

УДК 662.7

**МАРЬЯНДЫШЕВ Павел Андреевич**, инженер Комплексного центра обучения в сфере энергоэффективности института энергетики и транспорта Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Автор 10 научных публикаций

**ЧЕРНОВ Александр Александрович**, аспирант кафедры промышленной теплоэнергетики института энергетики и транспорта Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Автор 7 научных публикаций

**ЛЮБОВ Виктор Константинович**, профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой промышленной теплоэнергетики института энергетики и транспорта Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Автор 253 научных публикаций, в т. ч. 6 учебных пособий

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТОПЛИВ С ЦЕЛЬЮ АНАЛИЗА ТОПОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ (обзор)**

В данной работе представлен обзор литературы по термическим методам анализа различных топлив: углей разных марок, различных видов биотоплива и биомассы. Рассмотрены термогравиметрические исследования, в которых описаны термогравиметрические кривые, проведен анализ процесса термического разложения разных топлив как в инертной, так и в окислительной среде. Для расчета кинетических параметров, таких как энергия активации и предэкспоненциальный множитель, в них применяются различные модели. В статье приведены данные по кинетическим параметрам процессов термического разложения топлив на основе различных моделей, сделано сравнение значений энергии активации и предэкспоненциального множителя различных биотоплив. Также в работе приведен обзор приборного ряда для проведения экспериментальной части термического анализа, рассмотрены температурные диапазоны работы и особенности различных моделей. Цель данной статьи – показать перспективность комплексного термического анализа, определить кинетические характеристики на его основе и использование определенных данных в численном моделировании процессов горения, теплообмена, гидрогазодинамики. Особенно в литературе существует недостаток работ по термогравиметрическому и кинетическому исследованию древесного биотоплива, что является перспективным научным направлением. Данные по кинетическим характеристикам используются в численном моделировании топочных процессов котельных агрегатов, а именно при расчете процесса термического разложения и горения топлив. Программные продукты, такие как «Ansys Fluent», CFX, «Fire 3D», «SigmaFlame», «STAR», CCM+, «OpenFoam», «Flow Vision» и др., в своем алгоритме используют дифференциально кинетическую модель горения топлива, где и применяются кинетические константы: энергия активации и предэкспоненциальный множитель.

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

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

Физико-химические и теплотехнические свойства различных видов древесной биомассы имеют некоторые отличия. Знание этих специфических особенностей позволяет обеспечить квалифицированную разработку и проведение мероприятий для экономически и экологически эффективной работы котлоагрегатов [2, 3]. В связи с этим исследование процессов, протекающих при сжигании древесного топлива, изучение влияния различных факторов на эффективность сжигания является весьма актуальной задачей. Для ее решения используют методы термического анализа.

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

Успех исследований с использованием термического анализа во многом определяется уровнем технического оснащения. В первую очередь это касается таких физико-химических

методов, как термогравиметрический и дифференциально-термический анализ.

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

В базе данных «Elibrary» имеется 1139 работ, посвященных вопросам термогравиметрии. В основном это термогравиметрические исследования разных химических компонентов, смесей и т. д. Что касается твердых топлив, то существует ряд публикаций по термогравиметрическому и кинетическому исследованию углей (Канско-Ачинского бассейна) [4], защищена кандидатская диссертация на тему: «Совершенствование и внедрение комплексного термического анализа в практику энергетического использования канско-ачинских углей» [5]. Активно данной тематикой занимаются в Красноярском государственном техническом университете. Но работ по исследованию методами термического анализа биотоплив – древесины разных пород, древесных гранул (пеллет), брикетов и т. д. – в российских журналах недостаточно.

По тематике комплексного термического анализа в российских журналах опубликовано 284 работы. Из них только одна посвящена исследованию биотоплива в пищевой и перерабатывающей промышленности: «Комплексный термический анализ процессов термолиза древесины» [6]. В остальных описан комплексный термический анализ различных металлов, процессов термохимического превращения и т. д. Российские журналы, печатающие статьи

по данной тематике, это «Химия твердого топлива», «Журнал прикладной химии», «Химия растительного сырья» и др.

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

Международные журналы, печатающие работы по данной тематике, это: «Journal of Thermal Analysis and Calorimetry», «Thermochimica Acta», «Journal of Analytical and Applied Pyrolysis», «Fuels», «Bioresource and Biotechnology», «Biomass and bioenergy», «Fuel processing technology». В данных журналах много публикаций, описывающих термогравиметрические исследования разных типов биомассы: шелухи риса, слоновой травы [7], артишоков, ореховой скорлупы (*Agaca satheu*) [8], водной биомассы – микроводорослей и утиной травы [9]. Также публикуются результаты исследований сырой нефти [10], биодизеля, пальмового масла и минерального дизеля [11]. Среди работ по древесному биотопливу имеются статьи по результатам термогравиметрических и кинетических исследований тополя и бука [12], плодovника и адамового дерева [13], а также некоторых пород хвойных деревьев [14, 15]. Однако публикаций, раскрывающих полную картину термогравиметрического и кинетического анализа разных пород древесины и древесного биотоплива, в международных изданиях явно недостаточно.

*Анализ приборного ряда для проведения термического анализа.* В работах [7–15] экспериментальная часть проводилась в основном на оборудовании фирм: «Netzsch Geratebau GmbH. Selb» (Германия), «Mettler Toledo» (Швейцария), «Perkin-Elmer Instruments» (США), «Shimadzu Corporation» (Япония), «TA Instruments» (США).

Фирма «Netzsch Geratebau GmbH. Selb» выпускает синхронный термоанализатор «STA 449 Jupiter», работающий в интервалах температур 25–1300 °С. Регулятор температуры обеспечивает десять скоростей нагревания от 0,1 до 100 °С или от 0,1 до 10 °С/мин.

Термоанализаторы TGA/SDTA фирмы «Mettler Toledo» позволяют одновременно производить термогравиметрические и дифференциально-термические измерения. Рабочий диапазон температур – от 20 до 1100 или 1600 °С, скорость нагрева – от 0,01 до 100 °С/мин; время охлаждения – от 1000 до 100 °С за 20 мин; имеются встроенные ультрамикровесы с пределом взвешивания 1 или 5 г, дискретностью 1 или 0,1 мкг.

Много лет разрабатывает аппаратуру для термического анализа фирма «Perkin-Elmer Instruments». Приборы для термогравиметрии представлены моделями «Pyris TGA». Они отличаются высокой чувствительностью, простотой в использовании и обслуживании. Высокая степень автоматизации всех процессов позволяет свести к минимуму простои прибора и практически исключить случайные ошибки, вызванные неправильными действиями оператора на стадии загрузки прибора. Аппаратура рассчитана на работу при температурах до 1000 °С и 1500 °С.

Фирма «Shimadzu Corporation» предлагает несколько типов термоаналитических приборов. К ним относятся приборы TGA 50/50H и TGA 51/51H, обеспечивающие анализ в диапазоне температур от 20 до 1000/1500 °С с темпом нагрева от 0,1 до 50/100 °С/мин. Диапазон изменения масс образца составляет от 20 мг до 2 г. К числу основных технических достоинств разработок данной фирмы относятся рабочая станция («Thermal Analysis Workstation») TA 600 WS, позволяющая объединить в рамках единого измерительного комплекса 4 термоанализатора по типу TGA51/51H с автоматической регистрацией и управлением измерения TG-, DTG-, DTA-, DSC-данных и результатов газового анализа продуктов по интерфейсу RS 232.

Кроме рассмотренных выше компаний существует и много других фирм, занимающихся выпуском термоанализаторов, таких как «Stan-ton Redcroft» с анализатором «Unirelax», позволяющим производить одновременно с термогравиметрическим и термическим анализами

измерения механических и диэлектрических свойств материалов, измерения деполяризации, снятие термомеханических кривых, измерения вязкости. Фирма «Ulvac Sinku-Rika» (Япония) выпускает серию термоаналитических приборов; фирма «Du Pont» (США) производит комплекс термоаналитических приборов «Thermal Analysis System»; компания «Linseis» (США) занимается разработкой промышленного оборудования для проведения термоаналитических исследований.

*Анализ литературы по термогравиметрическим исследованиям.* Как упомянуто выше, опубликовано около 200 тыс. работ по термогравиметрическим исследованиям. Большинство их напечатаны в журналах «Journal of Thermal Analysis and Calorimetry» и «Thermochimica Acta».

В статье [16] представлены результаты термогравиметрических исследований процесса пиролиза сухой биомассы: зерно, овес, солома, энергетические плантации (cukrosorgo). Приведены теплотехнические характеристики каждого из исследованных материалов: влажность, содержание летучих веществ, зольность и низшая теплота сгорания. Средняя влажность в исследуемой биомассе варьировалась от 5 до 10 %, зольность – от 2 до 5 %, содержание летучих веществ – в среднем 85 %, низшая теплота сгорания – 15,5 МДж/кг. Исходя из этих данных, можно сделать вывод о высоком содержании летучих веществ, низком содержании влаги, хотя в статье не описаны какие-либо процессы дополнительной сушки. Значение зольности также имеет небольшое значение, а низшая теплота сгорания находится на уровне древесного биотоплива. Приведены данные по элементному составу испытуемых образцов: содержание углерода, водорода, азота и кислорода в воздушно-сухой массе, которое может быть сопоставлено со значениями для древесного биотоплива и имеет значения 45, 7, 1, 44 % соответственно. В отличие от древесного биотоплива в приведенных образцах сельскохозяйственных культур появляется небольшое содержание серы и хлора – 1 и 0,05 % соответ-

ственно. Значение отношения  $C/S$  необходимо учитывать при выборе биотоплива для энергетических котлов.

Во многих работах отражены результаты термогравиметрических исследований, совмещенных с кинетическим анализом. Статья [7] посвящена кинетическому исследованию шелухи риса и слоновой травы на основе термогравиметрических данных. Приведено теоретическое описание процесса пиролиза, режимов его протекания и получаемых продуктов. Исследование нацелено на анализ процесса термического разложения и определение его кинетических параметров, таких как энергия активации, необходимая для разрушения связей гемицеллюлозы и целлюлозы (голоцеллюлозы). Кинетическое исследование было выполнено в диапазоне термического разложения голоцеллюлозы (гемицеллюлоза + целлюлоза) на основе данных термогравиметрического анализа с помощью моделей Озава–Флинн–Уолла и модели свободной кинетики. Классические ТГ- и ДТГ-кривые приведены в разделе «Результаты и обсуждения». Они четко показывают процесс сушки, выхода летучих веществ. ДТГ-кривая имеет один выраженный пик, описывающий процесс выхода летучих веществ. Средние значения энергии активации для шелухи риса на основе модели Озава–Флинн–Уолла и модели свободной кинетики составили 221 и 229 кДж/моль соответственно, а для слоновой травы – 218 и 227 кДж/моль. Из полученных значений энергий активации сделан вывод, что шелуха риса требует больше энергии для разложения полимеров гемицеллюлозы и целлюлозы, что может быть объяснено более высоким содержанием зольности. Это ведет к ограничениям в тепло-массопереносе. Для исследованных биотоплив характерно схожее термическое поведение, несмотря на разное соотношение их составляющих (гемицеллюлозы, целлюлозы, лигнина и зольности).

В статье [17] представлены результаты термогравиметрических и кинетических исследований иерусалимского артишока. Данный овощ

был выращен в соляной земле в провинции Ян-тай (Китай). Клубень высушили в течение четырех дней, затем размолотили и просеяли через сито 125 микрон. Для оценки кинетики процесса пиролиза была выбрана распределенная кинетическая модель энергии активации. Средние значения влажности, содержания летучих веществ, связанного углерода и зольности для иерусалимского артишока составили 3,0; 75,0; 18,0; 5,0 % соответственно. Содержание летучих веществ, углерода и зольность сопоставимы со значениями для древесного биотоплива. На характерных кривых ТГ- и ДТГ-анализов были выделены три стадии: первая стадия – в диапазоне температур от температуры окружающей среды до 170 °С, вторая – от 170 до 420 °С, третьей стадии соответствует диапазон температур от 420 до 700 °С. В зависимости от степени превращения испытуемого материала получены значения кинетических характеристик (энергии активации, предэкспоненциального множителя, порядка реакции). Средняя величина энергии активации для иерусалимского артишока составила 172 кДж/моль, что близко к значению как древесного биотоплива, так и других видов биомассы.

В [18] приведен анализ экспериментальных данных для разных пород древесины: осины, березы, дуба и сосны. В данной работе ТГ-исследования и кинетический анализ выполнены в воздушной среде. Древесное биотопливо состоит из гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина, которые разлагаются в диапазонах температур 225–325, 305–375 и 250–500 °С. Окислительный процесс состоит из двух стадий: первая – процесс выхода летучих веществ, основных компонентов биомассы, и вторая стадия – разложение лигнина и горение коксового остатка на ранних стадиях [1]. В отличие от инертной среды ДТГ-кривые в окислительной среде имеют два пика. Первый пик соответствует максимальной скорости выхода летучих веществ, а второй характеризует горение коксового остатка. Также проведено ТГ- и ДТГ-исследование при высокой скорости нагрева – 100 °С/мин. В статье [18] определены

энергии активации для процесса выхода летучих веществ. Энергия активации первой реакции при низкой температуре немного отличается для разных пород древесины и находится в диапазоне от 104 до 125 кДж/моль. Ее значение повышается с увеличением скорости нагрева. Напротив, энергия активации второй стадии реакции различных пород сильно отличается и находится в диапазоне от 89 до 220 кДж/моль, изменяется более плавно с увеличением скорости нагрева.

В журнале «Bioresource Technology» опубликована статья [19], описывающая механизмы термического разложения древесины (на примере березы) в инертной и воздушной среде при использовании методов распределенной модели энергии активации. В зависимости от степени разложения значения энергии активации для березы, установленные по распределенной модели, находятся в диапазоне от 175 до 235 кДж/моль. Приведены данные по энергиям активации для березы и сосны, определенные по глобальной кинетической модели. В зависимости от скорости нагрева значения варьируются от 120 до 250 кДж/моль. Таким образом, среднее значение находится в пределах 180 кДж/моль. В заключении сделаны выводы, что глобальная кинетическая модель описывает термическое разложение реакциями, преобладающими в основной стадии потери массы (в диапазоне выхода летучих веществ).

Ученые Новосибирского государственного университета под руководством профессора О.П. Коробейничева опубликовали работу [20], где характеризуется процесс термического разложения и горения сибирской сосны. Материалом для исследования были кора сосны, сосновые иглы и стволовая часть древесины. Для описания кинетики лесных топлив предложена «псевдодвухкомпонентная модель первого порядка с отдельными стадиями», при этом в процессе пиролиза выделяются три стадии. Энергия активации стволовой древесины сосны при скоростях нагрева от 10 до 100 К/мин находится в диапазоне от 112 до 125 кДж/моль. Энергия активации для второй стадии умень-

шается со 145 до 80 кДж/моль с увеличением скорости нагрева от 10 до 100 К/мин. Приведена таблица со средними значениями энергии активации для образцов из стволовой сосны, коры сосны и сосновых иголок. Значения энергии активации варьируются от 164 до 184 кДж/моль.

В статье, опубликованной итальянскими учеными из университета Перуджии, представлен термогравиметрический и кинетический анализ процесса термического разложения топлива [12], приводятся не только значения кинетических характеристик, определенных на основе какой-либо модели, но также и сравнение кинетических характеристик, определенных на основе разных моделей. Значение энергии активации, определенное методом Киссинджера, составляет 153,92 кДж/моль. Метод Киссинджера относится к модели свободной кинетики, к неизотермическим методам, среди которых также модель Озава–Флинн–Уолла и Вязовкина.

Также существуют работы [21–23], где приведен кинетический ТГ-анализ разных пород древесины; есть несколько публикаций, в которых описываются ТГ-анализ и поведение различных материалов: пластика [24], производных древесины [25], процесса испарения влаги [26], различных волокон [27].

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

Энергия активации мазута определялась также по стандартным моделям Фридмана и Озава–Флинн–Уолла. В зависимости от степени разложения значение энергии активации для этого вида топлива находится в диапазоне от 80 до 170 кДж/моль. Для некоторых типов мазута значения энергии активации при степени разложения  $\alpha = 0,9$  находится в пределах 244 кДж/моль. Среднее значение энергии активации в течение всего процесса горения отмечено в диапазоне 120–130 кДж/моль. Эти значения энергии активации определялись с помощью программного обеспечения «Thermokinetics», рассчитываю-

щего значения энергии активации на основе данных термогравиметрического исследования. Данная работа является одной из немногих, описывающей кинетику и термическое разложение жидких топлив на примере мазута.

В статье [11] исследовались образцы биодизеля, пальмового масла и минерального дизеля. Кинетические параметры определялись на основе данных ТГ-кривых, построенных при трех разных скоростях нагрева: 10, 15, 20 °С/мин. Для минерального дизеля среднее значение энергии активации составляет 44,9 кДж/моль, для биодизеля – 76,37 кДж/моль, для пальмового дизеля – 87 кДж/моль.

Исследованию углей уделялось большое внимание как за рубежом, так и в нашей стране. В статье [28] изложены данные кинетического анализа битумного и тощего углей в сравнении с биомассой (стебель кукурузы). Угли имеют большее значение энергии активации, чем биотопливо (от 290 до 340 кДж/моль), а именно для битумного угля оно составило 299 кДж/моль и для тощего угля – 338 кДж/моль.

Ученые из лаборатории управления рисками и защиты окружающей среды Университета Верхнего Эльзаса (Мюлуз, Франция) опубликовали работу по кинетическому исследованию двух типов углей: колумбийского и южно-африканского [29]. Исследования проводились в реакторе падающего типа, изготовленного в лаборатории Университета Верхнего Эльзаса. Получены значения для углей 120 и 119 кДж/моль соответственно. Данные значения ниже средних, т. к. для их определения использовалась схема Кобаяши с оптимизированными параметрами. В статье детально описаны теоретические выкладки по определению кинетических параметров с помощью данного метода.

В заключение нужно отметить, что данные по кинетическим характеристикам могут быть использованы в численном моделировании процессов выхода летучих веществ, для расчета массового баланса и энергетического баланса самого процесса выхода летучих веществ. Также они могут включаться в уравнения тепломассопереноса, на которых

основывается алгоритм работы программного обеспечения, предназначенного для симулирования. Наиболее распространенное программное обеспечение – это коммерческий продукт «Ansys Fluent», предназначенный для моделирования процессов, происходящих в топочных устройствах котельных агрегатов, а именно процессов горения, теплообмена и теплопереноса. Данным программным обеспечением пользуются не только ученые, но и крупные производители котельных агрегатов, такие как Альстом (Alstom) [30] и др. Также для моделирования большого класса задач гидрогазодинамики, теплообмена и горения широко используются методы вычислительной гидродинамики и реализованные на их основе пакеты программ (CFX, STAR, CCM+, «OpenFoam», «Flow Vision» и др.). В

Сибирском федеральном университете разработан пакет программ «SigmaFlow» [31], реализующий традиционную для универсальных CFD пакетов методологию.

Опубликован ряд работ как по исследованию промышленных котельных агрегатов, так и котлов малой мощности [32–35]. Имеются публикации по CFD-моделированию процесса пиролиза биомассы, лигнина [36–39].

Таким образом, перспективным научным направлением является определение кинетических характеристик процесса термического разложения экспериментальным путем или на основе термогравиметрических данных и дальнейшее применение кинетических характеристик для моделирования процессов, происходящих в топочных устройствах.

### Список литературы

1. Любов В.К., Любова С.В. Повышение эффективности энергетического использования биотоплив. Архангельск, 2010. 496 с.
2. Бойко Е.А., Дидичин Д.Г., Угай М.Ю., Шишмарев П.В., Евтихов Ж.Л. Совершенствование схемы комплексного термического анализа твердых органических топлив // Проблемы экологии и развития городов: сб. науч. тр. Красноярск, 2001. Т. 1. С. 314–319.
3. Uribe M.I., Salvador A.R., Guillas A.I. Kinetic Analysis for Liquid-Phase Reactions From Programmed Temperature Data. Sequential Discrimination of Potential Kinetic Models // *Thermochim. Acta*. 1995. Vol. 94, № 2. P. 333–343.
4. Шишмарев П.В. Совершенствование и внедрение комплексного термического анализа в практику энергетического использования канско-ачинских углей: дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2006. 208 с.
5. Бодорев М.М. Совершенствование технологии производства столовых вин на основе использования дубовой щепы: дис. ... канд. техн. наук. М., 2002. 258 с.
6. Braga M.R., Melo M.A.D., Aquino M.F., Freitas J.C.O., Melo M.A.F., Barros J.M.F., Fontes M.S.B. Characterization and Comparative Study of Pyrolysis Kinetics of the Rice Husk and the Elephant Grass // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. Vol. 115. P. 1915–1920. doi: 10.1007/s10973-013-3503.
7. Li L., Wang G., Wang S., Qin S. Thermogravimetric and Kinetic Analysis of Energy Crop Jerusalem Artichoke Using Distributed Activation Energy Model // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. Vol. 114. P. 1183–1189. doi: 10.1007/s10973-013-3115-2.
8. Zhao H., Yan H., Dong S., Zhang Y., Sun B., Zhang C., Ai Y., Chen B., Liu Q., Sui T., Qin S. Thermogravimetry Study of the Pyrolytic Characteristics and Kinetics of Macro-Algae *Macrocystis Pyrifera* Residue // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. Vol. 111. P. 1685–1690.
9. Mothé G.M., Carvelho C.H.M., Sérvulo E.F.C., Mothé C.G. Kinetic Study of Heavy Crude Oils by Thermal Analysis // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. Vol. 111. P. 663–668.
10. Oliveira LE, Giordani DS, Paiva EM., de Castro H.F., Silva M. Kinetic and Thermodynamic Parameters of Volatilization of Biodiesel From Babassu, Palm Oil and Mineral Diesel by Thermogravimetric Analysis (TG) // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. Vol. 111. P. 155–160. doi: 10.1007/s10973-011-2163-8.

11. *Slopiecka K, Bartocci P, Fantozzi F.* Thermogravimetric Analysis and Kinetic Study of Poplar Wood Pyrolysis // *App. Energy.* 2012. Vol. 97. P. 491–497.
12. *Villanueva M., Proupin J., Rodriguez-Anon J.A., Fraga-Grueiro L., Salgado J., Barros N.* Energetic Characterization of Forest Biomass by Calorimetry and Thermal Analysis // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011. Vol. 104. P. 61–67.
13. *Nowak B., Karlstrom O., Backman P., Brink A., Zevenhoven M., Voglsam S., Winter F., Hupa M.* Mass Transfer Limitation in Thermogravimetry of Biomass Gasification // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. Vol. 111. P. 183–192.
14. *Williams A., Jones J.M., Ma L., Pourkashanian M.* Pollutants From the Combustion of Solid Biomass Fuels // *Prog. Energy Combustion Sci.* 2012. Vol. 38. P. 113–137.
15. *Pokrobko S., Krol D.* Thermogravimetric Research of Dry Decomposition // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. Vol. 111. P. 1811–1815. doi: 10.1007/s10973-012-2398-z.
16. *Shen D.K., Gu S., Luo K.H., Bridgwater A.V., Fang M.X.* Kinetic Study on Thermal Decomposition of Woods in Oxidative Environment // *Fuel.* 2009. Vol. 88(6). P. 1024–1030. doi: 10.1016/j.fuel.2008.10.034
17. *Shen D.K., Gu S., Baosheng Jin, Fang M.X.* Thermal Degradation Mechanisms of Wood Under Inert and Oxidative Environments Using DAEM Methods // *Bioresource Techn.* 2001. Vol. 102, № 2. P. 2047–2052.
18. *Korobeinichev O.P., Paletsky A.A., Gonchikzhapov M.B., Shundrina I.K., Haixiang C., Naian L.* Combustion Chemistry and Decomposition Kinetics of Forest Fuels. *Procedia Eng.* 2013. Vol. 62. P. 182–193.
19. *Van den Velden M., Baeyens J., Brems A., Janssens B., Dewil R.* Fundamentals, Kinetics and Endothermicity of the Biomass Pyrolysis Reaction // *Renew Energy.* 2010. Vol. 35. P. 232–242.
20. *Muller-Hagedorn M., Bockhorn H., Krebs L., Muller U.* A Comparative Kinetic Study on the Pyrolysis of Three Different Wood Species // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2002. Vol. 68. P. 231–249.
21. *Vecchio S., Luciano G., Franceschi E.* Expolarative Kinetic Study on the Thermal Degradation of Five Wood Species for Applications in the Archeological Field // *Ann. Chim.* 2006. Vol. 96. P. 715–725.
22. *Senneca O., Chirone R., Masi S., Salatino P.* A Thermogravimetric Study of Nonfossil Solid Fuels 1. Inert pyrolysis // *Energy Fuel.* 2002. Vol. 16. P. 653–660.
23. *Cai J., Liu R.* Research on Water Evaporation in the Process of Biomass Pyrolysis // *Energy Fuel.* 2007. Vol. 21. P. 3695–3697.
24. *Yao F., Wu Q., Lei Y., Guo W., Xu Y.* Thermal Decomposition Kinetics of Natural Fibers: Activation Energy with Dynamic Thermogravimetric Analysis // *Polym. Degrad. Stabil.* 2008. Vol. 93. P. 90–98.
25. *Li Z., Liu C., Che Z., Qian J., Zhao W., Zhu Q.* Analysis of Coals and Biomass Pyrolysis Using the Distributed Activation Energy Model // *Bioresource Techn.* 2009. Vol. 100. P. 948–952.
26. *Authier O., Thunin E., Plion P., Schönnenbeck C., Leyssens G., Brilhac J.-F., Porcheron L.* Kinetic Study of Pulverized Coal Devolatilization for Boiler CFD Modeling // *Fuel.* 2014. Vol. 122. P. 254–260.
27. *Дектерев А.А.* Математическое моделирование высокотемпературных технологических процессов // VIII Всероссийский семинар вузов по теплофизике и энергетике: тез. докл. конф. с междунар. участием Екатеринбург, 2013.
28. *Collazo J., Porteiro J., Miguez J.L., Granada E., Gomez M.A.* Numerical Simulation of a Small-Scale Biomass Boiler // *Energy Conv. and Manag.* 2012. Vol. 64. P. 87–96.
29. *Hajek J., Jurena T.* Modelling of 1 MW Solid Biomass Combustor: Simplified Balance-Based Bed Model Coupled with Freeboard CFD Simulation // *Chem. Eng. Transactions.* 2012. Vol. 29. P. 745–750.
30. *Porteiro J., Collazo J., Patino D., Granada E., Gonzalez J.C.M., Miguez L.* Numerical Modeling of a Biomass Pellet Domestic Boiler // *Energy & Fuels.* 2009. Vol. 23. P. 1067–1075.
31. *Chaney J., Liu H., Li J.* An Overview of CFD Modelling of Small-Scale Fixed-Bed Biomass Pellet Boilers with Preliminary Results from a Simplified Approach // *Energy Conv. and Manag.* 2012. Vol. 63. P. 149–156.
32. *Papadakis K., Gu S., Bridgwater A.V., Gerhauser H.* Application of CFD to Model Fast Pyrolysis of Biomass // *Fuel Proc. Techn.* 2009. Vol. 90. P. 504–512.
33. *Ion V., Popescu F., Rolea G.* A Biomass Pyrolysis Model for CFD Application // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. Vol. 111. P. 1811–1815.
34. *Al-Abbas A.H., Naser J., Dodds D.* CFD Modelling of Air-Fixed and Oxy-Fuel Combustion of Lignite in a 100 KW Furnace // *Fuel.* 2011. Vol. 90. P. 1778–1795.
35. *Yang Y.B., Yamauchi H., Nasserzadeh V., Swithenbank J.* Effects of Fuel Devolatilisation on the Combustion of Wood Chips and Incineration of Simulated Municipal Solid Wastes in a Packed Bed // *Fuel.* 2003. Vol. 82. P. 2205–2221.



## References

1. Lyubov V.K., Lyubova S.V. *Povyshenie effektivnosti energeticheskogo ispol'zovaniya biotopliv* [Improving the Efficiency of the Energy Use of Biofuels]. Arkhangelsk, 2010. 496 p.
2. Boyko E.A., Didichin D.G., Ugay M.Yu., Shishmarev P.V., Evtikhov Zh.L. Sovershenstvovanie skhemy kompleksnogo termicheskogo analiza tverdykh organicheskikh topliv [Improving the Design of Complex Thermal Analysis of Solid Organic Fuels]. *Problemy ekologii i razvitiya gorodov: sbornik nauchnykh trudov* [Problems of Ecology and Urban Development: Proc.]. Krasnoyarsk, 2001, vol. 1, pp. 314–319.
3. Uribe M.I., Salvador A.R., Guillas A.I. Kinetic Analysis for Liquid-Phase Reactions From Programmed Temperature Data. Sequential Discrimination of Potential Kinetic Models. *Thermochim. Acta.*, 1995, vol. 94, no. 2, pp. 333–343.
4. Shishmarev P.V. *Sovershenstvovanie i vnedrenie kompleksnogo termicheskogo analiza v praktiku energeticheskogo ispol'zovaniya kansko-achinskikh ugley*: dis. ... kand. tekhn. nauk [Improvement and Implementation of Complex Thermal Analysis in the Practice of the Energy Use of Kansk-Achinsk Coals: Cand. Tehn. Sci. Diss.]. Krasnoyarsk, 2006. 208 p.
5. Bodorev M.M. *Sovershenstvovanie tekhnologii proizvodstva stolovykh vin na osnove ispol'zovaniya dubovoy shchepy*: dis. ... kand. tekhn. nauk [Improving the Technology of Table Wines Through the Use of Oak Chips: Cand. Tehn. Sci. Diss.]. Moscow, 2002. 258 p.
6. Braga M.R., Melo M.A.D., Aquino M.F., Freitas J.C.O., Melo M.A.F., Barros J.M.F., Fontes M.S.B. Characterization and Comparative Study of Pyrolysis Kinetics of the Rice Husk and the Elephant Grass. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, vol. 115, pp. 1915–1920. doi: 10.1007/s10973-013-3503.
7. Li L., Wang G., Wang S., Qin S. Thermogravimetric and Kinetic Analysis of Energy Crop Jerusalem Artichoke Using Distributed Activation Energy Model. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, vol. 114, pp. 1183–1189. doi: 10.1007/s10973-013-3115-2.
8. Zhao H., Yan H., Dong S., Zhang Y., Sun B., Zhang C., Ai Y., Chen B., Liu Q., Sui T., Qin S. Thermogravimetry Study of the Pyrolytic Characteristics and Kinetics of Macro-Algae *Macrocystis Pyrifera* Residue. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, vol. 111, pp. 1685–1690.
9. Mothé G.M., Carvelho C.H.M., Sérvulo E.F.C., Mothé C.G. Kinetic Study of Heavy Crude Oils by Thermal Analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, vol. 111, pp. 663–668.
10. Oliveira L.E., Giordani D.S., Paiva E.M., de Castro H.F., Silva M. Kinetic and Thermodynamic Parameters of Volatilization of Biodiesel From Babassu, Palm Oil and Mineral Diesel by Thermogravimetric Analysis (TG). *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, vol. 111, pp. 155–160. doi: 10.1007/s10973-011-2163-8.
11. Slopiecka K., Bartocci P., Fantozzi F. Thermogravimetric Analysis and Kinetic Study of Poplar Wood Pyrolysis. *App. Energy*, 2012, vol. 97, pp. 491–497.
12. Villanueva M., Proupin J., Rodriguez-Anon J.A., Fraga-Grueiro L., Salgado J., Barros N. Energetic Characterization of Forest Biomass by Calorimetry and Thermal Analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2011, vol. 104, pp. 61–67.
13. Nowak B., Karlstrom O., Backman P., Brink A., Zevenhoven M., Voglsam S., Winter F., Hupa M. Mass Transfer Limitation in Thermogravimetry of Biomass Gasification. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, vol. 111, pp. 183–192.
14. Williams A., Jones J.M., Ma L., Pourkashanian M. Pollutants From the Combustion of Solid Biomass Fuels. *Prog. Energy Combustion Sci.*, 2012, vol. 38, pp. 113–137.
15. Pokrobko S., Krol D. Thermogravimetric Research of Dry Decomposition. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2012, vol. 111, pp. 1811–1815. doi: 10.1007/s10973-012-2398-z.
16. Shen D.K., Gu S., Luo K.H., Bridgwater A.V., Fang M.X. Kinetic Study on Thermal Decomposition of Woods in Oxidative Environment. *Fuel*, 2009, vol. 88(6), pp. 1024–1030. doi: 10.1016/j.fuel.2008.10.034.
17. Shen D.K., Gu S., Baosheng Jin, Fang M.X. Thermal Degradation Mechanisms of Wood Under Inert and Oxidative Environments Using DAEM Methods. *Bioresource Techn.*, 2001, vol. 102, no. 2, pp. 2047–2052.
18. Korobeinichev O.P., Paletsky A.A., Gonchikzhapov M.B., Shundrina I.K., Haixiang C., Naian L. Combustion Chemistry and Decomposition Kinetics of Forest Fuels. *Procedia Eng.*, 2013, vol. 62, pp. 182–193.

19. Van den Velden M., Baeyens J., Brems A., Janssens B., Dewil R. Fundamentals, Kinetics and Endothermicity of the Biomass Pyrolysis Reaction. *Renew Energy*, 2010, vol. 35, pp. 232–242.
20. Muller-Hagedorn M., Bockhorn H., Krebs L., Muller U. A Comparative Kinetic Study on the Pyrolysis of Three Different Wood Species. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2003, vol. 68–69, pp. 231–249.
21. Vecchio S., Luciano G., Franceschi E. Expolarative Kinetic Study on the Thermal Degradation of Five Wood Species for Applications in the Archeological Filed. *Ann. Chim.*, 2006, vol. 96, pp. 715–725.
22. Senneca O., Chirone R., Masi S., Salatino P. A Thermogravimetric Study of Nonfossil Solid Fuels. 1. Inert pyrolysis. *Energy Fuel*, 2002, vol. 16, pp. 653–660.
23. Cai J., Liu R. Research on Water Evaporation in the Process of Biomass Pyrolysis. *Energy Fuel*, 2007, vol. 21, pp. 3695–3697.
24. Yao F., Wu Q., Lei Y., Guo W., Xu Y. Thermal Decomposition Kinetics of Natural Fibers: Activation Energy with Dynamic Thermogravimetric Analysis. *Polym. Degrad. Stabil.*, 2008, vol. 93, pp. 90–98.
25. Li Z., Liu C., Che Z., Qian J., Zhao W., Zhu Q. Analysis of Coals and Biomass Pyrolysis Using the Distributed Activation Energy Model. *Bioresource Techn.*, 2009, vol. 100, pp. 948–952.
26. Authier O., Thunin E., Plion P., Schönnenbeck C., Leyssens G., Brillhac J.-F., Porcheron L. Kinetic Study of Pulverized Coal Devolatilization for Boiler CFD Modeling. *Fuel*, 2014, vol. 122, pp. 254–260.
27. Dekterev A.A. Matematicheskoe modelirovanie vysokotemperaturnykh tekhnologicheskikh protsessov [Mathematical Modeling of High-Temperature Technological Processes]. *Konferentsiya s mezhdunarodnym uchastiem "VIII Vserossiyskiy seminar vuzov po teplofizike i energetike": tez. dokl.* [Conference with Int. Part. "VIII All-Russ. Seminar of the Universities on Thermal Physics and Power-Engineering": Theses]. Yekaterinburg, 2013.
28. Collazo J., Porteiro J., Miguez J.L., Granada E., Gomez M.A. Numerical Simulation of a Small-Scale Biomass Boiler. *Energy Conv. and Manag.*, 2012, vol. 64, pp. 87–96.
29. Hajek J., Jurena T. Modelling of 1 MW Solid Biomass Combustor: Simplified Balance-Based Bed Model Coupled With Freeboard CFD Simulation. *Chem. Eng. Transactions*, 2012, vol. 29, pp. 745–750.
30. Porteiro J., Collazo J., Patino D., Granada E., Gonzalez J.C.M., Miguez L. Numerical Modeling of a Biomass Pellet Domestic Boiler. *Energy & Fuels*, 2009, vol. 23, pp. 1067–1075.
31. Chaney J., Liu H., Li J. An Overview of CFD Modelling of Small-Scale Fixed-Bed Biomass Pellet Boilers with Preliminary Results from a Simplified Approach. *Energy Conv. and Manag.*, 2012, vol. 63, pp. 149–156.
32. Papadikis K., Gu S., Bridgwater A.V., Gerhauser H. Application of CFD to Model Fast Pyrolysis of Biomass. *Fuel Proc. Techn.*, 2009, vol. 90, pp. 504–512.
33. Ion V., Popescu F., Rolea G. A Biomass Pyrolysis Model for CFD Application. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, vol. 111, pp. 1811–1815.
34. Al-Abbas A.H., Naser J., Dodds D. CFD Modelling of Air-Fixed and Oxy-Fuel Combustion of Lignite in a 100 KW Furnace. *Fuel*, 2011, vol. 90, pp. 1778–1795.
35. Yang Y.B., Yamauchi H., Nasserzadeh V., Swithenbank J. Effects of Fuel Devolatilisation on the Combustion of Wood Chips and Incineration of Simulated Municipal Solid Wastes in a Packed Bed. *Fuel*, 2003, vol. 82, pp. 2205–2221.

**Mar'yandyshov Pavel Andreevich**

Institute of Energy and Transport,  
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov  
(Arkhangelsk, Russia)

**Chernov Aleksandr Aleksandrovich**

Institute of Energy and Transport,  
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov  
(Arkhangelsk, Russia)

**Lyubov Viktor Konstantinovich**

Institute of Energy and Transport,  
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov  
(Arkhangelsk, Russia)

### DETERMINATION OF KINETIC CHARACTERISTICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF FUELS IN ORDER TO ANALYZE THE COMBUSTION PROCESSES

This paper presents a literature review on thermal methods of analysis of various fuels: different coals, different types of biofuel and biomass. The paper deals with thermogravimetric research, description of thermogravimetric curves, analysis of process of thermal decomposition of different fuels in inert and in oxidizing media. Various models are applied for kinetic parameters calculation, such as activation energy and a preexponential factor. The paper presents data on the kinetic parameters of thermal decomposition of fuels on the basis of different models, and an instrumentation overview for the experimental part of the thermal analysis, considers operating temperature range and characteristics of the various models, and a comparison of the values of the activation energy and the preexponential factor of different biofuels. The purpose of this article is to demonstrate the prospects of the complex thermal analysis, to determine the kinetic parameters on its basis and to use the certain data in numerical simulation of combustion processes, heat transfer, fluid dynamics. There is a lack of work on the thermogravimetric and kinetic studies of wood biofuels in the literature, which is a promising research area. Data on the kinetic characteristics are used in the numerical modeling of burning processes of the boiler units, namely at the process calculation of thermal decomposition and combustion of fuels. The software products, such as Ansys Fluent, CFX, Fire 3D, SigmaFlame, STAR, CCM +, OpenFoam, Flow Vision et al. in their algorithms use the differential kinetic model of fuel combustion, where the following kinetic constants of the activation energy and the preexponential factor are applicable.

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

*Контактная информация:*

Марьяндышев Павел Андреевич

*адрес:* 163000, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17;

*e-mail:* p.marjandishev@narfu.ru

Чернов Александр Александрович

*адрес:* 163000, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17;

*e-mail:* chernov.ksandr@gmail.com

Любов Виктор Константинович

*адрес:* 163000, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17;

*e-mail:* vk.lubov@mail.ru