

УДК 541.124

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.1.167

## **АНАЛИЗ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ДРЕВЕСНОГО БИОТОПЛИВА СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО РЕГИОНА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

© *П.А. Марьяндышев, инж.*

*А.А. Чернов, асп.*

*В.К. Любов, д-р техн. наук, проф.*

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, г. Архангельск, Россия, 163002; e-mail: p.marjandishev@narfu.ru, chernov.ksandr@gmail.com, vk.lubov@mail.ru

Биотопливо является самым древним видом топлива, однако проблема его эффективного энергетического использования до сих пор остается актуальной во всем мире. Северо-Западный регион обладает огромными запасами древесины, поэтому для него наиболее важным является максимально эффективно использовать древесную биомассу в различных направлениях хозяйственной деятельности. Вовлечение в топливно-энергетический баланс древесного биотоплива позволяет уменьшить негативное влияние объектов энергетики на окружающую среду и сохранить потенциал невозобновляемых видов топлива для будущих поколений. В последнее время особый интерес вызывают исследования, направленные на изучение эффективности использования древесного биотоплива. Целью работы являлось исследование процесса термического разложения древесного биотоплива различных пород и определение кинетических характеристик процесса на основе термогравиметрических данных. Биотопливо разных пород древесины было собрано в Архангельской области. Исследования проводились как в инертной, так и окислительной средах при изменении температуры от 20 до 1300 °С и скорости нагрева 5, 10 и 20 °С/мин. Кинетический анализ был проведен в рамках термического разложения холоцеллюлозы различных видов биотоплива при использовании термогравиметрических данных, основанных на моделях Фридмана и Озава–Флинн–Уолла. Проведенные эксперименты позволили определить температурные диапазоны и скорость изменения массы древесного биотоплива при выходе летучих веществ, а также кинетические параметры, характеризующие этот процесс. Результаты выполненных исследований следует использовать при расчетах процессов и установок, связанных с термической подготовкой, энерготехнологической переработкой или сжиганием различных видов биотоплива.

*Ключевые слова:* древесная биомасса, термический анализ, термогравиметрический анализ, синхронный термоанализатор, термический эффект, кинетика, энергия активации, предэкспоненциальный множитель.

### *Введение*

Одним из приоритетных направлений развития энергетики является использование возобновляемых источников энергии. К таким источникам относится древесная биомасса. Для регионов с развитым лесопромышленным

комплексом это перспективное решение, позволяющее обеспечить их энергетическую независимость. Кроме того, применение древесных отходов в энергетике позволяет утилизировать побочные продукты лесозаготовительных и деревообрабатывающих предприятий, получать более дешевую энергию, снижать вредное воздействие на окружающую среду и др. [1–3, 5, 33].

Термогравиметрический (ТГ) и дифференциально-термогравиметрический (ДТГ) анализы позволяют изучать процессы термического разложения и получать при этом достаточно точные данные. Кинетические данные, полученные на основе ТГ анализа, необходимы не только для понимания процесса термического разложения и его механизмов, но и являются входными параметрами системы реакций, описывающих его [12, 32, 33].

Для повышения эффективности энергетического использования биомассы необходимо исследовать процессы, происходящие при ее термическом разложении. Поэтому в качестве объектов исследований были выбраны биотоплива из разных древесных пород. Береза, ель, сосна, древесные гранулы (пеллеты) из ели были исследованы методом термогравиметрии с последующим определением их кинетических характеристик. Дуб, кора дуба, осина, кора сосны, сухостой и гранулы из сосны и березы были исследованы только ТГ методом.

Производя сравнение теплофизических и кинетических характеристик различных видов древесного топлива можно выбрать топливо, обеспечивающее максимальные технико-экономические показатели его энергетического использования. Методы термического анализа позволяют получить данную информацию простым и быстрым путем [6, 8, 9, 11].

Ранее на основе ТГ (ДТГ) анализов и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) были определены распределение и соотношение продуктов реакций термического разложения исследуемых биотоплив, описаны процессы фазовых превращений, происходящих в биотопливе из разных древесных пород в определенных диапазонах температур [25].

Кинетический анализ различных физических и химических превращений стал иметь наиболее эффективное практическое применение с использованием методов термического анализа, основанных на зависимости скорости реакции от температуры ( $T$ ), степени превращения/разложения ( $\alpha$ ) и времени ( $t$ ) [28–30]. Для определения кинетических параметров, таких как энергия активации, порядок реакции и степень превращения, было предложено несколько математических моделей [7, 10].

#### *Методы исследования*

Образцы биотоплива разных пород древесины были собраны в Архангельской области. Пеллеты производятся в ЗАО «Лесозавод 25» (г. Архангельск) которое является крупным производителем пиломатериалов и гранулированного топлива из побочных продуктов распиловки. Годовой объем

производства гранулированного топлива – 75 тыс. т. В основном пеллеты производятся из хвойных (ель, сосна) пород древесины, преобладающих в Северо-Западном регионе РФ.

В лаборатории кафедры теплоэнергетики и теплотехники САФУ имени М.В. Ломоносова был произведен теплотехнический анализ собранных образцов. Влажность, зольность и выход летучих веществ определяли, используя стандартные методики и оборудование лаборатории термохимического анализа, теплотворную способность – на калориметре ИКА С 2000 Basic Version 2. Результаты теплотехнического анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

## Теплотехнические характеристики испытываемых образцов

Образец	Влажность $W^a$ , %	Зольность $A^a$ , %	Выход летучих веществ $V^{daf}$ , %	Низшая теплота сгорания на горючую массу $Q_{is}^{daf}$ , МДж/кг
Сосна	14,6	0,41	85,3	19,1
Ель	13,9	0,33	83,2	18,8
Осина	13,8	0,61	85,9	18,2
Береза	7,5	0,46	85,3	18,3
Дуб	7,2	0,30	85,3	17,9
Сухостой	7,4	0,31	85,5	18,9
Пеллеты:				
сосна	8,1	0,43	85,1	19,1
береза	8,5	0,44	84,9	18,3
ель	6,7	0,35	84,6	17,4
Кора:				
сосна	8,9	1,05	80,8	21,8
дуб	10,7	5,01	76,7	19,2

Предварительно экспериментальные образцы были подвергнуты размолу в шаровой барабанной мельнице РМ 200 фирмы «Retzsch», просеяны на ситовом анализаторе Retzsch AS 200 Control. Для экспериментов использовали фракцию 63...125 мкм. Средняя масса образца для наполнения тигля, устанавливаемого в калориметр, – 5 мг. Каждую фракцию исследуемого материала подвергали термической обработке (температура 20...1300 °С; среда – инертный газ аргон Ar (расход газа – 20 см<sup>3</sup>/мин) и воздух). При температурах выше 1300 °С процесс термоллиза можно считать практически законченным. Дополнительной сушке образцы не подвергали.

Кинетические характеристики определяли на основе ТГ данных при трех разных скоростях нагрева: 5, 10 и 20 °С/мин.

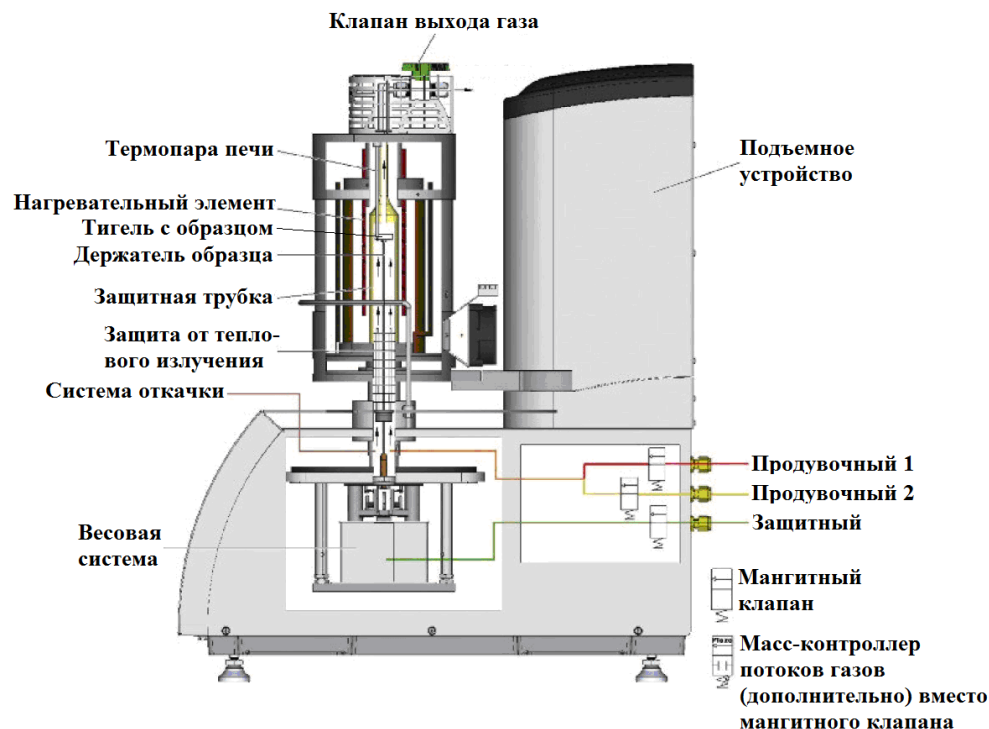


Рис. 1. Схема синхронного термоанализатора STA 449 F3 Jupiter

Экспериментальные исследования проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter, выпускаемом фирмой «Netzsch Gerätebau GmbH» (Германия) и работающем в интервале температур 20...1400 °С (рис.1) [34].

Термоанализатор работает под управлением программного пакета Proteus. Результатом термической обработки образцов являлись данные ТГ и ДСК анализов. Далее ТГ кривые импортировали в программное обеспечение Netzsch Thermokinetics 3, поставляемое совместно с установкой, где происходило определение кинетических параметров процесса выхода летучих веществ и были получены значения энергии активации в заданном диапазоне температур для процесса выхода летучих веществ.

#### *Результаты исследования и их обсуждение*

Результатом термогравиметрического исследования являются ТГ, ДТГ и ДСК кривые, иллюстрирующие убыль и скорость убыли массы от температуры, а также тепловые эффекты протекающих реакций. Полученные данные приведены в табл. 2, ТГ и ДСК кривые в воздушной и инертной средах – на рис. 2 (для более удобного сравнения полученных результатов они представлены на одном графике).

Таблица 2

**Результаты комплексного термического анализа твердого биотоплива  
в воздушной и инертной средах**

Исследуемый образец	Температурные диапазоны, °С			
	Сушка		Выход летучих	
	Воздух	Аг	Воздух	Аг
Сосна	20...96	20...120	215...344 (332)	224...378 (355)
Ель	20...92	20...120	210...340 (330)	221...377 (356)
Осина	20...91	20...120	209...345 (324)	222...369 (348)
Дуб	20...104	20...118	201...341 (322)	215...367 (349)
Сухостойная древесина сосны	20...117	20...122	204...345 (319)	217...379 (365)
Пеллеты:				
сосна	20...93	20...123	204...349 (331)	219...381 (357)
береза	20...105	20...119	206...343 (330)	214...381 (362)
Кора				
береза	20...93	20...116	209...349 (328)	219...377 (364)
дуб	20...102	20...114	205...348 (276)	210...366 (292)
сосна	20...118	20...125	212...339 (315)	222...366 (332)

Примечание. В скобках указана температура, соответствующая максимальной скорости выхода летучих.

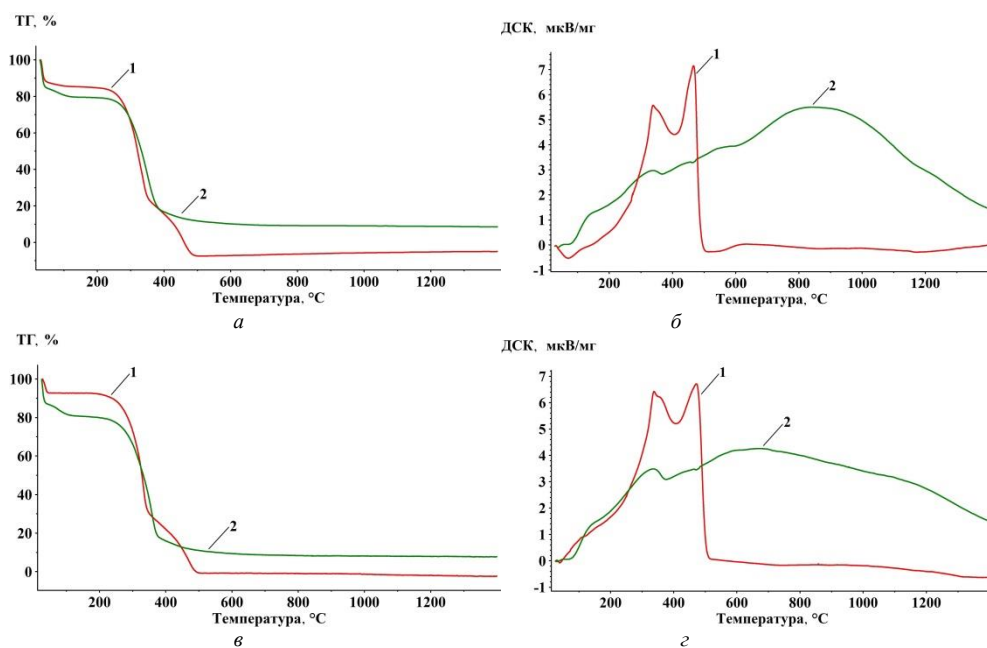


Рис. 2. Кривые ТГ (а, в) и ДСК (б, г) для образцов сухой древесины сосны (а, б) и пеллет из сосны (в, г): 1 – воздушная среда; 2 – инертная среда

Состав газовой фазы над образцом играет очень важную роль в термическом поведении материала. Атмосфера, окружающая и заполняющая образец, может оказывать теплофизическое, термодинамическое и химическое воздействие. Под теплофизическим воздействием понимают изменение формы кривых ДСК вследствие различной теплопроводности газов, окружающих образец. Установлено, что наличие высокотеплопроводящего инертного газа  $Ag$  в порах исследуемого вещества интенсифицирует процессы теплопередачи в образце, уменьшает амплитуду пика кривой ДСК. Сильное влияние оказывает газ, способный вступать в химическое взаимодействие с исследуемым образцом [4].

Древесина состоит из ряда сложных высокомолекулярных соединений, основными из которых являются целлюлоза (33...50 % от массы абс. сухой древесины), лигнин (20...30 %), гемицеллюлозы (14...27 %) [14]. Целлюлоза – природный полимер, полисахарид имеющий длинные цепные молекулы, пучки которых – микрофибриллы, образуют каркас стенки клетки. Гемицеллюлозы – также природные полисахариды, но с гораздо более короткими цепями. Лигнин – природный ароматический полимер (полифенол), определяющий способность одревесневевших клеток сопротивляться изменению формы и размеров древесины [15, 31].

Основываясь на ДТГ анализе (рис. 3), была изучена динамика процесса термического разложения биотоплива. Определены температуры, при которых происходят изменения скорости убыли массы. Максимальные ее значения на ДТГ кривой иллюстрируются экстремумом.

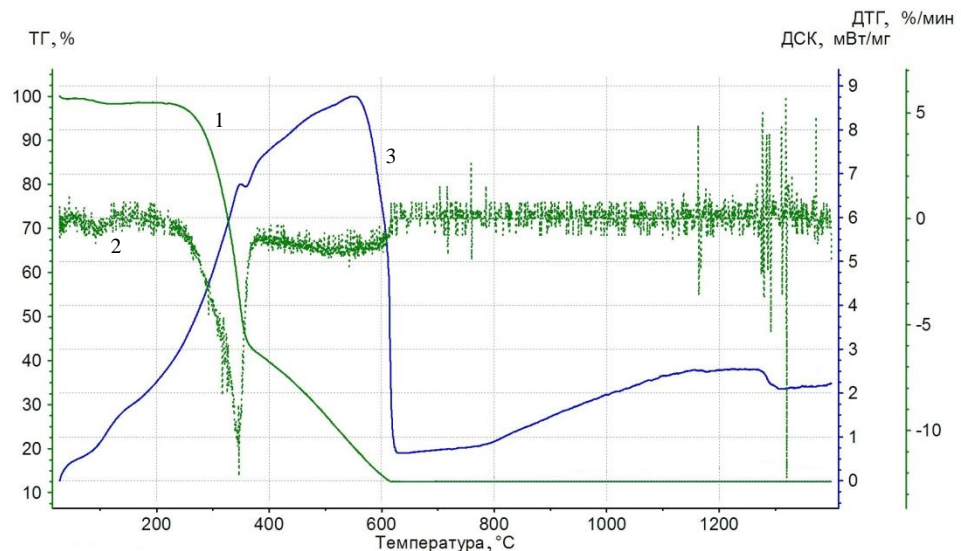


Рис. 3. Результаты ТГ (1), ДТГ (2) и ДСК (3) анализов древесных гранул (пеллет) из ели при скорости нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в среде  $Ag$

Начальную фазу (*испарение влаги*) и продолжительность процесса сушки определяли по ТГ и ДТГ кривым (рис. 3). Ввиду низкой влажности исследуемых образцов процесс испарения влаги на ТГ и ДТГ кривых не имеет ярко выраженных пиков. Данный процесс для изученных видов топлива происходит при температуре от 20 до 125 °С. В зависимости от породы древесины и газовой среды конечная температура процесса сушки варьировалась в пределах от 100 до 125 °С. Изменение массы образца в начальной стадии незначительно.

Следующая стадия, оказывающая большое влияние на процесс термического разложения (*выход летучих веществ*), происходит в диапазоне температур от 200 до 500 °С. Максимальная скорость выхода летучих веществ в зависимости от породы биотоплива отмечена при температуре 300...365 °С. Это объясняется полным разложением основных высокомолекулярных соединений (гемицеллюлозы, целлюлозы) и частичным разложением лигнина. Известно, что гемицеллюлозы являются гетерополисахаридами. В диапазоне выхода летучих веществ гемицеллюлозы лиственных пород древесины реагируют быстрее, чем хвойных. Основная потеря массы происходит на данной стадии и является результатом процесса разложения оставшегося лигнина.

Последняя стадия процесса термического разложения и горения биотоплива в воздушной среде (*выгорание коксового остатка*) характеризуется очень незначительным изменением массы образца.

Процентное содержание коксового остатка при проведении опытов в среде аргона, где конечная температура пиролиза была примерно 1300 °С, определяются по ТГ кривой. Анализ ТГ кривых (рис. 3) показал, что начало процесса формирования коксового остатка для разных пород древесины начинается при температуре 480...520 °С.

При переходе от воздушной к инертной среде температурные стадии процессов сушки и выхода летучих смещаются в зону более высоких температур [24, 26]. Температура максимальной скорости выхода летучих веществ при переходе от воздушной к инертной среде возрастает.

Результаты ТГ исследований показали, что при переходе от инертной к воздушной среде кривая ТГ смещается в зону меньших температур. Масса образца при сушке в инертной среде изменяется с меньшей скоростью и протекает дольше, чем в воздушной среде. В диапазоне температур 250...450 °С кривая ТГ для воздушной среды имеет два характерных излома, эта же кривая в инертной среде имеет один излом.

Анализ кривых ДСК показал, что при переходе от инертной к воздушной среде амплитуда пика кривой ДСК увеличивается. Кроме того, происходит смещение пика ДСК в зону более низких температур.

Для определения таких кинетических параметров, как энергия активации, порядок реакции и степень превращения, были предложены [7] математические модели, реализуемые на основе ТГ данных.

В этой работе кинетический анализ проведен на основе термогравиметрических данных разложения холоцеллюлозы различных видов биотоплива с использованием математических моделей Фридмана и Озава–Флинн–Уолла (ОФУ) [16–22]. Полученные результаты сведены в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты кинетического исследования стволовой древесины и пеллет**

α, %	Фридман				ОФУ			
	Воздух		Аргон		Воздух		Аргон	
	E, кДж/моль	logA, 1/с	E, кДж/моль	logA, 1/с	E, кДж/моль	logA, 1/с	E, кДж/моль	logA, 1/с
<i>Древесина сосны</i>								
5	164	13	156	12	142	11	136	10
10	174	14	181	14	156	12	162	12
20	173	13	185	14	166	13	183	14
30	178	14	196	15	169	13	191	15
40	174	13	197	15	173	13	198	15
50	157	12	202	15	171	13	203	15
60	155	12	207	15	167	13	207	16
70	150	11	205	15	163	12	212	16
80	135	10	201	15	158	12	213	16
90	146	11	195	14	154	12	212	16
Среднее значение	160	12	192	14	162	12	192	14
<i>Древесина березы</i>								
5	308	27	211	17	349	31	194	16
10	278	24	202	16	306	27	197	16
20	273	23	213	17	277	24	204	16
30	286	24	235	18	276	24	222	18
40	300	25	236	18	287	24	234	19
50	248	20	239	18	296	25	238	19
60	244	20	238	18	285	24	242	19
70	234	19	229	17	270	22	239	18
80	214	17	211	16	258	21	232	18
90	236	19	203	15	249	20	225	17
Среднее значение	262	22	222	17	283	24	223	17
<i>Древесина ели</i>								
5	179	14	267	23	133	10	290	25
10	186	15	248	20	162	13	257	21
20	193	15	240	19	182	15	245	20
30	198	16	228	18	189	15	240	19
40	188	15	224	17	192	15	236	18
50	188	15	228	17	193	15	235	18



Окончание табл. 3

$\alpha$ , %	Фридман				ОФУ			
	Воздух		Аргон		Воздух		Аргон	
	$E$ , кДж/моль	$\log A$ , 1/с	$E$ , кДж/моль	$\log A$ , 1/с	$E$ , кДж/моль	$\log A$ , 1/с	$E$ , кДж/моль	$\log A$ , 1/с
60	175	13	223	17	190	15	233	18
70	159	12	206	15	185	14	228	17
80	143	11	205	15	179	14	224	17
90	133	10	210	16	172	13	221	17
Среднее значение	174	14	228	18	178	14	241	19

## Пеллеты из ели

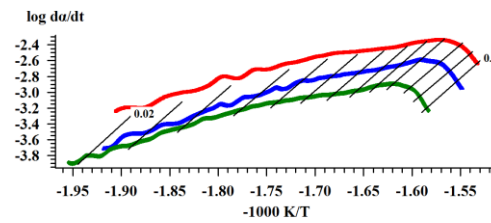
5	232	20	143	11	204	17	108	7
10	222	18	147	11	216	18	120	8
20	228	18	165	12	219	18	136	10
30	199	16	162	12	216	17	146	11
40	200	16	159	11	213	17	151	11
50	189	14	169	12	209	16	155	11
60	176	13	156	11	203	16	154	11
70	165	12	151	11	195	15	156	11
80	155	12	150	11	187	14	153	11
90	158	12	174	13	181	14	155	11
Среднее значение	192	15	158	11	204	16	143	10

Примечание.  $\alpha$  – степень превращения исходного образца;  $E$  – энергия активации.

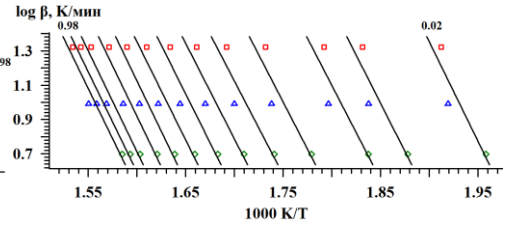
Из данных табл. 3 видно, что наибольшее значение энергии активации имеет древесное топливо из березы 228 кДж/моль. Поэтому можно сделать вывод, что это топливо требует больше энергии для разложения гемицеллюлозы и целлюлозы. Энергии активации для ели и березы близки по значению, что указывает на сходство теплофизических свойств этих биотоплив. Значение энергии активации еловых пеллет значительно меньше, чем у древесного топлива из ели и березы, что свидетельствует о более слабых межмолекулярных связях.

Сравнивая расчеты термической деструкции различных видов биотоплива можно утверждать, что энергия активации углей и биотоплива различна при одинаковых степенях разложения. Например, средняя энергии активации для биотоплива находится в диапазоне 200...250 кДж/моль. Согласно [34], для высокорекреационного пламенного угля этот показатель находится в диапазоне 300...320 кДж/моль. Таким образом, по сравнению с биотопливом для разрушения молекулярных связей в угле требуется больше энергии.

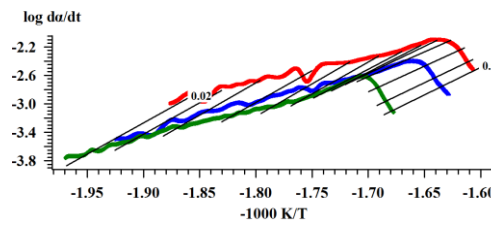
Сосна (аргон)



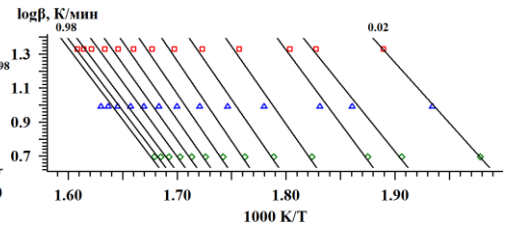
Сосна (аргон)



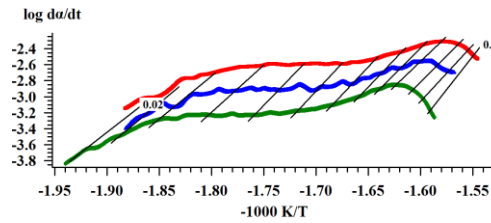
Сосна (воздух)



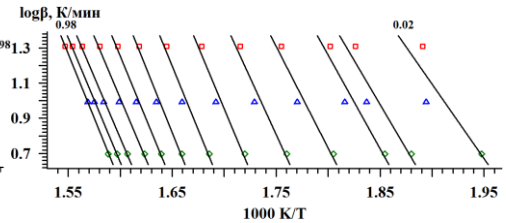
Сосна (воздух)



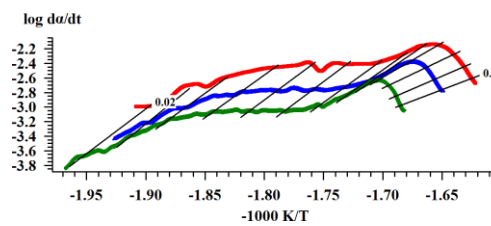
Береза (аргон)



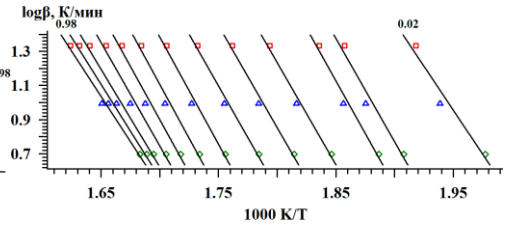
Береза (аргон)



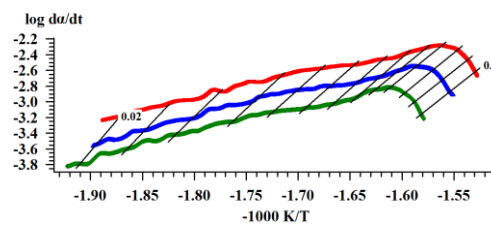
Береза (воздух)



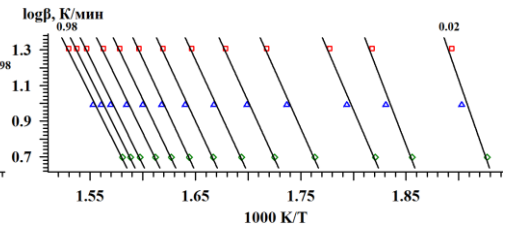
Береза (воздух)



Ель (аргон)



Ель (аргон)



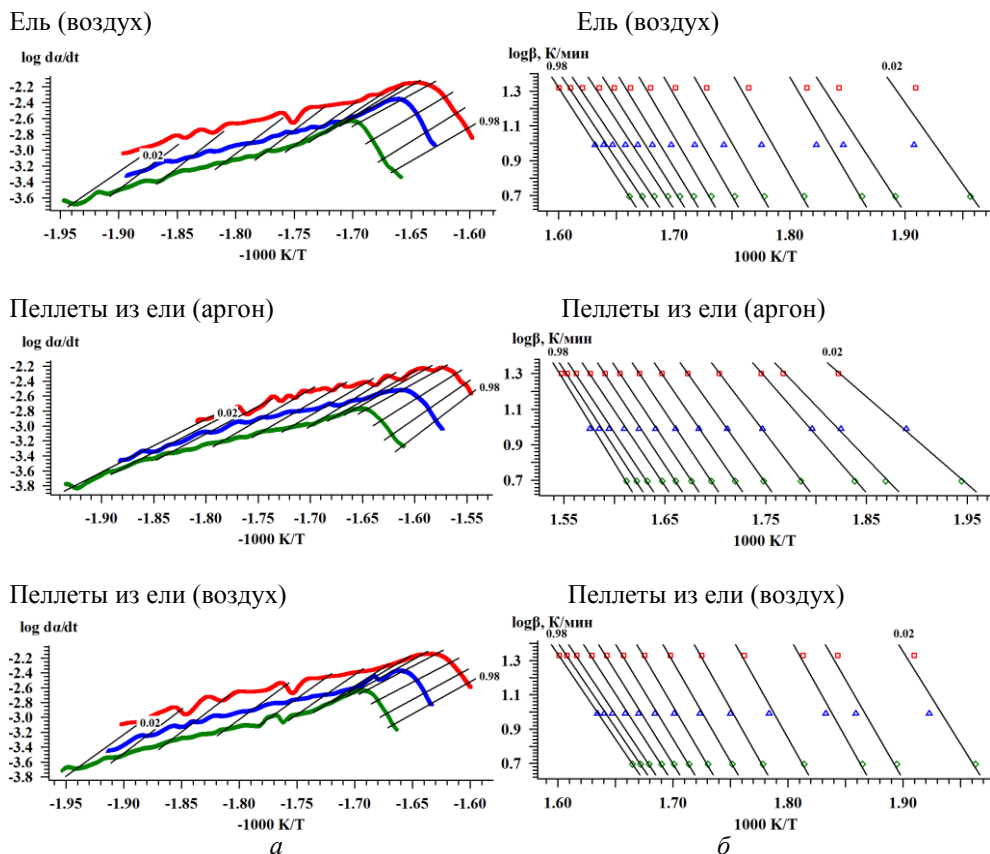


Рис. 4. Результаты кинетического исследования на основе моделей Фридмана (а) и Озава-Флинн–Уолла (б): красный цвет – при скорости нагрева 20 °С/мин; синий – 10 °С/мин; зеленый – 5 °С/мин

Из рис. 4 видно, что на графиках, полученных с использованием модели Фридмана, наклон экспериментальных кривых в начале реакции (при  $0,02 < \alpha < 0,1$ ) меньше, чем наклон линий равной степени разложения для последующих реакций ( $0,2 < \alpha < 0,98$ ). Это указывает на наличие первоначальных реакций 1-, 2- или 3-го порядков и подтверждает интенсивность протекания процесса диффузии.

Интегральные методы ОФУ используют максимум информации из термических кривых и дают зависимость энергии активации от степени разложения. В методическом подходе ОФУ для анализа берется набор точек с одинаковой степенью разложения (отношение заданной площади пика к полной) и на графике Аррениуса получается серия из нескольких прямых, характеризующая своей энергией активации (рис. 4). Недостатком приведенного метода является невозможность описания изотермических (с нулевой скоростью нагревания) процессов, поскольку ось ординат на графике Аррениуса представляет собой логарифм скорости нагрева.

В методическом подходе Фридмана для построения набора прямых с одинаковой степенью разложения используется модифицированный график в координатах логарифм скорости реакции–обратная температура (рис. 4). Каждая группа параллельных прямых соответствует одной стадии с постоянным значением энергии активации.

Таким образом, при использовании разных методов энергия активации и предэкспоненциальный множитель имеют близкие значения. Основываясь на [13, 16, 23, 27], можно сделать вывод о достоверности полученных данных.

#### Заключение

1. Определены температурные диапазоны и скорость изменения массы древесного топлива при протекании процессов испарения влаги и выхода летучих веществ. Эксперименты проведены при разной скорости нагрева испытуемых образцов.

2. Наибольшая энергия активации (228 кДж/моль) определена у древесины березы.

3. Результаты выполненных исследований можно использовать при расчетах процессов и установок, связанных с термической подготовкой, энерготехнологической переработкой или сжиганием различных биотоплив, а также при проведении режимно-наладочных работ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Любов В.К., Любова С.В. Повышение эффективности энергетического использования биотоплив: учеб. пособие. Архангельск: Изд-во САФУ, 2010. 496 с.
2. Режим доступа: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produkty-reshenija/termogravimetricheskii-analiz/tg-449-f3-jupiter.html>. 11.02. 2014).
3. Семенов Ю.П., Хиллинг Б., Парикка М., Штерн Т., Любов В.К. Лесная биоэнергетика. М.: МГУЛ, 2008. 348 с.
4. Синева С.И., Старых Р.В. Влияние экспериментальных факторов на результаты определения температур фазовых превращений методом термического анализа (обобщающая статья). СПб.: Ин-т «Гипроникель», 2009. 7 с.
5. Юрьев Ю.Л. Древесный уголь. Екатеринбург: Изд-во «Сократ», 2007. 184 с.
6. Biello D. The false promise of biofuels // *Sci. Am.* 2011. N 305. P. 58–65.
7. Braga R.M., Melo D.M.A., Aquino F.M. Characterization and comparative study of pyrolysis kinetics of the rice husk and the elephant grass // *J. of thermal analysis and calorimetry.* 2013. N 11.
8. Doyle C.D. Kinetic analysis of thermogravimetric data // *J. Appl. Polym. Sci.* 1962. N 5. P. 285–292.
9. Gonzalez J.F., Encinar J.M., Canito J.L., Sabio E., Chacon M. Pyrolysis of cherry stones: energy use of the different fractions and kinetic study // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2003. N 57. P. 65–190.
10. Guozhan J., Nowakowski D.J., Bridgwater A.V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis // *Thermochim. Acta.* 2010. N 498. P.61–66.
11. Ishi H., Fukui K., Takeno K. Biomass gasification and methanol synthesis system // *Proceeding of ICOPE-03.* 2003.

12. *Lili Li, Gang Wang, Shaoyu Wang, Song Qin*. Thermogravimetric and kinetic analysis of energy crop Jerusalem artichoke using distributed activation energy model // *J. of thermal analysis and calorimetry*. 2013. N 3.
13. *Macedo C.P., Negrao C.A.B., Macedo L.G.M., Zamian J.R., Rocha Filho G.N., Costa C.E.F.* Kinetic study of template removal of Al-MCM-41 synthesized at room temperature // *J. of thermal analysis and calorimetry*. 2013.
14. *Matsumoto K., Takeno K., Ichinose T., Ishii H., Nishimura K.* Development of a 2 ton/day test plant for total operation study of woody biomass gasification and liquid fuel synthesis // *Proceeding of the 15th Euro biomass conference and exhibition*. 2007. P. 1945–1950.
15. *Milne T.A., Agblevor F., Davis M., Deutch S., Johnson D.* A review of the chemical composition of fast-pyrolysis oils from biomass // *Developments in thermochemical biomass conversion*. Vol. 1 / A.V. Bridgwater, D.G.V. Boocock, editor. London: Blackie A&P, 1997. P. 409–424.
16. *Miura K.* A new and simple method to estimate  $f(E)$  and  $k_0(E)$  in the distributed activation energy model from three sets of experimental data // *Energy Fuel*. 1995. N 9. P. 302–307.
17. *Mui E.L.K., Cheung W.H., Lee V.K.C., McKay G.* Kinetic study on bamboo pyrolysis // *Eng. Chem. Res.* 2008. N 47. P. 5710–5722.
18. *Ogi T., Kawamura A., Nakanashi M., Inoue S.* Effects of woody biomass variety on gasification in an entrained gasifier // *Proceedings of IAWPS2005*. 2005. Vol. 2. P. 257–258.
19. *Ogi T., Nakanashi M., Fukuda Y.* Gasification of empty fruit bunch and bagasse using an entrained-flow mode reactor // *J. Jpn. Inst. Energy*. 2011. N 90. P. 886–894.
20. *Ogi T., Nakanashi M.* Gasification of Japanese cedar (*cryptomeria japonica*) bark in an entrained gasifier // *Renew Energy*. 2006. N 1. P. 1050–1054.
21. *Ogi T., Nakanashi M., Inoue S.* Gasification of biomass in a small-scale entrained gasifier: gasification of Japanese cedar and Italian ryegrass // *Proceeding of the 8th Japan-China symposium on coal and C1 chemistry*. 2003. Vol. 1. P. 227–228.
22. *Ogi T., Nakanashi M., Inoue S.* Gasification of woody and herbaceous biomass in a small-scale entrained gasifier: comparison of Japanese cedar and Italian ryegrass // *Science in thermal and chemical biomass conversion*. 2005. Vol. 1. P. 620–630.
23. *Oliveira L.E., Giordani D.S., Paiva E.M.* Kinetic and thermodynamic parameters of volatilization of biodiesel from babassu, palm oil and mineral diesel by thermogravimetric analysis (TG) // *J. Therm. Anal. Calorimetry*. 2013.
24. *Pasa V.M.D., Carazza F., Otani C.* Wood tar pitch: analysis and conceptual model of its structure // *Developments in thermochemical biomass conversion / A.V. Bridgwater, D.G.V. Boocock, editor*. London: Blackie A&P, 1997. Vol. 1. P. 448–461.
25. *Poskrobko S., Krol D.* Thermogravimetric research of dry decomposition // *J. of thermal analysis and calorimetry*. 2012. N 10.
26. *Shen D.K., Gu S., Jin B.S., Fang M.X.* Thermal degradation mechanisms of wood inert and oxidative environments using DAEM methods // *Bioresource Technology*. 2011. N 102. P. 2047–2052.
27. *Souza M.J.B., Araujo A.S., Pedrosa A.M.G., Lima S.H., Fernande V.J.Jr.* Kinetic parameters of surfactant remotion occluded in the pores of the AIMCM-41 nanostructured materials // *Thermochim. Acta*. 2006. N 443. P. 183–188.
28. *Vyazovkin S.* A unified approach to kinetic processing of non-isothermal data // *J. Chem. Kinet.* 1996. N 28. P. 95–101.

29. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Perez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // *Thermochim. Acta*. 2011. N 520. P. 1–19.

30. Vyazovkin S., Wight C.A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data // *Thermochim. Acta*. 1999. P. 53–68; 340–341.

31. Wang G., Li W., Li B.Q., Chen H.K. TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas // *Energy Fuel*. 2008. N 87. P. 552–558.

32. Wehlte S., Meier D., Moltran J., Faix O. The impact of wood preservatives on the flash pyrolysis of biomass // *Developments in thermochemical biomass conversion*. Vol. 1 / A.V. Bridgwater, D.G/B. Boocock. London: Blackie A&P, 1997. P. 206–219.

33. Williams A., Jones J.M., Ma L., Pourkashanian M. Pollutants from the combustion of solid biomass fuels // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2012. N 38. P. 113–137.

34. Zhengqi Li, Chunlong Liu, Zhichao Chen, Juan Qian, Wei Zhao, Qunyi Zhu. Analysis of coals and biomass pyrolysis using the distributed activation energy model // *Bioresource Technology*. 2013.

Поступила 05.11.15

UDC 541.124

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.1.167

### **Thermogravimetric and Kinetic Data Analysis of Wood Biofuels in the North-Western Region of the Russian Federation**

*P.A. Mar'yandyshev, Engineer*

*A.A. Chernov, Postgraduate Student*

*V.K. Lyubov, Doctor of Engineering Sciences, Professor*

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya

Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; e-mail:

p.marjandishev@narfu.ru, chernov.ksandr@gmail.com, vk.lubov@mail.ru

Biofuel is the most ancient type of fuel, but the problem of its efficient energetical use remains relevant throughout the world. The northwest region has the huge reserves of wood, so it is very important to maximize the use of woody biomass in various areas of economic activity. Involvement of biofuels in the fuel and energy balance reduces the negative impact of the energy facilities on the environment and keeps the potential of non-renewable fuels for the future generations. Recently, the studies of the efficiency of wood biofuel usage are of very special interest. The purpose of the paper is to study the thermal decomposition of wood biofuels and to determine kinetic characteristics of the process on the basis of thermogravimetric data. Biofuels were collected in the Arkhangelsk region. The studies were carried out in the inert and oxidizing environments at the temperature range from 20...1300 °C and a heating rate of 5, 10 and 20 °C/min. Kinetic analysis was conducted in the framework of thermal decomposition of holocellulose of biofuels using the thermogravimetric data based on the Friedman and Ozawa-Flynn-Wall models. The experiments allowed us to determine the temperature range and the rate of change in weight of wood biofuel at volatile yield and kinetic parameters characterizing this process. The results of the studies should be used in the calculation of processes and systems of thermal treating, energy-technological fuel reprocessing or multifuel burning.

*Keywords:* wood biomass, thermal analysis, thermogravimetric analysis, synchronous thermal analyzer, thermal effect, kinetics, activation energy, preexponential factor.

## REFERENCES

1. Lyubov V.K., Lyubova S.V. *Povyshenie effektivnosti energeticheskogo ispol'zovaniya biotopliv* [Biofuels Utilization Efficiency Improvement]. Arkhangelsk, 2010. 496 p.
2. *Fascinating Flexibility in Thermal Analysis*. Available at: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produkty-reshenija/termogravimetricheskii-analiz/tg-449-f3-jupiter.html> (accessed 11.02. 2014).
3. Semenov Yu.P., Khillring B., Parikka M., Shtern T., Lyubov V.K. *Lesnaya bioenergetika* [Forest Bioenergy]. Moscow, 2008. 348 p.
4. Sineva S.I., Starykh R.V. *Vliyanie eksperimental'nykh faktorov na rezul'taty opredeleniya temperatur fazovykh prevrashcheniy metodom termicheskogo analiza* [Influence of the Experimental Factors on the Results of the Temperature Definition of Phase Conversion by Thermal Analysis]. Saint Petersburg, 2009. 7 p.
5. Yur'ev Yu.L. *Drevesnyy ugol'* [Charcoal]. Yekaterinburg, 2007. 184 p.
6. Biello D. The False Promise of Biofuels. *Sci. Am.*, 2011, no. 305, pp. 58–65.
7. Braga M.R., Melo M.A.D., Aquino M.F. Characterization and Comparative Study of Pyrolysis Kinetics of the Rice Husk and the Elephant Grass. *J. Therm. Anal. Calorimetry*, 2013, no. 11.
8. Doyle C.D. Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1961, vol. 5, pp. 285–292.
9. Gonzalez J.F., Encinar J.M., Canito J.L., Sabio E., Chacon M. Pyrolysis of Cherry Stones: Energy Use of the Different Fractions and Kinetic Study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2003, vol. 57, pp. 165–190.
10. Guozhan J., Nowakowski D.J., Bridgwater A.V. A Systematic Study of the Kinetics of Lignin Pyrolysis. *Thermochim. Acta*, 2010, vol. 498, pp. 61–66.
11. Ishi H., Fukui K., Takeno K. Biomass Gasification and Methanol Synthesis System. *Proc. of ICOPE-03*, 2003.
12. Lili Li, Gang Wang, Shaoyu Wang, Song Qin. Thermogravimetric and Kinetic Analysis of Energy Crop Jerusalem Artichoke Using Distributed Activation Energy Model. *J. Therm. Anal. Calorimetry*, 2013, no. 3.
13. Macedo C.P., Negrao C.A.B., Macedo L.G.M., Zamian J.R., Rocha Filho G.N., Costa C.E.F. Kinetic Study of Template Removal of Al-MCM-41 Synthesized at Room Temperature. *J. Therm. Anal. Calorimetry*, 2013. doi: 10.1007/s10973-013-3267-0.
14. Matsumoto K., Takeno K., Ichinose T., Ishii H., Nishimura K. Development of a 2 Ton/Day Test Plant for Total Operation Study of Woody Biomass Gasification and Liquid Fuel Synthesis. *Proc. of the 15th Euro Biomass Conference and Exhibition*, 2007, pp. 1945–1950.
15. Milne T.A., Agblevor F., Davis M., Deutch S., Johnson D. A Review of the Chemical Composition of Fast-Pyrolysis Oils from Biomass. *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Ed. by Bridgwater A.V., Boocock D.G.B. London, 1997, vol. 1, pp. 409–424.
16. Miura K. A New and Simple Method to Estimate F(E) and K0 (E) in the Distributed Activation Energy Model from Three Sets of Experimental Data. *Energy Fuel*, 1995, vol. 9, pp. 302–307.
17. Mui E.L.K., Cheung W.H., Lee V.K.C., McKay G. Kinetic Study on Bamboo Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, vol. 47, pp. 5710–5722.
18. Ogi T., Kawamura A., Nakanashi M., Inoue S. Effects of Woody Biomass Variety on Gasification in an Entrained Gasifier. *Proc. of IAWPS2005*, 2005, vol. 2, pp. 257–258.

19. Ogi T., Nakanashi M., Fukuda Y. Gasification of Empty Fruit Bunch and Bagasse Using an Entrained-Flow Mode Reactor. *J. Jpn. Inst. Energy*, 2011, vol. 90, pp. 886–894.
20. Ogi T., Nakanashi M. Gasification of Japanese Cedar (*Cryptomeria Japonica*) Bark in an Entrained Gasifier. *Renew Energy*, 2006, vol. 1, pp. 1050–1054.
21. Ogi T., Nakanashi M., Inoue S. Gasification of Biomass in a Small-Scale Entrained Gasifier: Gasification of Japanese Cedar and Italian Ryegrass. *Proc. of the 8th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry*, 2003, vol. 1, pp. 227–228.
22. Ogi T., Nakanashi M., Inoue S. Gasification of Woody and Herbaceous Biomass in a Small-Scale Entrained Gasifier: Comparison of Japanese Cedar and Italian Ryegrass. *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, 2005, vol. 1, pp. 620–630.
23. Oliveira L.E., Giordani D.S., Paiva E.M. Kinetic and Thermodynamic Parameters of Volatilization of Biodiesel From Babassu, Palm Oil and Mineral Diesel by Thermogravimetric Analysis (TG). *J. Therm. Anal. Calorimetry*, 2013. doi 10.1007/s10973-011-2163-8.
24. Pasa V.M.D., Carazza F., Otani C. Wood Tar Pitch: Analysis and Conceptual Model of Its Structure. *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Ed. by Bridgwater A.V., Boocock D.G.B. London, 1997, vol. 1, pp. 448–461.
25. Poskrobko S., Krol D. Thermogravimetric Research of Dry Decomposition. *J. Therm. Anal. Calorimetry*, 2012, no. 10.
26. Shen D.K., Gu S., Jin B.S., Fang M.X. Thermal Degradation Mechanisms of Wood Inert and Oxidative Environments Using DAEM Methods. *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, pp. 2047–2052.
27. Souza M.J.B., Araujo A.S., Pedrosa A.M.G., Lima S.H., Fernande V.J. Kinetic Parameters of Surfactant Remotion Occluded in the Pores of the AIMCM-41 Nanostructured Materials. *Thermochim. Acta*, 2006, vol. 443, pp. 183–188.
28. Vyazovkin S. A Unified Approach to Kinetic Processing of Non-Isothermal Data. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1996, vol. 28, pp. 95–101.
29. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Perez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Performing Kinetic Computations on Thermal Analysis Data. *Thermochim. Acta*, 2011, vol. 520, pp. 1–19.
30. Vyazovkin S., Wight C.A. Model-Free and Model-Fitting Approaches to Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Data. *Thermochim. Acta*, 1999, vol. 340–341, pp. 53–68.
31. Wang G., Li W., Li B.Q., Chen H.K. TG Study on Pyrolysis of Biomass and Its Three Components Under Syngas. *Fuel*, 2008, vol. 87, pp. 552–558.
32. Wehlte S., Meier D., Moltran J., Faix O. The Impact of Wood Preservatives on the Flash Pyrolysis of Biomass. *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Ed. by Bridgwater A.V., Boocock D.G.B. London, 1997, vol. 1, pp. 206–219.
33. Williams A., Jones J.M., Ma L., Pourkashanian M. Pollutants from the Combustion of Solid Biomass Fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, vol. 38, pp. 113–137.
34. Zhengqi L., Chunlong L., Zhichao Ch., Juan Q., Wei Zh., Qunyi Zh. Analysis of Coals and Biomass Pyrolysis Using the Distributed Activation Energy Model. *Bioresource Technology*, 2013.

Received on November 05, 2015