

УДК 541.124: 66.092-977

## ПРИМЕНЕНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

© 2025 г. С. Г. Заварухин<sup>a, b, \*</sup>, А. К. Коркина<sup>b</sup>, В. А. Яковлев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>ФГБУН Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>b</sup>ФГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет,  
просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

\*e-mail: zsg@catalysis.ru

Поступила в редакцию 3.10.2024 г.

После доработки 19.12.2024 г.

Принята к публикации 17.01.2025 г.

Экспериментальные данные по пиролизу рисовой шелухи, полученные термогравиметрическим методом в неизотермическом режиме, обработаны на основе трехкомпонентной кинетической модели. Согласно модели, биомасса представляется суммой трех компонент — гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Пиролиз каждого компонента протекает по независимой необратимой реакции первого порядка. Для определения параметров модели использовали методику обработки экспериментальных данных, основанную на различии температурных диапазонов пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина, улучшенную в настоящей работе. Энергии активации пиролиза компонент рисовой шелухи составили: для лигнина — 21.3 кДж/моль, целлюлозы — 110 кДж/моль, и гемицеллюлозы — 38 кДж/моль. Расхождение между экспериментальными и расчетными данными по массе образца было менее 1%. Для сравнения экспериментальные данные были обработаны по однокомпонентной модели Гинстлинга–Броунштейна с использованием метода Коатса–Редферна.

**Ключевые слова:** неизотермический пиролиз, рисовая шелуха, трехкомпонентная кинетическая модель, методика обработки экспериментальных данных

DOI: 10.31857/S0453881125010049, EDN: EJC PAS

### ВВЕДЕНИЕ

Рис является второй культурой по возделываемости после пшеницы. При переработке риса образуются отходы — рисовая шелуха, которая составляет около 26% от массы перерабатываемого сырья.

В мировом масштабе объем рисовых отходов достигает нескольких сотен миллионов тонн в год [1]. Один из способов утилизации рисовой шелухи — пиролиз [2]. Продукты пиролиза рисовой шелухи — неконденсируемые газы, пиролизная жидкость (бионефть) и углистый остаток (карбонизат). Неконденсируемые газы могут применяться в качестве газообразного топлива, бионефть — как сырье для производства моторных топлив и различных химических соединений, карбонизат — как углеродный материал или сырье для получения диоксида кремния. Согласно [3], карбонизат из рисовой шелухи Вьетнама содержит до 25% кремния.

Для расчета пиролизных установок требуется знание кинетики процесса пиролиза. Из-за сложности этого процесса детальное кинетическое описание пиролиза на данный момент невозможно, поэтому используют различные

**Сокращения и обозначения:**  $m$  — масса образца;  $t$  — время, мин;  $q$  — скорость нагрева, К/мин;  $T$  — температура, К;  $T_0$  — начальная температура в эксперименте, К;  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;  $r$  — углистый остаток при полном пиролизе образца;  $k$  — константа скорости реакции, мин<sup>-1</sup>;  $A$  — предэкспоненциальный множитель, мин<sup>-1</sup>;  $E$  — энергия активации, Дж/моль;  $x$  — конверсия изменяемой массы образца;  $f(x)$  и  $g(x)$  — функции, связанные с механизмом реакции;  $i$  — номер компонента; для  $i$ -го компонента:  $m_i$  — масса;  $T_{ik}$  — температура окончания пиролиза, К;  $k_i$  — константа скорости реакции, мин<sup>-1</sup>;  $A_i$  — предэкспоненциальный множитель, мин<sup>-1</sup>;  $E_i$  — энергия активации, Дж/моль;  $r_i$  — углистый остаток при полном пиролизе;  $g_i$  — изменяемая масса;  $g_{i0}$  — изменяемая масса в начальный момент времени;  $s_i$  — вспомогательная величина.

полуэмпирические модели. Обзор кинетических моделей приводится в [4–6].

Одной из моделей, успешно служащей для описания пиролиза в неизотермическом режиме, является трехкомпонентная модель, учитывающая состав пиролизуемого материала. Эту модель применяли при обработке данных пиролиза различных видов биомассы и отходов [7–14], в том числе и рисовой шелухи [15–17]. Согласно модели, образец состоит из трех компонент — гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Каждый компонент разлагается по независимой необратимой реакции первого порядка с образованием твердого остатка и газообразного продукта.

Трехкомпонентная кинетическая модель включает в себя девять кинетических констант, которые определяют методом наименьших квадратов из сравнения расчетных и экспериментальных данных. Наличие большого количества кинетических констант требует использования специальных математических программ. В работе [14] предложена поэтапная методика обработки экспериментальных данных, основанная на различии температурных диапазонов пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Выделяя и обрабатывая соответствующие фрагменты термогравиметрических данных, последовательно определяли кинетические параметры сначала лигнина, потом целлюлозы и затем гемицеллюлозы.

В настоящей работе данная методика улучшена в сторону упрощения и применена для обработки экспериментальных данных неизотермического пиролиза рисовой шелухи, полученных термогравиметрическим методом в инертной атмосфере. При определении кинетических констант решение дифференциальных уравнений методом Рунге—Кутты заменено на вычисление определенных интегралов, через которые представлено решение уравнений, что также позволило отказаться от интерполяции.

Для сравнения экспериментальные данные были обработаны, как в работе [18], на основе однокомпонентной модели Гинстлинга—Броунштейна с использованием метода Коатса—Редферна.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рисовая шелуха была размолота на мельнице, и в опытах использовали фракцию размером меньше 250 мкм. Перед экспериментом образец высушивали при температуре 105°C в течение 4 ч.

Пиролиз проводили в кварцевом реакторе в атмосфере аргона. Расход аргона составлял 20 л/ч. Реактор был оснащен весами Мак-Бена, что позволяло измерять массу образца в зависимости от времени. Внутри реактора размещалась кварцевая корзинка, подвешенная с помощью нити к калиброванной кварцевой пружине. Коэффициент растяжения пружины равнялся 0.146 мм/мг. Растяжение пружины фиксировали с помощью катетометра с точностью 0.03 мм. Точность измерения массы образца составляла 0.2 мг.

Навеску образца массой 50 мг в начале эксперимента выдерживали в течение 15 мин в токе аргона при комнатной температуре и затем включали нагрев. Пиролиз проводили в динамическом режиме по температуре со следующими параметрами: начальная температура — 28°C, скорость нагрева — 5°C/мин, конечная температура — 700°C. В процессе эксперимента снимали зависимости массы образца и температуры от времени с интервалом 2 мин. По полученным данным строили кривую потери массы образца от температуры.

## ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Согласно модели, биомасса состоит из трех компонент — гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина (предполагается, что высушенный образец не содержит влаги). Пиролиз каждого компонента протекает по независимой необратимой реакции первого порядка.

Масса пиролизуемого образца  $m$  является суммой масс гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина:

$$m = \sum_{i=1}^3 m_i, \quad (1)$$

где  $i$  — номер компонента (1 — гемицеллюлоза, 2 — целлюлоза, 3 — лигнин),  $m_i$  — масса  $i$ -го компонента.

Изменения массы гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина со временем описываются уравнениями:

$$\frac{dm_i}{dt} = -k_i (m_i - r_i), \quad (2)$$

где  $t$  — время,  $k_i$  — константа скорости реакции пиролиза  $i$ -ого компонента,  $r_i$  — масса  $i$ -го компонента после полного пиролиза образца. Предполагается, что величины  $r_i$  являются константами и не зависят от температуры.

Константы скорости каждой реакции представляются в аррениусовской форме

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (3)$$

где  $A_i$  и  $E_i$  — предэкспоненциальный множитель и энергия активации  $i$ -ой реакции,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура.

Для удобства описания процесса пиролиза и обработки экспериментальных данных вводятся дополнительные величины:  $r$  — углистый остаток после полного пиролиза образца и  $g_i$  — изменяемая масса  $i$ -го компонента, для которых выполняются следующие соотношения:

$$r = \sum_{i=1}^3 r_i, \\ g_i = m_i - r_i.$$

С использованием введенных выше величин выражение (1) и уравнения (2) записываются в виде:

$$m = r + \sum_{i=1}^3 g_i, \quad (4)$$

$$\frac{dg_i}{dt} = -k_i g_i. \quad (5)$$

Зависимость температуры от времени имеет вид:

$$T = T_0 + qt, \quad (6)$$

где  $T_0$  — температура начала нагрева,  $q$  — скорость нагрева. При переходе от независимой переменной  $t$  к переменной  $T$  уравнения (5) с учетом (3) принимают вид:

$$\frac{dg_i}{dT} = -\frac{A_i}{q} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) g_i. \quad (7)$$

Для уравнений (7) ставятся граничные условия при  $T = T_0$ :

$$g_i(T_0) = g_{i0}, \quad (8)$$

где  $g_{i0}$  — изменяемая масса  $i$ -го компонента в начальный момент.

Решения уравнений (7) с граничными условиями (8) записываются в виде интегралов, которые при расчетах вычисляли численно с использованием программы Mathcad:

$$g_i(T) = g_{i0} \exp\left(-\frac{A_i}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) dT\right). \quad (9)$$

Если принять, что начальная масса образца равна единице, то из (4) следует связь между параметрами  $r$  и  $g_{i0}$ :

$$r + \sum_{i=1}^3 g_{i0} = 1. \quad (10)$$

Таким образом, с учетом (10) трехкомпонентная кинетическая модель характеризуется девятью параметрами —  $g_{i0}$ ,  $A_i$  и  $E_i$ .

## МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ

Методика обработки экспериментальных данных с целью определения параметров модели предложена в [14]. Методика основана на различии температурных диапазонов пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Обозначим  $T_{ik}$  температуру практически полного пиролиза  $i$ -го компонента. Согласно результатам обработки экспериментальных данных по пиролизу биомассы сорго [14] при скорости нагрева 3 К/мин, температура окончания пиролиза для гемицеллюлозы составила 547 К, для целлюлозы — 674 К. Для лигнина этот показатель был выше конечной температуры эксперимента. Величины  $T_{ik}$  зависят от скорости нагрева и растут при ее увеличении. Для каждого эксперимента величины  $T_{ik}$  подбираются на основании анализа экспериментальных данных.

Алгоритм обработки экспериментальных данных состоит в следующем.

При температуре выше  $T_{2к}$  (температура окончания пиролиза целлюлозы) изменение массы образца происходит только за счет лигнина, т.к. массы пиролизированных гемицеллюлозы и целлюлозы уже не меняются ( $g_1 = g_2 = 0$ ). Согласно (4) и (9),

$$m = r + g_3 = r + g_{30} \exp\left(-\frac{A_3}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) dT\right). \quad (11)$$

Исключить параметр  $g_{30}$  из (11) и уменьшить число параметров с четырех до трех можно, приняв что расчетная зависимость приходит через экспериментальную точку при  $T = T_{2к}$ .

Обозначим  $m(T_{2к})$  — экспериментальное значение массы образца при  $T = T_{2к}$ . Тогда зависимость (11) можно представить в виде

$$m = r + (m(T_{2к}) - r) \exp\left(-\frac{A_3}{q} \int_{T_{2к}}^T \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) dT\right). \quad (12)$$

Параметры  $r$ ,  $A_3$ ,  $E_3$  определяются методом наименьших квадратов из сравнения экспериментальных данных массы образца при  $T > T_{2к}$  с расчетными значениями по зависимости (12). Минимизацию целевой функции можно выполнить с помощью функции Minimize программы Mathcad.

По формуле (12) можно рассчитать величину  $r + g_3$  при  $T < T_{2к}$ . При  $T = T_0$  она равна  $r + g_{30}$ , что позволяет вычислить  $g_{30}$ .

Если из экспериментальных данных зависимости массы образца от температуры вычесть расчетную величину  $r + g_3$ , то получим “экспериментальные данные”  $s_3$ , которые, согласно (4), описываются величиной  $s_3 = g_1 + g_2$ .

При температуре выше  $T_{1к}$  (конец пиролиза гемицеллюлозы) величина  $s_3$  совпадает с  $g_2$  и описывается следующей зависимостью:

$$s_3 = g_{20} \exp\left(-\frac{A_2}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) dT\right). \quad (13)$$

Аналогично можно исключить параметр  $g_{20}$  из (13) и уменьшить число параметров с трех до двух, принимая, что расчетная зависимость приходит через экспериментальную точку при  $T = T_{1к}$ . В этом случае зависимость (13) примет вид

$$s_3 = s_3(T_{1к}) \exp\left(-\frac{A_2}{q} \int_{T_{1к}}^T \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) dT\right), \quad (14)$$

где  $s_3(T_{1к})$  — экспериментальное значение величины  $s_3$  при  $T = T_{1к}$ .

Параметры  $A_2$  и  $E_2$  определяются методом наименьших квадратов из сравнения экспериментальных данных величины  $s_3$  при  $T > T_{1к}$  с расчетными данными по зависимости (14).

По формуле (14) можно найти величину  $s_3$  при  $T < T_{1к}$ . При  $T = T_0$  она равна  $g_{20}$ .

Если из “экспериментальных данных” величины  $s_3$  вычесть расчетные значения по (13), то по-

лучим “экспериментальные данные” величины  $s_2$ , которые описываются величиной  $s_2 = g_1$ :

$$s_2 = g_{10} \exp\left(-\frac{A_1}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) dT\right). \quad (15)$$

Величина  $g_{10}$  равняется экспериментальному значению  $s_2$  при  $T = T_0$ , а параметры  $A_1$  и  $E_1$  определяются методом наименьших квадратов из сравнения экспериментальных данных  $s_2$  с расчетными значениями по зависимости (15).

В работе [14] при обработке данных использовали численное решение дифференциальных уравнений и интерполяцию. В настоящей методике решение дифференциальных уравнений выписывается через интегралы, которые рассчитываются численно. Предложенная методика более проста в вычислениях и не требует интерполяции.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены исходные экспериментальные данные о зависимости изменения массы образца от температуры. По ним рассчитывали зависимость массы образца от температуры, предполагая, что при начальной температуре она равна единице. Это означает, что масса образца нормирована его исходной массой и является безразмерной величиной. В дальнейшем под термином масса образца будем подразумевать его безразмерную массу. Для удобства обработки данных температура переведена в К.

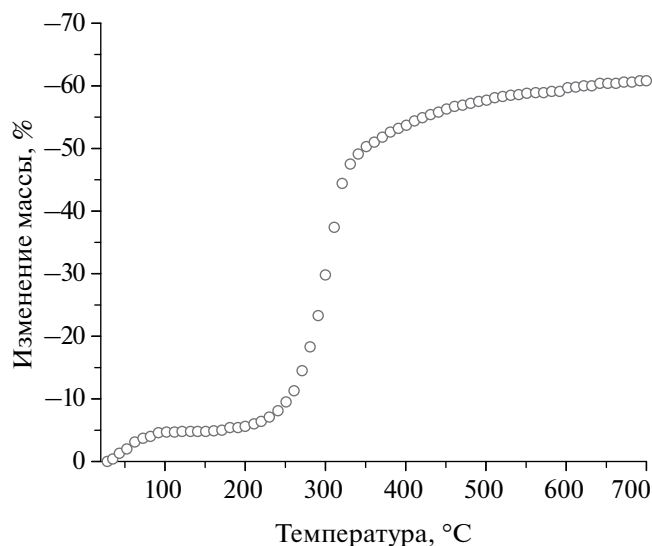
В табл. 1 приведены численные значения параметров модели, полученные по описанной выше методике.

На рис. 2 показаны экспериментальная зависимость массы образца  $m$  и расчетная зависимость величины  $r + g_3$  от температуры. По экспериментальным точкам при температуре выше 674 К методом наименьших квадратов определяли величины  $r$ ,  $A_3$  и  $E_3$ . Далее с использованием

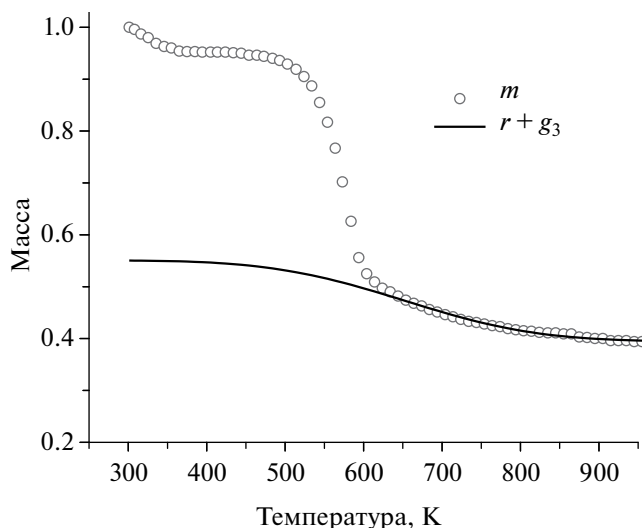
**Таблица 1.** Значения параметров модели

Компонент	$A_i$ , мин <sup>-1</sup>	$E_i$ , кДж/моль	$g_{i0}$	$T_{ik}$ , К
Гемицеллюлоза	$2.98 \times 10^5$	38.0	0.041	524
Целлюлоза	$1.72 \times 10^9$	110	0.408	674
Лигнин	1.52	21.3	0.156	—

**Примечание.**  $A_i$  — предэкспоненциальный множитель;  $E_i$  — энергия активации;  $g_{i0}$  — изменяемая масса в начальный момент времени;  $T_{ik}$  — температура окончания пиролиза.



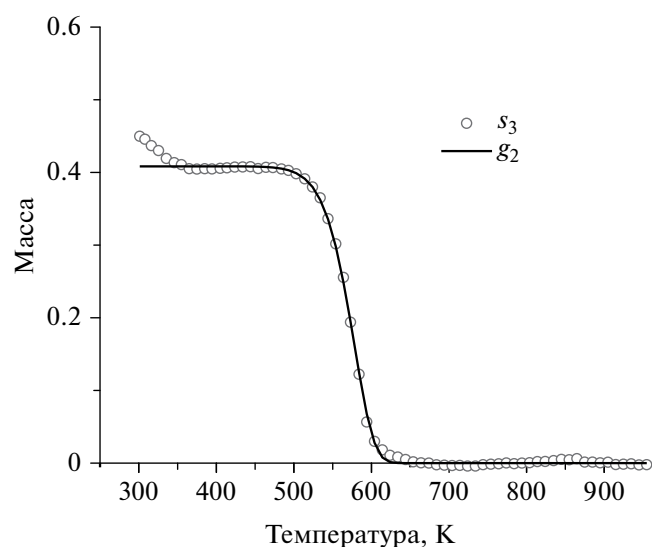
**Рис. 1.** Зависимость изменения массы образца от температуры.



**Рис. 2.** Экспериментальная зависимость массы образца  $m$  и расчетная зависимость величины  $r + g_3$  от температуры, где  $g_3$  — изменяемая масса лигнина.

полученных параметров рассчитывали величину  $r + g_3$  при температуре ниже 674 К и значение параметра  $g_{30}$ .

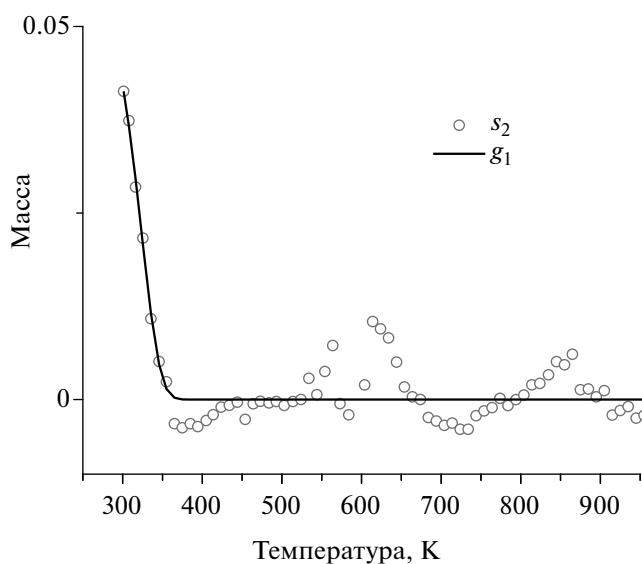
На рис. 3 представлены экспериментальная зависимость величины  $s_3$  и расчетная зависимость величины  $g_2$  от температуры. По экспериментальным точкам при температуре выше 524 К методом наименьших квадратов определяли величины  $A_2$  и  $E_2$ . Далее рассчитывали величину  $g_2$  при температуре ниже 524 К и значение параметра  $g_{20}$ .



**Рис. 3.** Экспериментальная зависимость величины  $s_3$  и расчетная зависимость величины  $g_2$  от температуры, где  $s_3 = m - r - g_3$ ,  $g_2$  — изменяемая масса целлюлозы.

На рис. 4 показаны экспериментальная зависимость величины  $s_2$  и расчетная зависимость величины  $g_1$  от температуры. По всем экспериментальным точкам методом наименьших квадратов определяли величины  $A_1$  и  $E_1$ . Значение параметра  $g_{10}$  принималось равным экспериментальному значению  $s_2$  при начальной температуре.

На рис. 5 проводится окончательное сравнение экспериментальных и расчетных данных зависимости массы образца от температуры. Расчет выполнен по зависимостям (4) и (9) с использованием



**Рис. 4.** Экспериментальная зависимость величины  $s_2$  и расчетная зависимость величины  $g_1$  от температуры, где  $s_2 = m - r - g_3 - g_2$ ,  $g_1$  — изменяемая масса гемицеллюлозы.

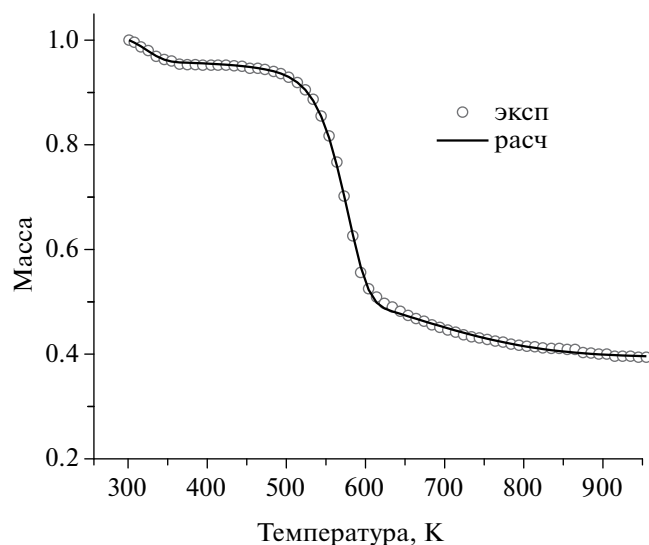


Рис. 5. Сравнение расчетных (линия) и экспериментальных (точки) данных зависимости массы образца от температуры.

найденных значений параметров (табл. 1). Отклонение расчетных данных от экспериментальных не превышает 0.01.

### СРАВНЕНИЕ С ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛЬЮ

Одной из кинетических моделей пиролиза биомассы является однокомпонентная модель, которая описывается следующим уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x), \quad (16)$$

где  $x$  — конверсия изменяемой массы образца,  $k$  — константа скорости реакции, зависящая от температуры по уравнению Аррениуса,

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (17)$$

$f(x)$  — функция, зависящая от механизма реакции. Вид функции  $f(x)$  для различных моделей приводится в работах [18, 19].

Связь величины  $x$  с массой образца  $m$  имеет вид:

$$x = \frac{1 - m}{1 - r}. \quad (18)$$

В формуле (18) предполагается, что масса образца в начальный момент времени равна единице.

Обратная кинетическая задача состоит в определении кинетических параметров  $A$  и  $E$  по экспериментальным данным и известной функции  $f(x)$ .

Одним из способов решения указанной задачи является метод Коатса—Редферна. Применение этого метода к обработке данных пиролиза рисовой шелухи описано в [18].

Уравнение (16), используя (6), (17) и разделяя переменные, можно записать в интегральном виде:

$$\int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (19)$$

Интеграл в левой части обозначается  $g(x)$ , а интеграл в правой части, называемый “температурный интеграл”, не берется в элементарных функциях. Поэтому в предположении  $RT/E \gg 1$  он заменяется приближенным выражением. После этого уравнение (19) принимает вид:

$$g(x) = \frac{ART^2}{qE} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (20)$$

Далее уравнение приводится к виду:

$$\ln\left(\frac{g(x)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{qE}\right) - \frac{E}{RT}. \quad (21)$$

Если функция  $f(x)$  подобрана хорошо, то экспериментальные точки зависимости левой части уравнения (21) от  $1/RT$  ложатся на прямую линию.

Однокомпонентная модель использовалась при обработке экспериментальных данных пиролиза рисовой шелухи в работах [18, 20–22].

Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, были обработаны, как в работе [18], по модели Гинстлинга—Броунштейна, для которой выражения для  $f(x)$  и  $g(x)$  имеют вид [19]:

$$f(x) = \frac{3}{2} \left( (1-x)^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)^{-1},$$

$$g(x) = 1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{2}{3}}.$$

Значение углистого остатка  $r$  при расчете конверсии по (16) принято равным значению массы образца в последней точке (при  $T = 700^\circ\text{C}$ ). Результаты обработки приведены на рис. 6. Точки рассчитаны по экспериментальным данным, линия проведена через эти точки методом наименьших квадратов. Согласно расчету,  $E = 34.9$  кДж/моль,  $A = 2.339$  1/мин.

Из рис. 6 видно, что экспериментальные точки недостаточно хорошо ложатся на прямую линию. В работе [16] экспериментальные точки также не легли на одну прямую во всем диапазоне

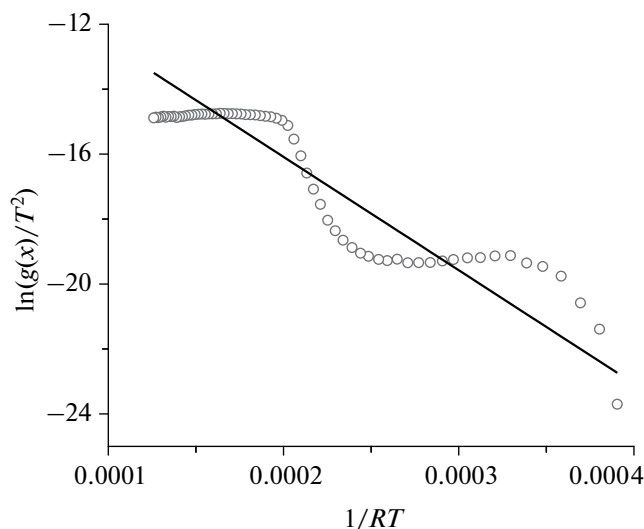


Рис. 6. Обработка данных по уравнению (21).

температур. Однако, чтобы оценить, насколько хорошо модель Гинстлинга—Броунштейна описывает исходные экспериментальные данные, нужно рассчитать по данной модели зависимость массы образца от температуры. Следует отметить, что при использовании однокомпонентной модели многие авторы [18, 21—24] ограничиваются получением энергии активации и предэкспоненциального множителя, не проводя сравнение экспериментальных данных ТГА с расчетными значениями массы образца или конверсии.

Конверсию находили путем численного решения уравнения (16), а массу образца — по зависимости, следующей из (18):

$$m = 1 - x(1 - r).$$

На рис. 7 показано сравнение экспериментальных и расчетных данных по модели Гинстлинга—Броунштейна.

Различие между расчетными и экспериментальными значениями массы образца достигает при некоторых температурах 0.2. Возможными причинами такого различия являются приближенное представление температурного интеграла, неточное задание углистого остатка  $r$  или несоответствие модели экспериментальным данным. Однокомпонентная модель характеризуется двумя параметрами против девяти параметров трехкомпонентной модели. Поэтому возможности адекватного описания экспериментальных зависимостей у нее ниже, чем у трехкомпонентной модели.

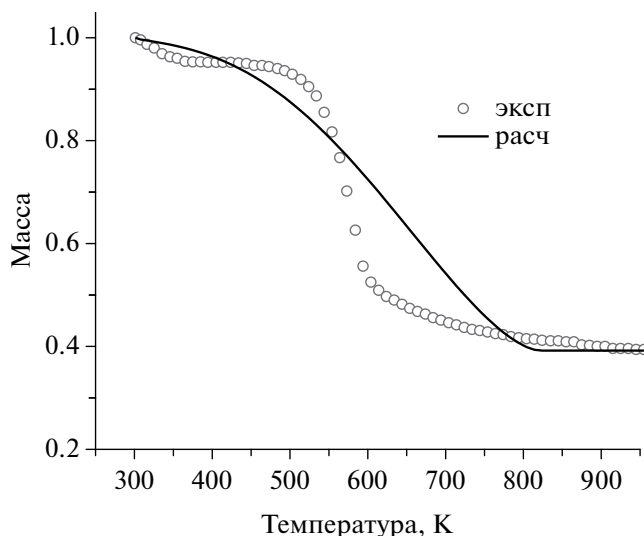


Рис. 7. Сравнение рассчитанных по модели Гинстлинга—Броунштейна (линия) и экспериментальных (точки) данных зависимости массы образца от температуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе использована трехкомпонентная кинетическая модель для обработки экспериментальных данных ТГА пиролиза рисовой шелухи в инертной атмосфере при скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Согласно модели каждый компонент биомассы (гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин) пиролизуется по независимой необратимой реакции первого порядка с образованием летучих соединений и углистого остатка. Ранее была предложена методика определения кинетических параметров, основанная на различии температурных диапазонов пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. В настоящей работе эта методика улучшена в сторону упрощения. Численное решение дифференциальных уравнений заменено на вычисление определенных интегралов, в связи с чем отпала необходимость в использовании интерполяции. Энергии активации пиролиза компонент биомассы составили: для лигнина —  $21.3 \text{ кДж/моль}$ , целлюлозы —  $110 \text{ кДж/моль}$ , и гемицеллюлозы —  $38 \text{ кДж/моль}$ . Расхождение между экспериментальными и расчетными значениями массы образца было менее 1%. Для сравнения экспериментальные данные обработаны по однокомпонентной модели Гинстлинга—Броунштейна с использованием метода Котатса—Редферна. Различие между экспериментальными и расчетными кривыми в отдельных точках достигало 20%, что говорит о преимуществе применения трехкомпонентной модели

по сравнению с однокомпонентной. Предложенный метод обработки экспериментальных данных позволяет с помощью относительно простой и доступной математической программы Mathcad определять кинетические параметры трехкомпонентной кинетической модели пиролиза биомассы.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0038).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гребенкина А.В., Шишова Н.В., Литвинова Т.А., Косулина Т.П. // Научные труды КубГТУ. 2017. № 7. С. 177.
2. Demirbas A., Arin D. // Energy Sources. 2002. V. 5. P. 471.
3. Коробочкин В.В., Нгуен М.Х., Усольцева Н.В., Нгуен В.Т. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 5. С. 6.
4. Di Blasi C. // Prog. Energy Combust. Sci. 2008. V. 34. P. 47.
5. Sharma A., Pareek V., Zhang D. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2015. V. 50. P. 1081.
6. Papari S., Hawboldt K. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2015. V. 52. P. 1580.
7. Caballero J.A., Conesa J.A., Font R., Marcilla A. // J. Anal. Appl. Pyrol. 1997. V. 42. P. 159.
8. Orfao J.J.M., Antunes F.J.A., Figueiredo J.L. // Fuel. 1999. V. 78. P. 349.
9. Helsen L., Van den Bulck E. // J. Anal. Appl. Pyrol. 2000. V. 53. P. 51.
10. Sorum L., Gronli M.G., Hustad J.E. // Fuel. 2001. V. 80. P. 1217.
11. Garsia-Perez M., Chaala A., Yang J., Roy C. // Fuel. 2001. V. 80. P. 1245.
12. Gronli M.G., Varhegyi G., Di Blasi C. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 4201.
13. Vamvuka D., Karakas E., Kastanaki E., Grammelis P. // Fuel. 2003. V. 82. P. 1949.
14. Заварухин С.Г., Яковлев В.А. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 4. С. 647.
15. Teng H., Lin H.C., Ho J.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 3974.
16. Teng H., Wei Y.C. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 3806.
17. Radmanesh R., Courbariaux Y., Chaouki J., Guy C. // Fuel. 2006. V. 85. P. 1211.
18. Vlaev L.T., Markovska I.G., Lyubchev L.A. // Thermochim. Acta. 2003. V. 406. P. 1.
19. Guo J., Lua A.C. // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 59. P. 763.
20. Rao T.R., Sharma A. // Energy. 1998. V. 23. P. 973.
21. Sharma A., Rao T.R. // Biores. Technol. 1999. V. 67. P. 53.
22. Lim A.C.R., Chin B.L.F., Jawad Z.A., Hii K.L. // Proc. Eng. 2016. V. 148. P. 1247.
23. Табакаев Р.Б., Алтынбаева Д.Б., Ибраева К.Т., Заворин А.С. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2020. Т. 331. № 12. С. 117.
24. Фетисова О.Ю., Микова Н.М., Таран О.П. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 804.

## Application of a Three-Component Model to Describe Non-Isothermal Pyrolysis of Rice Husk

S. G. Zavarukhin<sup>1, 2, \*</sup>, A. K. Korkina<sup>2</sup>, and V. A. Yakovlev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Akad. Lavrentieva ave., 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State Technical University, K. Marksa ave., 20, Novosibirsk, 630073 Russia*

*\*e-mail: zsg@catalysis.ru*

The experimental data on rice husk pyrolysis obtained by thermogravimetric method in non-isothermal mode were processed based on three-component kinetic model. According to the model, biomass is represented by the sum of three components — hemicellulose, cellulose and lignin. Pyrolysis of each component proceeds by independent irreversible first-order reaction. To determine the model parameters, the experimental data processing technique based on the difference in temperature ranges of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, improved in this work, was used. The activation energies of rice husk component pyrolysis were as follows: 21.3 kJ/mol for lignin, 110 kJ/mol for cellulose, and 38 kJ/mol for hemicellulose. The discrepancy between the experimental and calculated data on the sample mass was less than 1%. For comparison, the experimental data were processed using the one-component Ginstling–Brownstein model using the Coats–Redfern method.

**Keywords:** non-isothermal pyrolysis, rice husk, three-component kinetic model, experimental data processing technique

### FUNDING

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FWUR-2024-0038).