

Дослідження кінетики виходу летких з бурякового жому на основі термогравіметричного аналізу

М.М. Мирошник, асистент кафедри теплоенергетики та холодильної техніки, Національний університет харчових технологій

Я.І. Засядько, кандидат технічних наук, професор кафедри теплоенергетики та холодильної техніки, Національний університет харчових технологій

П.Я. Засядько, магістр, Національний технічний університет КПІ

Досліджувався процес виходу летких з бурякового жому на основі термогравіметричного аналізу (ТГА). Побудована математична модель, яка описує кінетику виходу летких при нагріванні зразка із постійною швидкістю. Приведені розрахункові значення передекспоненціального множника та енергії активації для виходу летких з жому.

Ключові слова: біомаса, термогравіметричний аналіз (ТГА), енергія активації, передекспоненціальний множник.

Исследовался процесс выхода летучих из свекловичного жома на основе термогравиметрического анализа (ТГА). Построена математическая модель, которая описывает кинетику выхода летучих при нагревании образца с постоянной скоростью. Приведены расчетные значения предэкспоненциального множителя и энергии активации для выхода летучих из жома.

Ключевые слова: биомасса, термогравиметрический анализ (ТГА), энергия активации, предэкспоненциальный множитель.

The process of volatiles yield from beet sugar pulp has been studied using thermo-gravimetric analysis (TGA). A mathematical model which describes the kinetics of devolatilization at linear heating rate is developed. The values of pre-exponential factor and activation energy were determined and may be used for modelling devolatilization from a beet sugar pulp.

Keywords: biomass, thermo-gravimetric analysis (TGA), activation energy, pre-exponential factor.

Відходи сільського господарства та деревообробної промисловості складають найбільшу групу щорічно поновлюваної біомаси. Помітне зменшення запасів деревини та погіршення екологічної ситуації обумовлюють необхідність раціонального використання відходів виробництва рослинного походження в повному об'ємі. Доречним є збільшення використання відходів цукрової промисловості. Серед переробних галузей агропромислового комплексу найбільш ресурсомісткою є саме цукрова промисловість, в якій об'єм сировини і допоміжних матеріалів, які використовуються у виробництві, в декілька разів перевищує вихід готової продукції. Жом є найоб'ємнішим відходом цукрового виробництва. В свіжому жомі знаходиться 93% води і 6-7% сухих речовин. Свіжий жом для навколишнього середовища безпечний. Однак при зберіганні в природних умовах більше трьох діб він скисає. При цьому виділяється неприємний запах, утворюється жомова вода, яка легко загниває і утворює отруйний сапонін. У процесі бродіння залишків жому в атмосферу попадає оцтова та масляна кислоти, а також метан CH₄, GWP якого 21.

Відомо, що біомаса переважно складається

з геміцелюлози, целюлози та лігніну. Хімічний склад жому, деревини та деяких інших сільськогосподарських відходів наведений в **табл. 1** [15]. Через складний механізму термічної реакцій, дослідження біомаси було зосереджено на процесі розкладання головних її складових, а саме целюлозі, лігніну та геміцелюлози.

Біомаса має істотні відмінності від традиційних видів палива і в основному, складається з відмерлих кліток, позбавленої протоплазми і ядра [16]. Стінки кліток містять целюлозу, геміцелюлозу, лігнін з деяким включенням смол, воску, жирів та інших речовин. Структура целюлози та геміцелюлози досить добре вивчена. Цими речовинами є полімерні вуглеводи із загальною емпіричною формулою (C₆H₁₀O₅)_n, іноді геміцелюлози мають формулу (C₅H₈O₄)_n [20]. Структура лігніну вивчена менш повно, проте відомо, що ядро його складної молекули включає бензоліві кільця. Елементний склад лігніну коливається в широких межах: вуглець 62-69%, водень 4,5-6,6%, решту частини складає в основному кисень [20]. Склад палива – одна з технічних характеристик, яка є визначальною для аналізу більшості процесів, що відбуваються з паливом в енергетичних установ-

Хімічний склад сільськогосподарських відходів та деревини

Найменування	Вміст %			
	целюлози	геміцелюлози	лігніну	пектину
Буряковий жом	25	15	—	50
Тверда деревина	40—55	24—40	18—25	—
М'яка деревина	45—50	25—35	25—35	—
Кукурудзяний початок	45	35	15	—
Трава	25—40	35—50	10—30	—
Пшенична солома	30	50	15	—
Листя	15—20	80—85	—	—

каж Теплове розкладання целюлози, геміцелюлози та лігніну ретельно описано в літературі [6,16-20], але дані кінетичних досліджень значно відрізняються. Так, наприклад, енергія активації для чистої целюлози лежить в межах від 100 до 250 кДж/моль [20]. Ці розбіжності викликані перш за все тим, що використовувалися різні кінетичні моделі та припущення щодо порядку. В роботі [16] наводиться така послідовність розкладання складових біомаси: геміцелюлоза - целюлоза - лігнін. В роботі [17] запропоновані межі розкладання 220-300 °С, 300-340 °С і >340 °С для геміцелюлози, целюлози та лігніну відповідно.

Для технічного удосконалення та проектування енергетичного обладнання необхідно враховувати специфічні для кожного виду палива кінетичні механізми значної кількості недостатньо досліджених явищ термохімічного перетворення органічної та мінеральної частини палива. Одним з ефективних способів дослідження термічних перетворень біомаси при невеликих швидкостях нагріву та в ізотермічних умовах є термогравіметричний аналіз (ТГА).

Кінетика виходу летких з жому була досліджена за допомогою дериватографа Q-1500. Зразки жому нагрівалися з постійною швидкістю 20 °С/хв. в окислювальній атмосфері (повітря) від кімнатної температури по 900 °С. Маса наважки – 50 мг, розмір частинок – поліфракція.

Фундаментальне кінетичне рівняння, яке застосуємо для опису виходу летких, 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 для процесу виходу летких; m_∞ – маса зразка після закінчення процесу виходу летких.

Константу швидкості реакції наводиться 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].

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

$$T = \beta_\tau + T_0, \quad (4)$$

де β – темп нагріву.

Комбінуючи (3) та (4), отримаємо:

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

Поширеним при обробці ТГА даних є припущення щодо першого порядку реакції. 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	$(1 - \alpha)^3$	$1/(1 - \alpha)^2$

Логарифмуючи (3) у рамках припущення щодо першого порядку реакції, отримаємо:

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

Рівняння (3) складає методологічну основу диференційного підходу до визначення кінетичних констант на основі ТГ-досліджень.

Відповідно з інтегральним підходом [1–5, 7–14], рівняння (3) інтегрують:

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

Якщо вираз із правого боку представити у ви-

гляді апроксимуючого асимптотичного ряду і проінтегрувати, отримаємо:

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - 2\frac{RT}{E}\right) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (8)$$

Цей метод (методу Коутса-Редферна) у залежності від прийнятої моделі реакції трансформується відповідним чином:

$$\ln(1-\alpha) = \frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - 2\frac{RT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (9)$$

Для реакції першого порядку графічне представлення даних виглядатиме як:

$$\ln\left[-\ln(1-\alpha)\beta / T^2 \left(1 - 2\frac{RT}{E}\right)\right] = \left(-\frac{E}{R} \frac{1}{T}\right) + \ln \frac{AR}{E} \quad (10)$$

Побудувавши графік

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

можна визначити передекспоненціальний множник (A) та енергію активації (E), які являтимуть собою пряму з кутом нахилу $\left(-\frac{E}{R}\right)$ та доданком $\ln \frac{AR}{E}$.

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).

На **рис. 1.** наведені TG і DTG криві жому. Вихід летких із зразків починається при температурі вищій за 180 °C і завершується до 400 °C. Великі і

гострі піки на DTG кривій вказують на те, що біомаса має високий вміст летких. При виході летких з жому на кривих DTG спостерігаються два піки.

Перший гострий пік спостерігається при температурі близько 290 °C і відповідає температурі розкладання геміцелюлози. Другий гострий пік на DTG кривій спостерігається при температурі 351 °C, що відповідає температурі розкладання целюлози, яка входить в склад бурякового жому.

На **рис. 2** представлені криві DTG для целюлози, геміцелюлози, лігніну [18] і жому. Крива DTG геміцелюлози має два різні піки при температурі 220 °C і 280 °C, тоді як крива DTG для целюлози має гострий пік при температурі 340 °C. З іншого боку, крива DTG для лігніну дуже широка і має маленький пік при температурі 310 °C.

Ці результати свідчать, що перший пік кривої DTG для зразків жому відповідає розкладанню геміцелюлози у жомі, а другий пік кривої DTG - розкладанню целюлози у зразках.

Використовуючи інтегральний метод та дані ТГА були підраховані кінетичні параметри виходу летких з жому (**рис.3**).

Розрахункові значення кінетичних констант енергії активації та передекспоненціального множника для виходу летких із бурякового жому склали 61,44 кДж/моль та 1095,42 с⁻¹ відповідно.

Підставивши отримані значення кінетичних констант А та Е в рівняння (5) отримаємо:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot (1-\alpha) = 5477 \exp\left(\frac{-7390,1}{T}\right) \cdot (1-\alpha)$$

На **рис. 4** наведено порівняння експеримен-

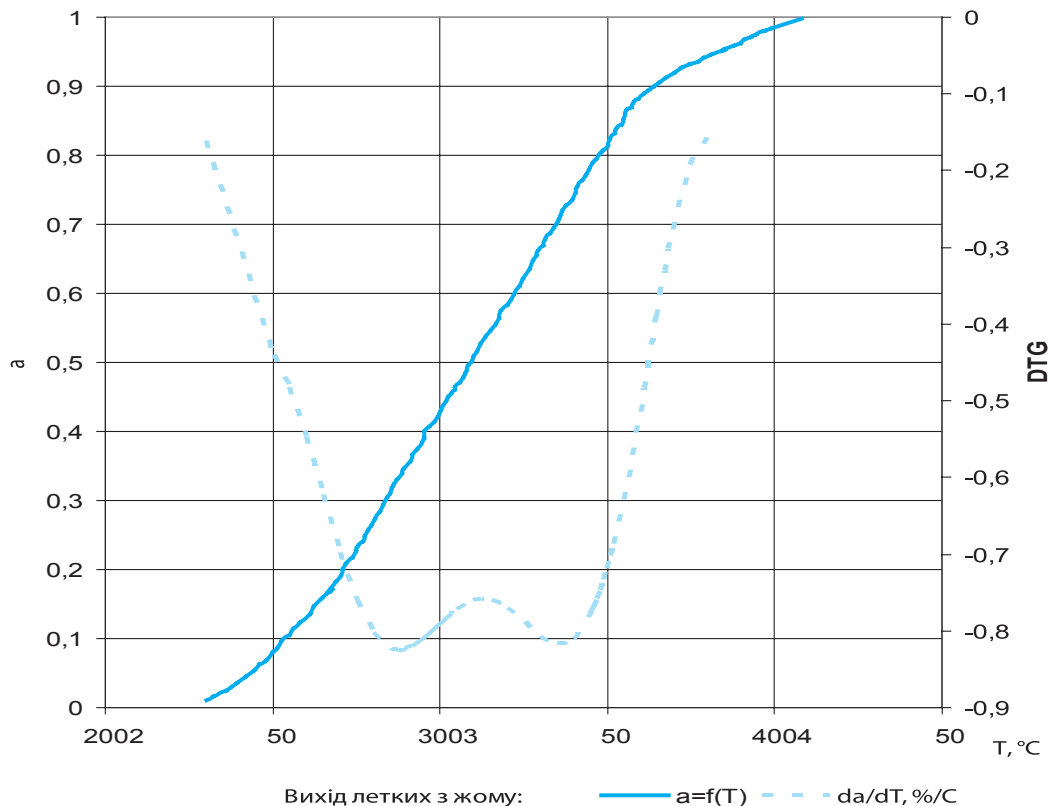


Рис. 1. Криві TG і DTG жому

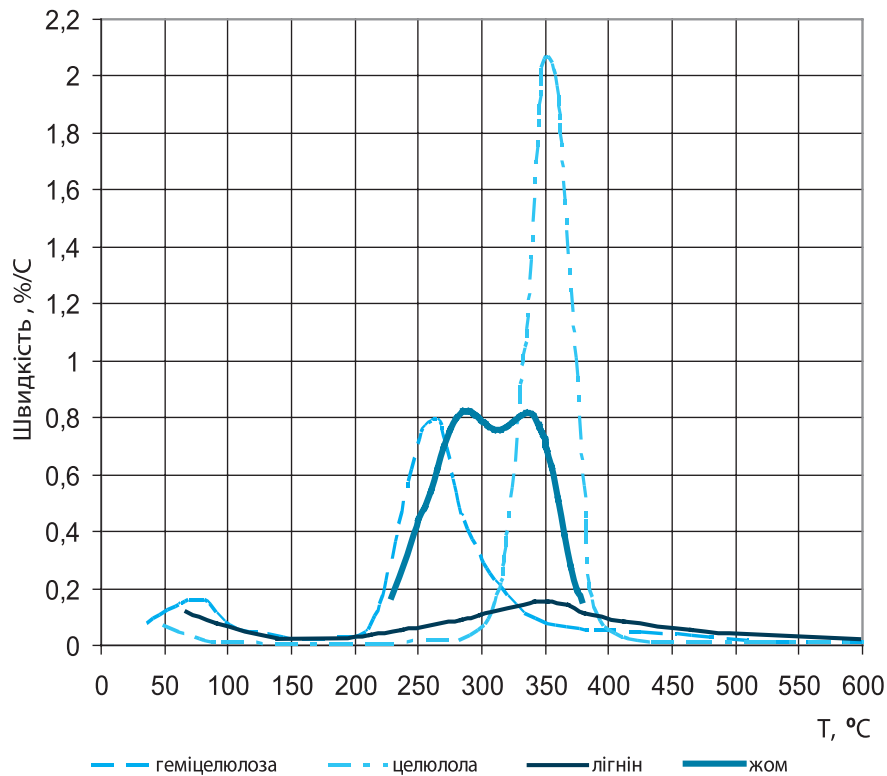


Рис. 2. Криві DTG для целюлози, геміцелюлози, лігніну і жому

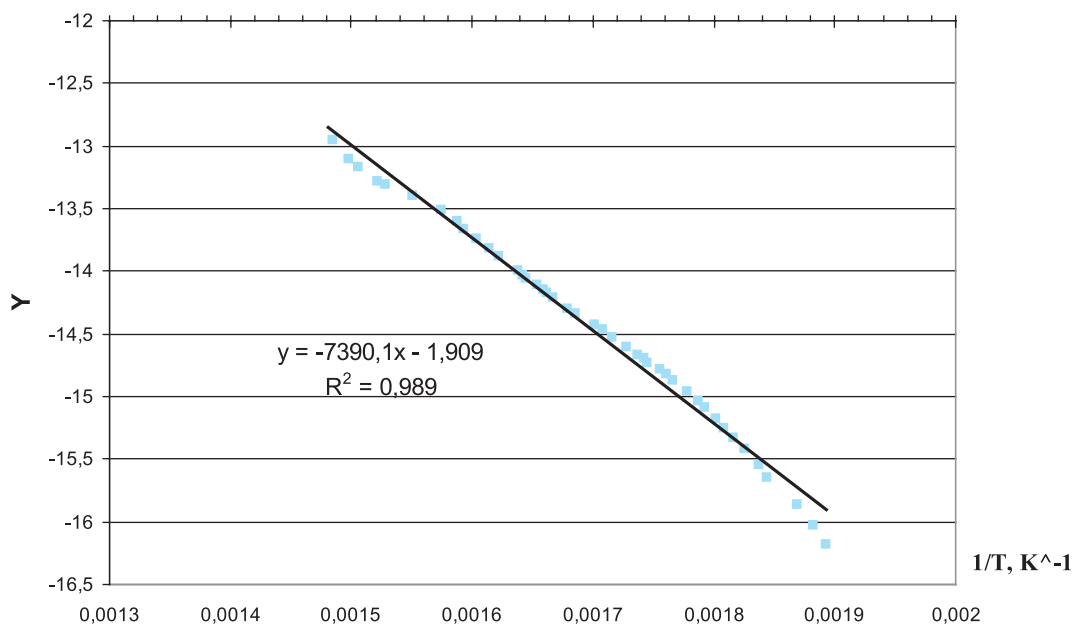


Рис. 3. Графік $Y = \ln \left[-\ln(1-\alpha)\beta / T^2 \left(1 - 2 \frac{RT}{E} \right) \right] = f(1/T)$

тальних даних (точки) з результатами вирішення диференціального рівняння виду (5) з кінетичними константами А та Е, знайденими за описаними вище методиками, за допомогою програми MATHCAD.

Висновки

Знайдено значення енергії активації та передекспоненціального множника у рівнянні Арреніуса у застосуванні до процесу виходу летких з бурякового жому, визначених на основі ТГА досліджень. Кінетичні параметри можуть у подальшому використовуватися для опису процесу виходу летких та при 3D-моделюванні процесів спалювання біомаси.

Вихід летких жому починається при температурі вищій за 180 °С і завершується до 400 °С. На кривій DTG жому спостерігались два піки. Перший гострий пік спостерігається при температурі близько 290 °С і відповідає температурі розкладання геміцелюлози, а другий - при температурі 351 °С, що відповідає температурі розкладання целюлози, яка входить в склад бурякового жому.

Список використаних джерел:

1. Gao-jiin u, Shu-bin Wu, Rui Lou. Kinetic study of the thermal decomposition of hemicellulose isolated from corn stalk // BioResources. – 2010. –

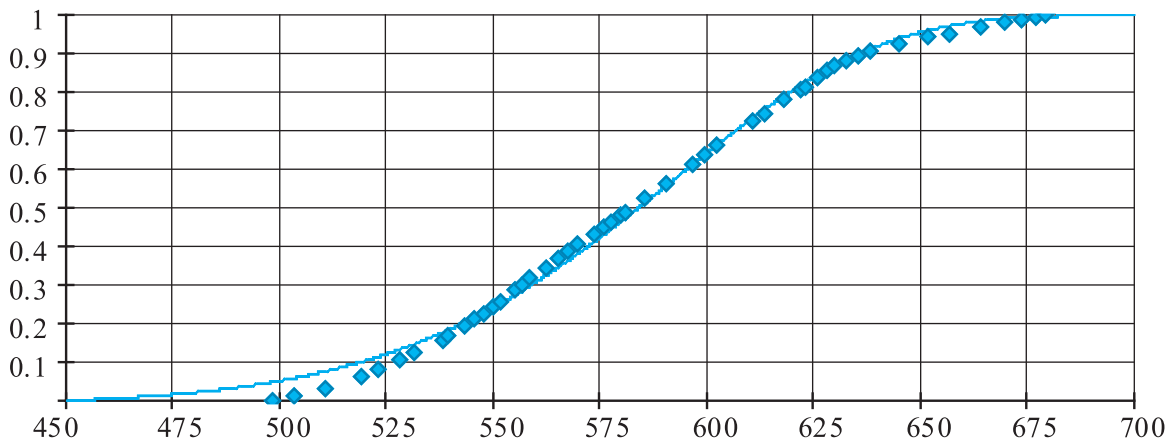


Рис. 4. Співставлення $\alpha=f(T)$ для виходу летких з бурякового жому, отриманих дослідним та розрахунковим шляхом

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 FAN, 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. A. Frassoldati, G. Migliavacca, T. Crippa, F. Velata, T. Faravelli, and E. Ranzi. Detailed kinetic modeling of thermal degradation of biomasses. Technical report, 2006.

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. – № 93. – P. 90–98.

9. K.S. Ro, K.B. Cantrell, P.G. Hunt, T.F. Ducey, M.B. Vanotti, 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. Comparative Thermogravimetry/mass spectrometry study of woody residuals and herbaceous biomass crop using PGA techniques.// ETSEIB, E-08028, Barcelona, Spain.

15. Сенько О. В., Спиричева О. В. Конверсия в этанол или молочную кислоту гидролизатов целлюлозосодержащих отходов сельского хозяйства и промышленности под действием иммобилизованных клеток мицелиальных грибов // *Вестник РАН*

16. Demirbas, A. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals // *Energy Conversion and Management* – 2001.- Vol.42 – No.11–P 1357-1378

17. Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D.H. & Zheng, C. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. // *Fuel* – 2007– Vol.86– P 1781-1788

18. M.G. Grønli, G. V'arhegyi, and C. Di Blassi. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41:4201 – 4208, 2002.

19. C.A. Koufopoulos, G. Maschio, and A. Lucchesi. Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components// *The Canadian journal of chemical engineering*– 1989.- Vol.84–P 67-75

20. R.S. Miller and J. Bellan. A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics. // *Combustion Science and Technology* – 1997. – Vol. 137. – P 97–126.

Рецензент: С.М. Василенко,
д.т.н., проф.