu, R. and Wang, Yu. (2007), Kinetic analysis of solid-state reactions: A new integral method for nonisothermal kinetics with the dependence of the preexponential factor on the temperature ($A=A_0T^n$), *Solid State Sciences*, Vol. 9, pp. 421-428.
7. Guida, M.Y. and Hannioui, A. (2016), Evaluation of reliability of coats-redfern and criado methods for kinetics analysis of olive mill solid waste and olive mill wastewater, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Vol. 7, Iss. 11, pp. 193-204, available at: <https://www.ijser.org/researchpaper/Evaluation-of-Reliability-of-Coats-Redfern-and-Criado-Methods-for-Kinetics-Analysis-of-Olive-Mill-Solid-Waste-and-Olive-Mill-Wastewater.pdf>
8. Han, J., Liu, D., Qin, L., Chen, W. and Xing, F. (2018), A modified temperature integral approximation formula and its application in pyrolysis kinetic parameters of waste tire, *Energy Sources, part A: recovery, utilization, and environmental effects*, Vol. 40, no. 2, pp. 220-226.

9. Han, Y. (2014), Theoretical study of thermal analysis kinetics, dissertation for the degree of Doctor of Philosophy, at the University of Kentucky, Lexington, Kentucky, p. 91, available at: https://uknowledge.uky.edu/me_etds/35
10. Leroy, V., Cancellieri, D., Leoni, E. and Rossi, J.L. (2010), Kinetic study of forest fuels by TGA: Model free kinetic approach for the prediction of phenomena, *Thermochimica Acta*, no. 497, pp. 1-6, available at: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00547599/document>
11. Ji, L.Q. (2008), New rational fraction approximating formulas for the temperature integral, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 91, Iss. 3, pp. 885-889.
12. Slopiecka, K., Bartocci, P. and Fantozzi, F. (2011), Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis, *Proceedings of the Third International Conference on Applied Energy*, Perugia, Italy, May 16-18, 2011, pp. 1687-1698, available at: <http://www.ciriaf.it/ft/File/Pubblicazioni/pdf/1571.pdf>
13. Chen, H. and Liu, N. (2009), New approximate formula for the generalized temperature integral, *AIChE Journal*, Vol. 55, no. 7, pp. 1756-1770.
14. Poletto, M., Dettenborn, J., Pistor, V., Zeni, M. and Zattera, A.J. (2010), Materials produced from plant biomass. Part I: Evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood, *Materials Research*, no. 13(3), pp. 375-379, available at: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392010000300016

Received 24.07.18

Н.И. Дунаевская, Я.И. Засядько, Т.С. Щудло

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ СМЕСЕЙ УГЛЯ И ТВЕРДОЙ БИОМАССЫ

Методом термогравиметрического анализа исследованы отдельные стадии термической деструкции образцов угля марки АШ, твердой биомассы и их смесей. Выполнено сравнение распространенных методов аппроксимации гравитограм для отдельных стадий процесса термической деструкции и выбраны оптимальные на основе анализа относительной погрешности. Получены кинетические константы, позволяющие определить продолжительность отдельных стадий термической деструкции исследуемых топлив, которые могут быть использованы при расчетах горелочных устройств.

К л ю ч е в ы е с л о в а: твердая биомасса, совместное сжигание, термогравиметрический анализ, кинетика горения.

N.I. Dunayevska, Ya.I. Zasiadko, T.S. Shchudlo

THE STUDY OF THERMAL DESTRUCTION KINETICS OF COAL AND SOLID BIOMASS MIXTURES

Thermogravimetric studies of thermal destruction of individual stages of anthracite coal, biomass and their mixtures have been conducted. A comparison of the common methods of gravitogram approximation for individual stages of the process of thermal destruction is performed and the optimal ones are selected based on the analysis of the relative error. Kinetic constants are obtained, which allow determining the duration of individual stages of thermal destruction of the studied fuels, which can be used in calculations of burner devices.

K e y w o r d s: solid biomass, co-firing, thermogravimetric analysis, combustion kinetics.

ДУНАЄВСЬКА Наталія Іванівна, канд. техн. наук, пров. наук. співроб., директор Ін-ту вугільних енерготехнологій НАН України. В 1975 р. закінчила Київський політехнічний ін-т. Область наукових досліджень — термічне перетворення твердих палив.

ЗАСЯДЬКО Ярослав Іванович, канд. техн. наук, професор Національного університету харчових технологій. В 1975 р. закінчив Київський політехнічний ін-т. Область наукових досліджень — багатофазні потоки, теплопередача, термодинамічний аналіз, спільне спалювання біомаси з вугіллям.

ЩУДЛО Тарас Сергійович, магістр енергетики, мол. наук. співроб. Ін-ту вугільних енерготехнологій НАН України. В 2007 р. закінчив Національний технічний університет «Київський політехнічний ін-т». Область наукових досліджень — спільне спалювання твердої біомаси з вугіллям.

