

УДК 662.63

Я.І.Засядько, канд.техн.наук, **М.М.Мирошник** (Національний ун-т харчових технологій, Київ),

Н.І.Дунаєвська, канд.техн.наук (Ин-т вугільних енерготехнологій НАН України, Київ),

П.Я.Засядько (Національний технічний ун-т України "КПІ", Київ)

Моделювання процесу зневоднення біомаси на основі ТГА дослідження

Побудовано кінетичну модель стадії зневоднення різних видів біомаси. Математична модель описує кінетику видалення вологи при нагріванні зразка із постійною швидкістю. Наведено розрахункові кінетичні параметри, отримані за ТГА методом.

Построена кинетическая модель стадии обезвоживания различных видов биомассы. Математическая модель описывает кинетику удаления влаги при нагревании образца с постоянной скоростью. Приведены расчетные кинетические параметры, полученные с помощью ТГА метода.

Залучення біомаси до ринку перспективних паливних ресурсів визначило бурхливий розвиток технологій її застосування та одночасно стимулювало інтенсивне дослідження паливних характеристик найрізноманітніших видів біомаси і, насамперед, кінетичних констант процесів, які формують окремі стадії горіння біомаси, її термічного розкладу (термолізу), вплив різноманітних факторів на теплотворну здатність біомаси, можливі синергічні ефекти при спалюванні сумішей біомаси тощо. Слід зазначити, що протягом останнього десятиріччя сформувалися знані світові лідери наукових досліджень у вказаних напрямках, які щорічно продукують сотні наукових публікацій із зазначених питань. Серед них такі центри, як VTT у Фінляндії, DOE NETL у США. Серед країн-лідерів за кількістю наукових публікацій слід відзначити Китай, який також є безперечним лідером за темпами розвитку альтернативних джерел енергії та виробництвом синтетичних моторних палив із біоресурсів.

Як відомо, безпосереднє спалювання біомаси у компактному нерухомому шарі є найбільш поширеною технологією її використання, проте і найменш ефективною. Спалювання подрібненої біомаси у факелі, особливо у сумішах із вугіллям, видається надзвичайно привабливою технологією, оскільки має найвищі показники термодинамічної ефективності та одночасно потребує найменших капіталовкладень. На сьогоднішній день за такою технологією у світі працює понад 150 котлоагрегатів.

Враховуючи реалії вітчизняного паливного ринку, перспективи його розвитку, особливо наявні тенденції до різкого зниження частки імпортованого природного газу, а також потенціал біомаси, придатної для її використання як альтернативного палива, маємо визнати, що технологія спільного спалювання біомаси та вугілля у факелі є особливо привабливою для України. Розвиток цієї технології та її впровадження стримується не тільки нестачею ресурсів для реалізації проєктів, а й недостатньо розробленими науковими засадами технології. Наявний закордонний досвід не може бути перенесений на українські умови через індивідуальні особливості вітчизняної біомаси. Крім того, окремі технологічні показники, такі, наприклад, як оптимальний ступінь подрібнення біомаси, або її вологість, перед подаванням до пальникових пристроїв повинні вирішуватися з урахуванням економічних чинників, дійсних для вітчизняних конкретних умов, які суттєво відрізнятимуться від таких, що прийняті на закордонних ТЕС.

Очевидно, що в наших реаліях цілком виправданий певний компроміс, який допускати буде деяке погіршення енергетичних показників внаслідок недостатньої інфраструктури передпальникової підготовки біомаси до спалювання, оскільки створення такої інфраструктури може потребувати значних капіталовкладень, неможливих на теперішній час.

Цілком зрозумілою є необхідність проведення широкого спектру наукових досліджень для забез-

печення як наукових засад розробки технологій спільного спалювання різноманітних видів вітчизняної біомаси індивідуально та в сумішах із вугіллям, так і для визначення меж допустимої варіації показників енергоефективності при варіації властивостей біомаси і, в першу чергу, її вологості. У даному випадку йдеться не лише про те, що підвищена вологість є причиною помітного зниження теплотворної здатності палива, а й про те, що при безпосередній подачі палива у топковий простір без його попереднього висушування у відокремлених технологічних установках вихід вологи (зневоложення біомаси) становитиме окрему стадію загального процесу спалювання поряд із процесами виходу летких, їх горіння та стадії догорання коксового залишку біомаси. Порівнюючи середній склад біомаси зі складом низькорекційного вугілля, відзначимо, що вміст летких у біомасі становить 70...85% на суху масу, золи – 0,5...3%. Вологість біомаси може сягати 30-40%, а в окремих випадках, коли біомаса є результатом певного технологічного процесу, її вологість може сягати 70% і більше (наприклад, жом).

Переважає більшість впроваджених на заході технологій спільного факельного спалювання біомаси та вугілля передбачає наявність потужної передпальникової підготовки біомаси, що включає, окрім її подрібнення, також і досушування, або, у випадку отримання біомаси (солони) від фермерських господарств [21], жорстко нормує вологовміст біомаси, величина якого контролюється при її прийманні.

Слід зазначити, що процес зневоложення біомаси при її нагріванні суттєво відрізняється від традиційного сушіння, при якому рушійною силою процесу є різниця парціальних тисків насиченої водяної пари при температурі поверхні висушуваної речовини та пари в осушуючому агенті, а сам процес є масообмінним за своєю природою. У випадку ж зневоднення біомаси при її нагріванні переважає процес випаровування вологи при перевищенні локальної температури насичення води, яка у капілярах може суттєво відрізнятись від температури насичення при даному тискові.

Серед значної кількості робіт, присвячених вивченню питань кінетики термічного розкладу біомаси [1–17], дослідженню зневоднення біомаси

присвячено лише поодинокі роботи [16]. Так, у роботі [16] запропоновано застосувати методологію термогравіметричних досліджень виходу летких до процесу зневоднення біомаси. В інших дослідженнях при аналізі гравітограм відзначається наявність ділянки на кривій втрати маси, що характеризує зневоднення [3], але в подальшому при визначенні кінетичних констант реакції виходу летких цей відрізок було виключено із розгляду (рис. 1).

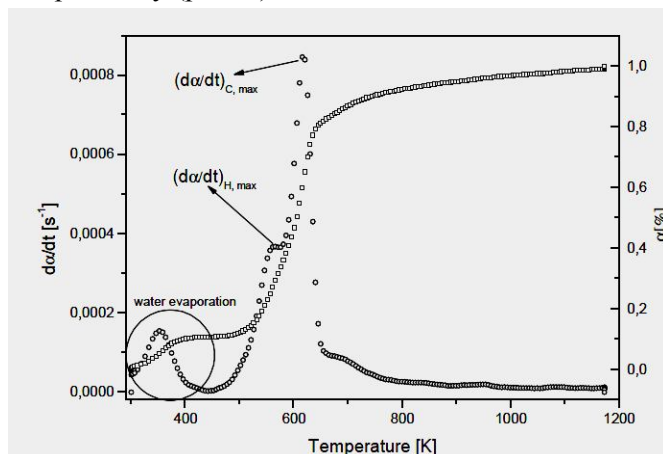


Рис. 1. Типова термогравітограма [3] із зоною зневоднення.

У зазначених роботах вологовміст зразків не перевищував 1-3%, або їх попередньо висушували, оскільки завданням було дослідження стадії виходу летких, а процес зневоднення розглядався як побічний.

Таким чином, наведене вище обґрунтовує актуальність дослідження процесу зневоднення біомаси при її нагріванні як складового процесу її спалювання або термолізу.

Термогравіметричний метод було застосовано для дослідження процесів зневоднення різних видів біомаси при широкому діапазоні варіювання початкової вологості у межах 6...70%.

Хімічний склад біомаси наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Хімічний склад біомаси

Найменування	Вміст, %			
	целюлози	геміцелюлози	лігніну	пектину
Буряковий жом	25	15	–	50
Соснова тирса	45-50	25-35	25-35	–
Пшенична солома	30	50	15	–

Установка для комплексного термічного аналізу біомаси виконана в рамках єдиної функціона-

льної схеми *Q*-дериватографа (рис. 2), яка дозволяє з великою точністю визначити всі кількісні зміни у зразках, що супроводжуються зменшенням чи збільшенням ваги під час термічного впливу. Криві диференціального термічного аналізу (ДТА) дають можливість визначити температурні інтервали термічних ефектів, а аналіз кривих термічної гравіметрії (ТГ) та диференціальної термічної гравіметрії (ДТГ) дозволяє точніше визначити втрату маси матеріалу зразка під час нагрівання.

Параметри режиму роботи *Q*-дериватографа

під час зневоднення відповідали наступним значенням: середовище – окислювальне (повітря); маса наважки – 50 мг; темп нагріву – 20°C/хв; інертний матеріал Al₂O₃; тигель – платиновий; розмір частинок – поліфракція. Нагрівання зразка здійснювалося від кімнатної температури (25±3°C) до 900°C.

Як приклад, на рис. 3 наведено оригінальні оцифровані термогравітограми процесу зневоднення жому при варіюванні початкової вологості у межах 10...70%.

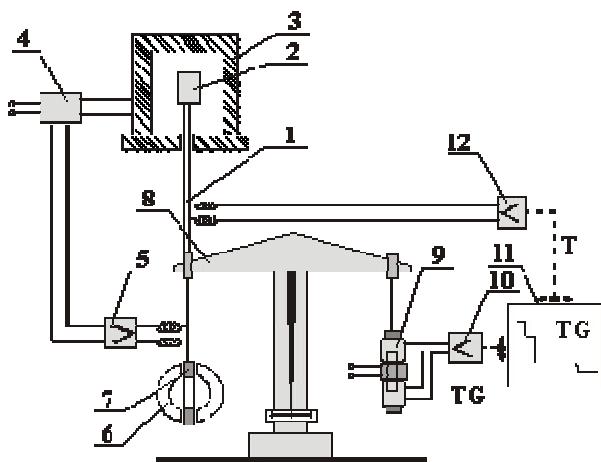


Рис. 2. Функціональна схема та зовнішній вигляд дериватографа *Q*-1500: 1 – керамічна труба; 2 – утримувач зразка; 3 – піч; 4 – перемикач регулятора нагрівання; 5 – підсилювач; 6 – магніт; 7 – обмотка; 8 – ваги; 9 – диференціальний трансформатор для перетворення сигналу тг; 10 – підсилювач; 11 – пристрій реєструвальний; 12 – підсилювач.

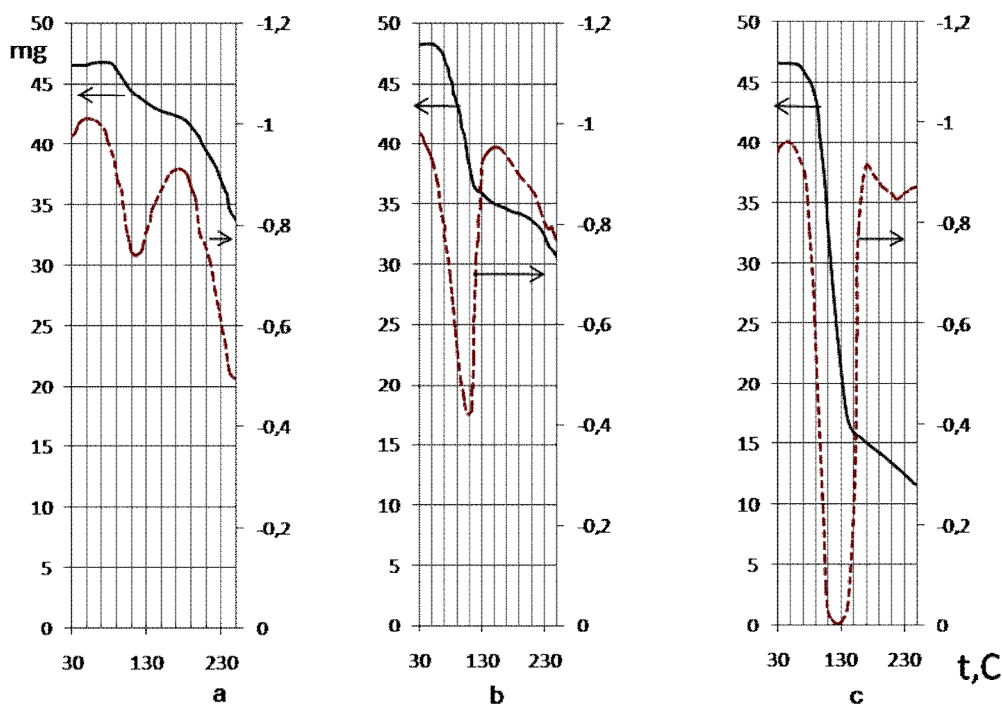


Рис. 3. Термогравітограми процесу зневоднення жому у співставних координатах:

a – жом-10%; *b* – жом-30%; *c* – жом-70%.

Як видно з наведених даних, температурний діапазон процесу зневоднення в усіх випадках знаходиться у межах 40...170°C, незважаючи на значну різницю початкового вологовмісту. Враховуючи той факт, що швидкість нагріву зразків у всіх випадках була рівною і становила 20°C/хв, можна зробити висновок, що і тривалість процесу була приблизно однаковою.

Разом з тим, слід зазначити, що має місце суттєва різниця у значеннях похідної від кривої втрати маси, що є показником значного зростання швидкості виходу вологи. Як видно з даних на рис. 3, максимальні значення похідної, що відповідають найвищій швидкості конверсії вологи, відрізняються більш ніж у 5 разів для зразка з вологістю 10 та 70%.

Теоретичні засади. Фундаментальне кінетичне рівняння, яке застосуємо для опису процесу зневоднення, представимо у вигляді:

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

де α – ступінь конверсії; τ – час; k – константа швидкості реакції; $f(\alpha)$ – функція, яка описує певну модель реакції.

Ступінь конверсії визначимо на основі даних термогравітограми:

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

де m_0 – початкова маса зразка; m_∞ – маса зразка після закінчення процесу зневоднення (наприклад, у точках, де друга похідна від функції зміни маси проходить через нульове значення у діапазоні 170...200°C, тобто там, де локальна швидкість реакції набуває мінімального значення, що відповідає практично повному видаленню вологи). Таким чином, ступінь конверсії характеризує поточну частку вологи, яка випарувалася до моменту τ відносно початкової маси вологи у зразку. Константу швидкості реакції подають у формі рівняння Арреніуса:

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

де A – передекспоненціальний множник, 1/с; E – енергія активації, Дж/моль; R – універсальна газова стала (8,314 Дж/моль·К); T – температура, К.

З урахуванням рівняння Арреніуса рівняння (1) набуває форми:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \exp(-E/RT) f(\alpha). \quad (3)$$

Детальний аналіз методів застосування рівняння (2) для обробки експериментальних даних методом термогравіметричного аналізу (ТГА) та аналіз моделей реакцій наведено у [5, 8].

Не заглиблюючись у розробку моделей реакцій, які б адекватно описували процес видалення вологи, використаємо методологію ТГА дослідження виходу летких [2–8]. Враховуючи результати [2–8], вважатимемо, що процес зневоднення може описуватися реакціями 1-3 порядків, на основі чого застосуємо аналогічні перетворення рівняння (2) для обробки отриманих даних. При цьому вважатимемо процес зневоднення одноступеневим, тобто реакція відбувається лише на поверхні біомаси, а вплив внутрішньої дифузії не враховується як окрема складова загального процесу.

За умови нагріву зразка із постійною швидкістю, зв'язок між температурою та часом запишемо у вигляді:

$$T = \beta \tau + C, \quad (4)$$

де β – темп нагрівання.

Комбінуючи (3) та (4), отримаємо:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (5)$$

Як правило, для опису гетерогенних реакцій виходу летких широко застосовують $f(\alpha)$ у вигляді степеневих або спеціальних функцій [7, 13]:

Порядок реакції	$f(\alpha)$	Інтегр. ф-ція $Y(\alpha)$
1	$(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$
2	$(1 - \alpha)^2$	$1/(1 - \alpha)$
3	$(1 - \alpha)^3$	$1/(1 - \alpha)^2$

Модель	Функція $f(\alpha)$
Johnson-Mehl-Avrami	$n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/n}$
Autocatalytic	$(1 - \alpha)^n \alpha^m$
2-D diffusion	$-1 / \ln(1 - \alpha)$
Jander	$3(1 - \alpha)^{(2/3)} / 2[1 - (1 - \alpha)^{(1/3)}]$
Ginstling-Brounshtein	$3 / 2[(1 - \alpha)^{(1/3)} - 1]$
Prout-Tompkins	$\alpha \cdot (1 - \alpha)$

Поширеним при обробці ТГА даних є припущення щодо першого порядку реакції. Групуючи змінні та логарифмуючи (4) у рамках припущення, отримаємо:

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

Рівняння (5) складає методологічну основу диференційного підходу до визначення кінетичних констант на основі ТГ-досліджень. Попри свою наочність та простоту, цей підхід має значні недоліки, пов'язані з необхідністю розрахунку лівої частини (5) за показниками ступеня конверсії та похідної від функції зміни маси у часі, які беруться в один і той же момент часу на гравітограмах та дериватограмах. При цьому значення температури у правій частині (5) повинні відповідати тому ж моменту. Критичним моментом даної методології є також необхідність масштабувати значення похідної $\frac{d\alpha}{d\tau}$, виходячи з реальної кривої m_τ .

Враховуючи велику складність реального механізму реакції, складний характер впливу як режимних параметрів процесу, так і властивостей досліджуваної речовини та домінуючий прояв тієї чи іншої реакційної моделі, було розроблено "позамодельний" або "рівноконверсійний" [1–6] підхід. Згідно з ним проводиться серія дослідів для конкретного виду біомаси при варіації темпу нагріву. Для режимів максимального значення похідної (режимів найвищої швидкості реакції) її значення легко визначається з кривих m_τ . Також досить легко визначаються значення T_{\max} , що відповідають піковим режимам. Для них рівняння (4) може бути представлено у вигляді [1, 3, 6]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = -\frac{E}{RT_{\max}} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right), \quad (7)$$

$$\ln(\beta) = \ln \frac{AE}{RY(\alpha)} - 5,331 - 1,052 \frac{E}{RT_{\max}}.$$

У літературі вказані співвідношення названі методом Кісінджера та методом Флінн-Уолл-Озави відповідно та зазначено [15–17], що ці методи покладено у стандартизовані процедури визначення кінетичних констант виходу летких у США [4, 19]. Як видно з вищенаведених рівнянь, для визначення кінетичних констант слід виміряти лише значення температури, яке відповідає локальному екстремуму на дериватограмі, що визначає високу надійність і точність даного методу та його модифікацій.

Таким чином, за розглянутими методами визначення кінетичних констант полягає в аналізі

графіків залежностей $\ln\left(\frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dT}\right)$, $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)$,

$\ln(\beta)$ від $\frac{1}{T}$, які являють собою пряму з кутом нахилу $\left(-\frac{E}{R}\right)$ та доданком, що тим чи іншим способом виражає передекспоненційний множник A . Відповідно з інтегральним підходом, який в останні роки набув значного поширення [1–5, 7–14], рівняння (4) інтегрують:

$$\int_0^\alpha \frac{1}{(1-\alpha)^n} d\alpha = \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (8)$$

Причому, якщо інтегрування виразу з лівого боку не викликає ускладнень при будь-якому виборі моделі реакції, то вираз із правого боку вдалося представити у вигляді апроксимуючого асимптотичного ряду і проінтегрувати, отримавши:

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - 2\frac{RT}{E}\right) e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (9)$$

Цей метод, який отримав найменування методу Коутса-Ретферна, у залежності від прийнятої моделі реакції трансформується відповідним чином:

$$\ln(1-\alpha) = \frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - 2\frac{RT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (10)$$

Для реакції першого порядку відповідно графічне представлення даних виглядатиме так:

$$\ln\left[-\ln(1-\alpha)\beta/T^2\left(1 - 2\frac{RT}{E}\right)\right] = \left(-\frac{E}{R}\frac{1}{T}\right) + \ln\frac{AR}{E}. \quad (11)$$

Як і в попередньому випадку, залежність являтиме собою пряму з кутом нахилу $\left(-\frac{E}{R}\right)$ та доданком $\ln\frac{AR}{E}$.

Відповідно, для реакцій порядку $n>1$ рівняння набуде вигляду:

$$\ln\left[\frac{1}{T} \cdot \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - 2\frac{RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}. \quad (12)$$

Нещодавно Чен та Лі запропонували нову апроксимацію для температурного інтеграла у рівнянні (6) [9, 20], яка видається більш вдалою, забезпечуючи найкращу апроксимацію низки дослідних даних попри свою більшу складність:

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E} \frac{3\left(\frac{E}{RT}\right)^2 + 16\left(\frac{E}{RT}\right) + 4}{3\left(\frac{E}{RT}\right)^2 + 22\left(\frac{E}{RT}\right) + 30}\right] - \frac{E}{RT}, \text{ при } n=1; \tag{13}$$

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

Як видно з рівнянь (10)–(11), в обох випадках для визначення кінетичних констант рівняння Арреніуса експериментальні дані, отримані за допомогою ТГ та оброблені відповідним чином, зображуються у вигляді залежностей від зворотної температури. При цьому дані апроксимуються прямими з кутом нахилу $\left(-\frac{E}{R}\right)$ та відтинком ординати, що відображає константу A . Враховуючи подібність процесів виходу летких та зневоднення при нагріванні зразків із постійною швидкістю в ТГ установках, а також позитивний досвід використання методології визначення кінетичних констант процесу на основі методів, що застосовуються для дослідження процесів виходу летких [16], нами було застосовано аналогічний підхід до аналізу даних щодо зневоднення певних видів біомаси при варіюванні початкової вологості зразків.

Аналіз та обробка експериментальних даних. Первісні експериментальні дані було отримано у вигляді термогравітограм та дериватограм, що являють собою графічні залежності поточної маси наважки протягом досліду, значення похідної від зміни маси (швидкість зміни маси) та графік зміни температури протягом досліду. Основним моментом обробки даних було визначення чітко відповідних значень поточної маси зразка, його температури та величини похідної від кривої зміни маси у фіксовані моменти. Тобто всі зазначені параметри повинні фіксуватися в один і той же момент часу для підстановки у рівняння (5), (7), (9)–(11). Крім того, суттєвим моментом є визначення масштабуючого коефіцієнта для розра-

хунку значень похідної, що відповідали б кривій втрати маси. Вказані заходи виконувалися шляхом оцифровки графічних файлів за допомогою спеціальних програм, які дозволяють отримати цифрові файли відповідних величин із частотою у реальному часі до 2 точок на секунду. На рис. 4 наведено інтерфейс програми *Bytescout Graph Digitizer Scout 1.2.4 (site)* з оцифрованою термогравітограмою досліджень зневоложення соломи. Як видно, можливості програми забезпечують отримання цифрових файлів зміни маси у часі, дериватограми та лінії нагріву зразка із часовим кроком 0,5 с, що дозволяє відбирати дані, які відрізняються у часі менше, ніж на 0,5 с.

Оцифровані таким чином дані трансформувалися у вигляді температурних залежностей для подальшого обрахунку. Особлива увага приділялася масштабуванню кривої похідної від втрати маси, оскільки кінцева точність та відповідність узагальнюючих залежностей великою мірою визначаються саме величиною похідної, яка використовується при розрахунку формул (7)–(11). Із самої постановки задачі випливає, що масштабовані експериментальні значення da/dt або da/dT повинні адекватно відображати значення, отримані безпосередньо з кривої $a(\tau)$, яка, у свою чергу, перераховується з гравітограми за допомогою співвідношення (2). Масштабування експериментальної дериватограми виконувалося наступним чином. Оцифровані дані використовувалися для побудови кривої втрати маси у програмі *MATHCAD 14* (рис. 5) з наступною інтерполяцією даних та апроксимацією кривої за допомогою операторів *paramsc*, *cspline*, *fitc*, *interp*.

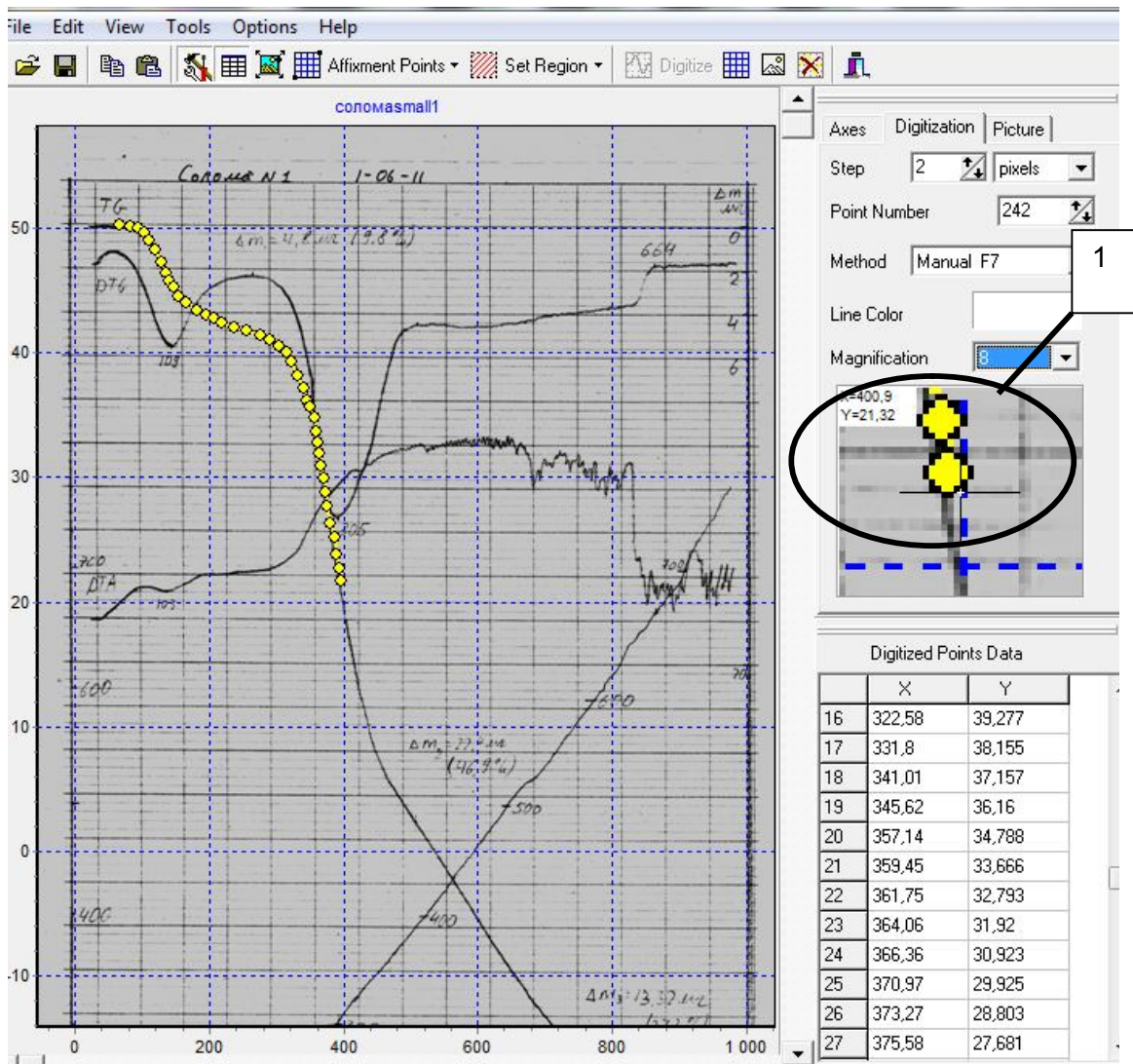


Рис. 4. Інтерфейс програми Bytescout Graph Digitizer Scout 1.2.4:

1 – вікно збільшення для забезпечення найменшого кроку в часі.

Отримана апроксимаційна крива диференціювалася числовими методами, а значення похідних у визначених точках табулювалися і використовувалися для визначення масштабуючих коефіцієнтів при розрахунках значень похідної da/dt .

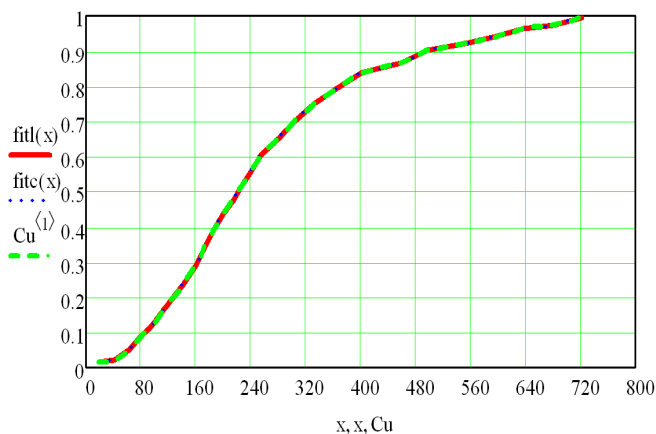


Рис. 5. Апроксимація кривої ступеня конверсії за допомогою програми MATHCAD 14.

Додатково масштабуючі коефіцієнти визначалися за допомогою прикладних програм *DataFit 9*, *LabFit* та *Curve Expert Professional 1.2*. У зазначених програмах вбудовано функції інтерполяції, згладжування та апроксимації з подальшим диференціюванням апроксимаційної кривої та видачею інформації у графічному або числовому вигляді.

Попередній аналіз отриманих даних щодо ступеня конверсії при зневодненні вказує на їхню загальну подібність із даними щодо виходу летких, враховуючи той факт, що вони представлені у нормалізованому вигляді відносно початкової маси води чи летких. Таким чином, обидва ступені конверсії змінюються у межах від 0 до 1. Разом з тим, розглядаючи криві ступеня конверсії при зневодненні, необхідно зауважити, що в дослідях з різними початковими значеннями вологості зразків характер залежності $\alpha = f(T)$ суттєво різний (рис. 6).

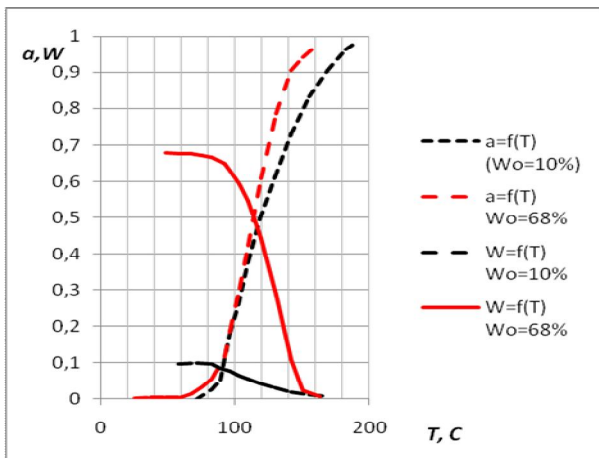


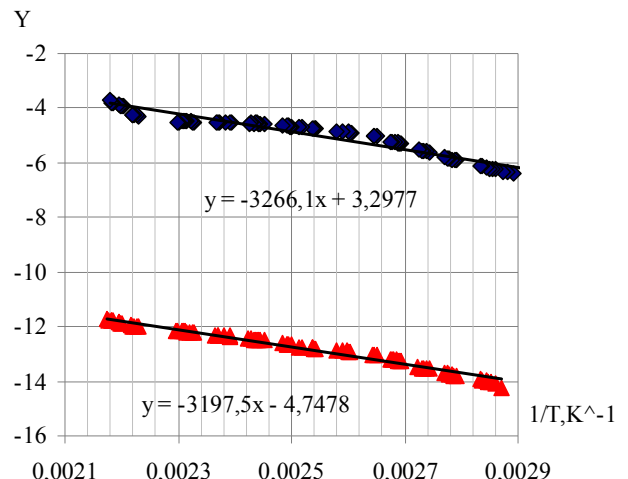
Рис. 6. Залежність ступеня конверсії та вологості від температури.

Крім того, важливо відзначити деяке спрощення, яке приймається разом із застосуванням рівнянь (1) та (3). Діапазон зміни α , виходячи з його визначення, знаходиться в межах $0 \dots 1$, а відповідні значення похідної da/dt змінюються, приймаючи в крайніх точках (тобто, при $\alpha = 1$ та $\alpha = 0$) нульові значення. Очевидно, відзначене стосуватиметься виключно ідеального процесу зневоднення. На практиці ситуація значно складніша, оскільки волога може мати різноманітні форми зв'язку з пористим твердим тілом (поверхнева, капілярно-зв'язана або у вигляді хімічних сполук). Сам процес зневоднення не закінчується раптово при виході похідної на нульове значення, або при наявності явно вираженого горизонтального відрізка на гравітограмі. Як правило, має місце плавний перехід від попереднього (осування) до наступного процесу (вихід летких). Оскільки прилад фіксує значення dm/dt , визначити на основі кривих дериватограм значення da/dt , які б відповідали вищезазначеним умовам, не є можливим.

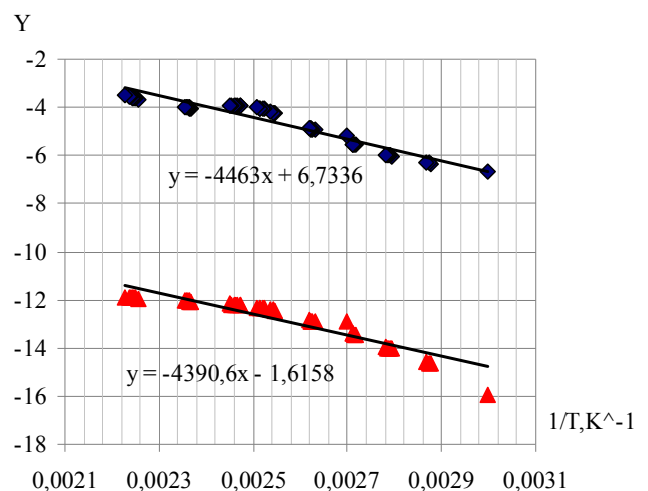
Викладене ілюструється даними на рис. 4. Як видно з кривої дериватограми, якщо значення $dm/dt = 0$ на початку процесу зневоднення, то в кінці процесу зневоднення значення dm/dt не доходять до нульового значення, а, проходячи локальний екстремум, знову спадають (оскільки приладом фіксується $-dm/dt$). Вказаний характер дериватограми свідчить, що процес зневоднення плавно перетікає у процес виходу летких, а зміна маси зразка під час цього переходу суттєво зменшується, але не припиняється. Закінчення процесу зневоднення визначалося за наявним екстре-

мумом на дериватограмі, а значення на кривій da/dt приймалися на основі чисельного диференціювання апроксимуючих кривих гравітограм.

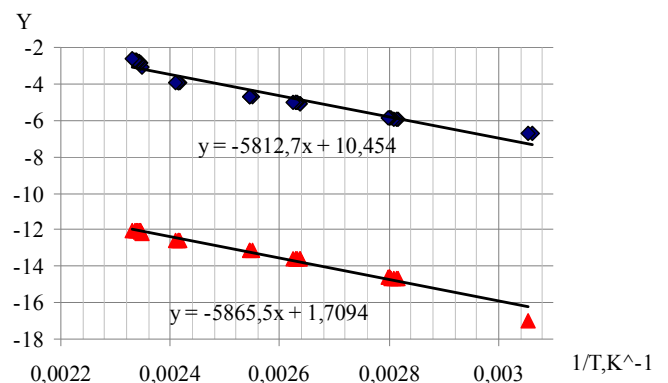
Враховуючи різноманітність методів визначення кінетичних характеристик, були співставлені результати, отримані на основі диференційного (6) та інтегрального (11) методів (рис. 7).



Жом, початкова вологість 10%



Жом, початкова вологість 30%



Жом, початкова вологість 70%

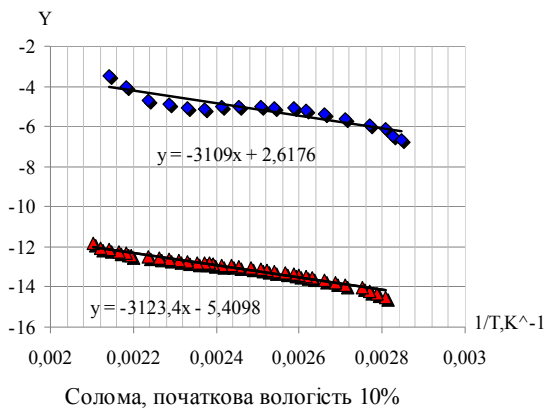
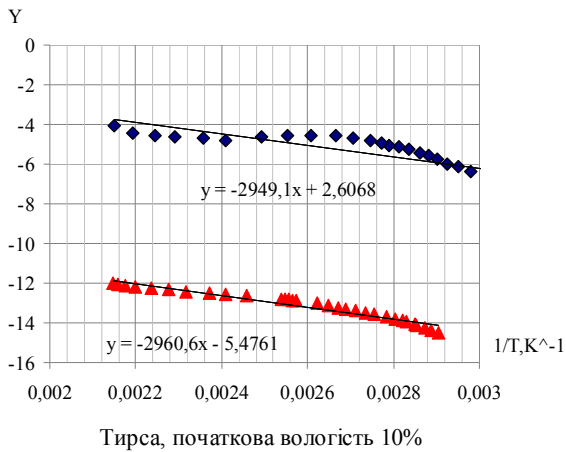


Рис. 7. Співставлення кінетичних характеристик різних видів біомаси, отриманих за диференційним та інтегральним методами обробки даних: \blacklozenge – Диференційний метод: $Y = \ln\left(\frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{d\tau}\right)$; \blacktriangle – Інтегральний метод:

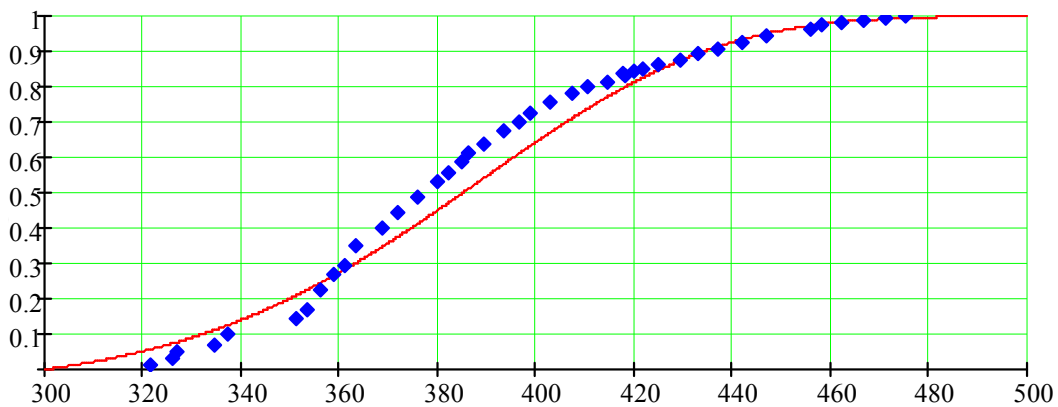
$$Y = \ln\left[-\ln(1-\alpha)\beta / T^2 \left(1 - 2\frac{RT}{E}\right)\right].$$

Як видно з наведених даних, обидва методи дають близькі результати. Розрахункові значення кінетичних констант енергії активації та передекспоненціального множника (табл. 2.) мають похибку в межах 10%, що дозволяє використовувати ці значення у подальших розрахунках та в процесі моделювання.

Таблиця 2. Розрахункові значення кінетичних констант

Тип біомаси	Метод розрахунку			
	Диференційний		Інтегральний	
	<i>E</i> , Дж/моль	<i>A</i> , 1/с	<i>E</i> , Дж/моль	<i>A</i> , 1/с
Буряковий жом:				
<i>W</i> =10%	27154	27,05	26584	27,73
<i>W</i> =30%	37105	840,17	36503	872,55
<i>W</i> =70%	48326	34682,83	48766	32410,67
Соснова тирса	24519	13,56	24614	12,39
Пшенична солома	25848	13,70	25968	13,97

На рис. 8 наведено порівняння експериментальних даних (точки) із результатами розв'язку диференціального рівняння виду (5) з кінетичними константами *A* та *E*, знайденими за описаними вище методиками, за допомогою програми MATHCAD.



а)

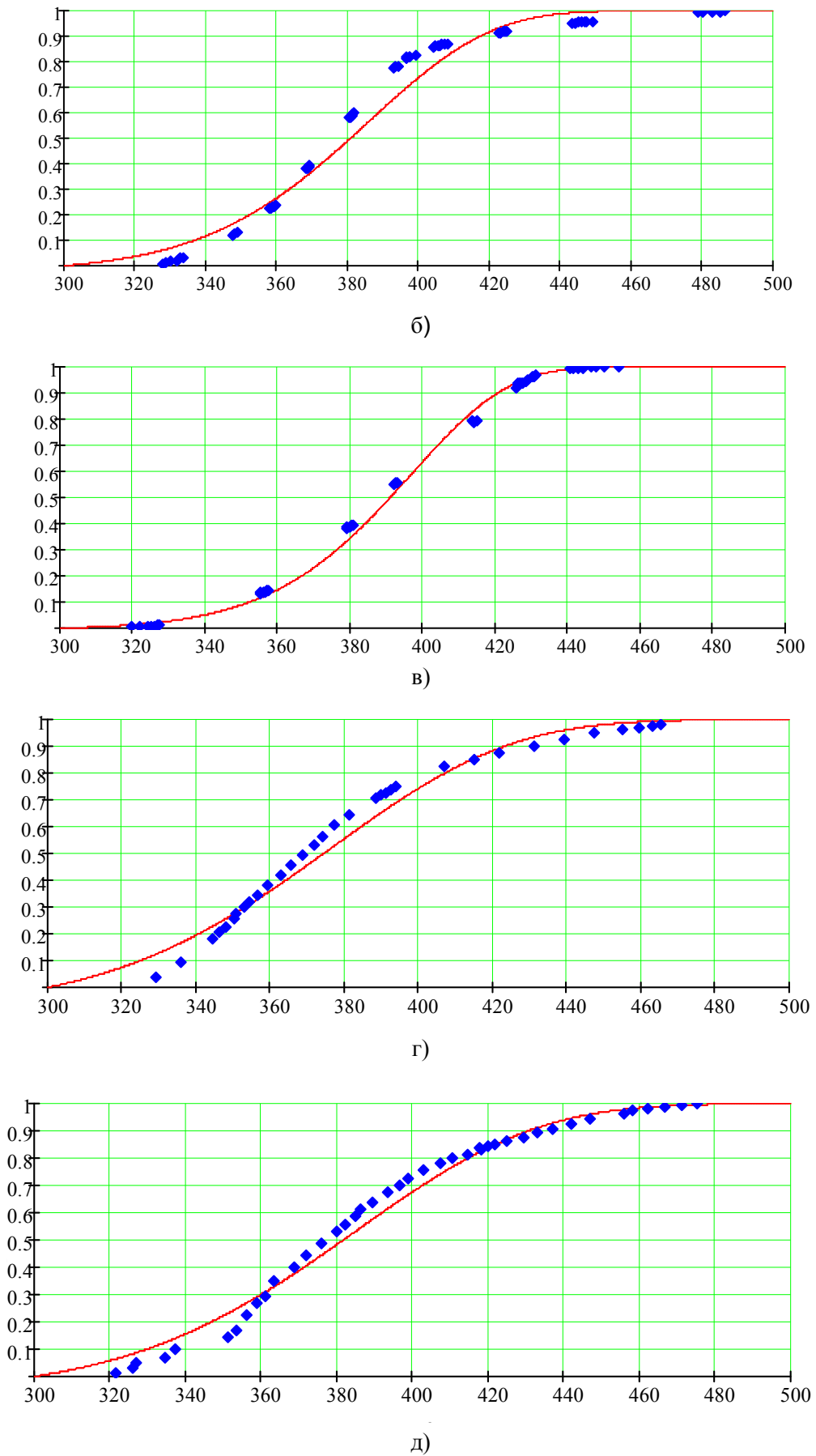


Рис. 8. Співставлення $\alpha = f(T)$ для різних видів біомаси, отриманих дослідним та розрахунковим шляхом:
 а) жом із початковою вологістю $W=10\%$; б) жом із початковою вологістю $W=30\%$; в) жом із початковою вологістю $W=70\%$; г) тирса $W=10\%$; д) солома $W=10\%$.

Висновки. Знайдено значення енергії активації та передекспоненціального множника у рівнянні Арреніуса в застосуванні до процесу зневоднення біомаси, визначених на основі ТГА досліджень, які мають похибку в межах 10%. Кінетичні параметри можуть у подальшому використовуватися для опису процесу зневоднення біомаси та при 3D-моделюванні процесів спалювання біомаси.

Хоча дані, отримані за допомогою інтегрального та диференційного методів, не мають істотної різниці, інтегральний метод є більш простим, оскільки не потребує визначення похідної від функції зміни маси у часі, і може бути рекомендований для визначення кінетичних констант на основі ТГА методу.

Подальші дослідження будуть проводитися у напрямку розширення спектру вітчизняної біомаси, залученої до досліджень, аналізу стадій процесу виходу вологи із застосуванням кінетичних моделей більш високого порядку для опису процесу, вивчення впливу швидкості нагріву біомаси на кінетику процесу.

1. Gao-jiin u, Shu-bin Wu, Rui Lou. Kinetic study of the thermal decomposition of hemicellulose isolated from corn stalk // *BioResources*. – 2010. – Vol.5. – No 2. – P. 1281–1291.

2. Johannes I., Kruusement K., Veski R., Bojesen-Koefoed J.A. Characterization of pyrolysis kinetics by rock-eval basic data // *Oil Shale*. – 2006. – Vol.23. – No.3. – P. 249–257.

3. Gašparovič L., Koreňová Z., Jelemenský L. Kinetic study of wood chips decomposition by TGA // 36th International Conference of SSCHE, Tatranské Matliare, Slovakia Le-We-4, May 25–29, 2009. – P. 178.

4. Ledakowicz S., Stolarek P. Kinetics of Biomass Thermal Decomposition // Presented at the 29th International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranské Matliare, May 27-31, 2002. – Chem. Pap. 56(6)37–381.

5. Naian LIU, Weicheng IFAN, Dobashi R., Qizhao LIN. New mass loss kinetic model for thermal decomposition of biomass // *Chinese Science Bulletin* – 2001. – Vol.46. – No.16. – P. 1398–1402.

6. Shuangning X., Zhihe L., Baoming L., Weiming Y., Xueyuan B. Devolatilization characteristics of biomass at flash heating rate. // *Fuel*. – 2006. – Vol. 85. – P. 664–670.

7. Yu F., Ruan R., Steele P. Consecutive reaction model for the pyrolysis of corn cob // *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers* ISSN 0001-2351. – 2008. – Vol. 51. – No.3. – P. 1023–1028.

8. Fei Yao, Qinglin Wu, Yong Lei, Weihong Guo, Yanjun Xu. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis // *Polymer Degradation and Stability* – 2008. – No.93. – P. 90–98.

9. K.S. Ro, K.B. Cantrell, P.G. Hunt, T.F. Ducey, M.B. Vannotti, A.A. Szogi. Thermochemical conversion of livestock wastes: Carbonization of swine solids // *Bioresource Technology*. – 2009. – No.100. – P. 5466–5471.

10. Sonobe T., Worasuwannarak N. Pyrolysis Characteristics of Blends of Agricultural Residues with Lignite // *The Joint International Conference on "Sustainable Energy and Environment (SEE)"*, Hua Hin, Thailand, December 1-3, 2004. – P. 298–301.

11. Piyarat Weerachanchai, Chaiyot Tangsathitkulchai, Malee Tangsathitkulchai. Comparison of pyrolysis kinetic models for thermogravimetric analysis of biomass // *Suranaree J. Sci. Technol.* – Vol. 17. – No.4. – P. 387–400.

12. Qing Yang, Shubin Wu. Wheat straw pyrolysis analysis by thermogravimetry and gas chromatography-mass spectrometry // *Cellulose chemistry and technology*. – 2009. – Vol.43. – No.4–6. – P. 123–131.

13. Fei Yao, Qinglin Wu, Dingguo Zhou. Thermal Decomposition of Natural Fibers: Global Kinetic Modeling with Nonisothermal Thermogravimetric Analysis // *Journal of Applied Polymer Science* – 2009. – Vol. 114. – P. 834–842.

14. Gomes, Claudia J., Velo Enrique, PuigJaner Luis. Thermogravimetry/mass spectrometry study of woody residuals and herbaceous biomass crop using PGA techniques // *Journal of analytical and applied pyrolysis* – 2007. – Vol.80. – P. 416–426.

15. Gonzalez, Rayo, M.C., Roman S., Gonzalez-Garcia C.M., Ledesma L.B. Modeling Non-isothermal Degradation of olive solid waste: Influence of variables and kinetics // *Proceedings Venice 2010. Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste*. – Venice, Italy, November 8-11, 2011. – P. 16.

16. Yub Harun Noorfidza, Mohammed T. Afaz. Thermal Decomposition Kinetics of Forest Residue // *Journal of Applied Sciences* – 2010. – Vol. 10. – No.12. – P. 1122–1127.

17. Slopiecka K., Bartocci Pietro, Fantocci Francesco. Thermogravimetric analysis and Kinetic study of poplar wood pyrolysis // *Third International Conference on Applied Energy*, Perugia, Italy, May 16-18, 2011. – P. 1687–1698.

18. Font R., Conesa J.A., Molto J., Munoz M. Kinetics of Pyrolysis and Combustion of Pine needles and cones // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* – 2009. – No.85. – P. 276–286.

19. ASTM Test Method E1641, 'Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry', ASTM Book of Standards 14.02, American Society for Testing and Materials, 1042–1046, 1994.

20. Chen, H., Liu N., New procedure for derivation of approximation for temperature integral // *AIChE* 52,12. – P. 4181–4185.

21. Studstrup Power Station. [www.dongenergy.com/Studstrupvaerket_UK\[1\].pdf](http://www.dongenergy.com/Studstrupvaerket_UK[1].pdf).