

УДК 536.468

ВЛИЯНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПИРОЛИЗА НА ПРОГНОСТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЧАСТИЦЫ ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ

Г. В. Кузнецов, С. В. Сыродой

Томский политехнический университет, 634034 Томск, ssyrodoy@yandex.ru

Проведен анализ влияния кинетической модели процесса термического разложения древесины на результаты прогностического моделирования зажигания частиц древесной биомассы. С целью верификации результатов математического моделирования проведены экспериментальные исследования воспламенения частиц древесной биомассы в высокотемпературной среде. Сравнительный анализ времен задержек воспламенения, полученных теоретически и экспериментально, показал их хорошее соответствие. Проанализирован прогностический потенциал трех существенно отличающихся кинетических моделей пиролиза древесной биомассы. Установлено, что модель одностадийного пиролиза с образованием газообразных продуктов реакции достаточно хорошо описывает процесс термического разложения в период термической подготовки (отклонение от времен, полученных с использованием модели трехстадийного пиролиза, не превышает 5 %) во всем диапазоне условий нагрева. Результаты численного моделирования показывают, что учет реакций термического разложения второго и третьего уровней с образованием промежуточных продуктов пиролиза (жидких и твердых) не оказывает существенного влияния на характеристики и условия воспламенения частиц древесины в высокотемпературной газовой среде.

Ключевые слова: частица древесины, воспламенение, пиролиз, кокс, летучие, кинетическая модель, время задержки зажигания.

DOI 10.15372/FGV20190209

ВВЕДЕНИЕ

Тенденции развития мировой энергетики показывают, что роль биомассы в общем балансе производства тепловой и электрической энергии в последние 20 лет существенно возросла [1–3] (в среднем в 6–7 раз). Это характерно для стран Западной Европы (Дания, Италия, Швеция) [4–6], Северной (США и Канада) [7] и Южной Америки (Бразилия) [8], а также Юго-Восточной Азии (Индия) [9]. Например, второй энергетический блок электростанции Avedore (Дания) [10] со второй половины 2016 г. использует в качестве топлива солому. Это объясняется прежде всего наличием ряда несомненных преимуществ биомассы по сравнению с традиционными твердыми (уголь), жидкими (мазут) и газообраз-

ными (природный газ) видами энергоносителей [11]. В первую очередь, древесина является естественным, дешевым (в некоторых случаях даже очень дешевым), возобновляемым видом топлива [12].

К несомненным преимуществам использования древесины относится также то, что вследствие относительно низкой температуры горения (не более 1200 К [13]) при ее сжигании образуется гораздо меньше (примерно в пять раз) оксидов азота и серы, чем при горении угля [14]. При этом в качестве сырья могут применяться отходы деревоперерабатывающей промышленности. Анализ публикаций [1–13] по этой тематике показал, что наиболее перспективным способом (с точки зрения экономики) является сжигание древесины в топочных устройствах котельных агрегатов. Однако до настоящего времени не разработано математических моделей, описывающих комплекс процессов термической подготовки и зажигания частиц древесины, протекающих совместно в период индукции. Это обусловлено тем, что зажигание частиц реализуется в условиях

Исследование проведено в рамках программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского политехнического университета среди ведущих мировых научно-образовательных центров (проект ВИУ-ИШЭ-300/2018).

© Кузнецов Г. В., Сыродой С. В., 2019.

интенсивных фазовых и термохимических превращений.

Установлено [15], что при высокоскоростном нагреве древесины происходит ее термическое разложение с выделением твердых, жидких и газообразных продуктов пиролиза. Интенсивность формирования последних существенно влияет на характеристики воспламенения топливных частиц [16]. Как известно [17], пиролиз древесины является сложным, проходящим в несколько этапов процессом.

1. КРАТКИЙ ОБЗОР МОДЕЛЕЙ ПИРОЛИЗА

В настоящее время в научной литературе нет публикаций, посвященных исследованию влияния степени детализации процесса пиролиза на результаты моделирования зажигания частиц древесной биомассы. Это, в первую очередь, связано с тем, что древесина является сложным (с химической точки зрения) композиционным материалом, состоящим из целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина, пентозанов и других полисахаридов и кислот [18]. Состав же последних может значительно меняться в зависимости от вида древесины и места ее произрастания [18]. Термическое разложение такого вещества представляет собой сложный термохимический процесс, протекающий, как правило, в несколько стадий с последовательными и параллельными экзо- и эндотермическими реакциями [19, 20]. При этом тепловые эффекты и кинетические константы (предэкспонент, энергия активации) этих реакций, полученные различными авторами (см. обзор [18]), могут существенно отличаться. В реальных условиях в процессе нагрева в результате пиролиза в структуре древесины могут возникать существенно неоднородные температурные поля с зонами преимущественно эндо- или экзотермических реакций [21].

Состав твердых (кокс), жидких (биомасло и смола) [22] и газообразных (летучие) продуктов термического разложения древесины [23] зависит от вида древесины и скорости нагрева топлива. Как правило, в состав летучих входят как горючие (CO , CH_4 , H_2), так и негорючие (CO_2 , N_2) газы [24–29]. Состав пиролизной жидкости существенно зависит от температуры внешней среды [30, 31] и содержания углерода в древесине. При этом в результате длительного или интенсивного нагрева биомасло и смола также разлагаются с выделением газообразных и твердых (неразлага-



Рис. 1. Одностадийная схема пиролиза [34] с образованием двух продуктов реакции

ющаяся смола, кокс) продуктов [32]. Жидкие продукты пиролиза смолы могут включать в себя значительную долю воды, образующейся при нагреве древесины в результате выхода адсорбционно-связанной влаги [33].

1.1. Одностадийный механизм пиролиза

Наиболее часто используемые простые математические модели пиролиза [34] базируются на предположении одностадийности процесса термического разложения. Так, в [34] предполагается, что термическое разложение древесины происходит в один этап (рис. 1), и в результате пиролиза выделяются только летучие. Процесс пиролиза предполагается эндотермическим, с поглощением теплоты термохимического преобразования (Q_{td}), необходимой для разрыва химических связей. Кинетика процесса описывается с использованием эффективных констант (предэкспоненциального множителя (k) и энергии активации (E)), определяемых экспериментально в диапазоне температур от начала до конца термического разложения.

Но известно [17, 19], что при пиролизе древесины образуется несколько промежуточных продуктов термического разложения, различных как по химическому составу, так и по фазовому состоянию (твердые, жидкие и газообразные). При этом в условиях нагрева в структуре биомассы одновременно могут протекать термохимические реакции, обусловленные взаимодействием этих продуктов пиролиза между собой. Поэтому применение схемы [34] при описании термического разложения древесины в условиях интенсивного нагрева ряд авторов [35, 36] считают недостаточно обоснованным.

В [37] предложена схема пиролиза (рис. 2), описывающая термическое разложение в одну стадию, но с образованием трех компонентов: кокс, смола и газ. Формирование этих компонентов протекает параллельно с различными скоростями. Такой подход недостаточно обоснован исходя из представлений аналитической химии [38]. Но в [37] отмечается, что сопоставимость энергий активаций нескольких процес-

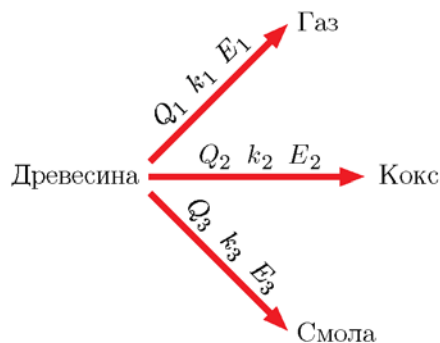


Рис. 2. Одностадийная схема пиролиза с параллельным образованием трех продуктов реакции [37]

сов «не позволяет смещаться равновесию химической реакции в сторону формирования одного доминирующего продукта реакции» [17].

1.2. Многостадийный механизм пиролиза

Известны модели [39], в которых предполагалось, что термическое разложение древесины протекает в несколько стадий с образованием промежуточных продуктов. Соответственно, применение модели одностадийного пиролиза может быть как обоснованным, так и недостаточно обоснованным при прогнозировании процессов зажигания частиц древесной биомассы.

Установлено [40], что каждый из трех основных органических компонентов древесной биомассы: целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин — при нагревании термически разлагаются. При этом образуются твердые (уголь), жидкие (смолы и биомасло), газообразные (летучие) продукты. Пиролиз же этих компонентов протекает, как правило, через промежуточную стадию формирования буферных веществ.

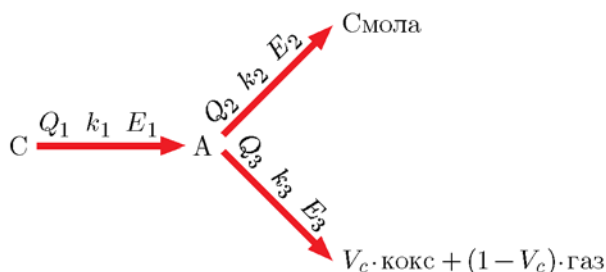


Рис. 3. Схема трехкомпонентного многостадийного пиролиза, основанная на вкладе трех компонентов древесины [41]

В [41] предложена модель (рис. 3), учитывающая многостадийный механизм термического разложения трех компонентов древесины (гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина).

В таких условиях при пиролизе древесины в структуре топлива протекают три параллельные конкурирующие реакции термического разложения с различными кинетическими параметрами [17]. Известно, что газофазное воспламенение конденсированных веществ (в том числе и древесной биомассы) происходит, когда концентрация горючих газообразных продуктов пиролиза и температура их смеси с окислителем (как правило воздухом) достигают значений, достаточных для быстрого роста скорости взаимодействия окислителя и горючего [42]. Представляет интерес ответ на вопрос, насколько характеристики воспламенения частиц древесной биомассы в сложной кинетической схеме описания пиролиза [34, 41] будут отличаться от характеристик зажигания таких же частиц при использовании простой (одностадийной) модели пиролиза [34].

Анализ современного состояния проблемы показывает [34–41], что оценка влияния схемы формального описания процесса термического разложения на характеристики и условия воспламенения частиц древесной биомассы является актуальной и нерешенной задачей. По этой причине основная цель работы — анализ влияния кинетической модели пиролиза на характеристики и условия воспламенения частиц древесины в случае высокотемпературного нагрева.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперименты проводились на стенде, схема которого представлена на рис. 4. Частица древесины закреплялась на металлическом держателе и вводилась дистанционно управляемым координатным устройством в полый керамический цилиндр, внутренняя поверхность которого и, соответственно, воздух нагревались до высокой температуры (до 1470 К). Процессы тепломассопереноса и воспламенения частицы регистрировались высокоскоростной видеокамерой Photron FASTCAM CA4 5 (скорость видеосъемки до 20 000 кадр/с). Температура воздуха внутри цилиндра в экспериментах варьировалась в достаточно широком диапазоне ($T_g = 870 \div 1270$ К). Период времени от начала теплового воздействия (момент ввода частицы в полость цилиндра) до за-

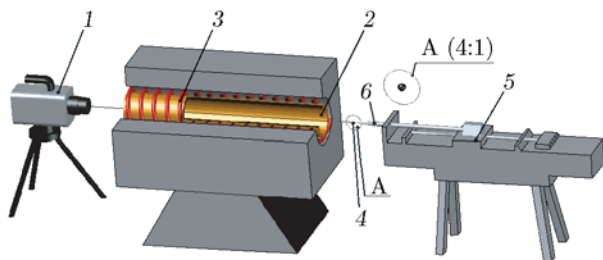


Рис. 4. Экспериментальный стенд:

1 — высокоскоростная камера, 2 — полый керамический цилиндр, 3 — электрический нагреватель, 4 — частица древесины, 5 — координатное устройство, 6 — металлический держатель

жигания (появление пламени) считался временем задержки воспламенения t_{ign} . Исследовалось зажигание частиц размером $\delta = 3$ мм. Для определения временных характеристик процесса воспламенения были выполнены серии из десяти опытов для каждого значения T_g . Обработка экспериментальных результатов проводилась методом наименьших квадратов [43]. Количество опытов варьировалось (но не менее 10) для достижения минимальной погрешности определения t_{ign} . Систематическая ошибка регистрации основных измеряемых параметров (T_g, t_{ign}) составляла не более 5%. Доверительный интервал определения t_{ign} при доверительной вероятности 0.95 не превышал 17%.

В экспериментах использовалась древесина сибирского кедра. Его структура обеспечивает, в отличие, например, от березы или лиственницы, устойчивую конфигурацию частицы при ее обработке перед экспериментом. Теплофизические характеристики древесины [44] при $T = 373$ К: коэффициент теплопроводности $\lambda = 0.18$ Вт/(м·К), теплоемкость $c =$

1246 Дж/(кг·К), плотность $\rho = 499.56$ кг/м³.

Частицы древесины готовились по следующей схеме. Предварительно высушенный в сушильной установке монолитный брус (сечением 40×40 мм) разрезался на пластины толщиной 3 мм. Затем готовые пластины разрезались на кубы с размером граней $\delta = 3$ мм. Частицы, которые не соответствовали размерам, отбраковывались.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 5 приведены кадры типичной видеодиаграммы процесса воспламенения частицы древесины кубической формы (с характерным размером $\delta = 3$ мм). Температура внешней среды $T_g = 1270$ К. Общее время от начала нагрева до момента воспламенения составляло $t_{ign} \approx 2.5$ с. Анализ кадров показал, что процесс термической подготовки древесины можно условно разделить на ряд последовательных стадий.

После введения частицы в высокотемпературную среду начинается ее интенсивный нагрев (кадр *а*). Прогрев топлива приводит к термическому разложению древесины (кадр *б*). Подробный (при большом увеличении) анализ кадров типа *б* показывает характерное потемнение поверхности частицы. Оно обусловлено интенсивным пиролизом древесины с образованием газообразных и твердых продуктов.

При $t = t_{ign}$ происходит воспламенение (кадр *в*) летучих. После этого формируется сферическое пламя (кадр *г*), условный диаметр которого в $2 \div 3$ раза превышает начальный размер частицы. По результатам экспериментов установлено время задержки воспламенения частиц древесины ($0.3 \div 5$ с) в зависимости от размеров и формы.

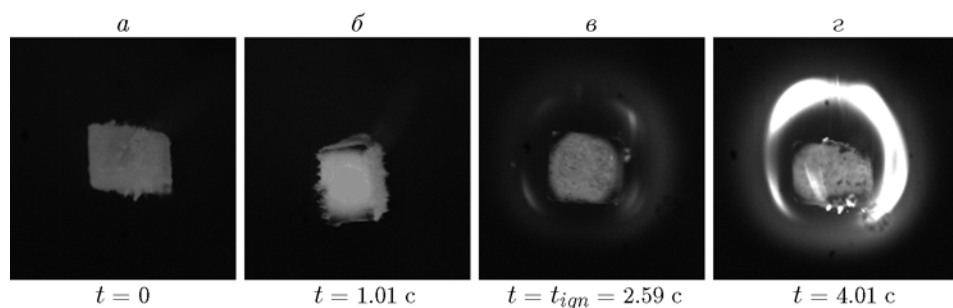


Рис. 5. Типичные кадры видеодиаграммы воспламенения частиц древесины кубической формы

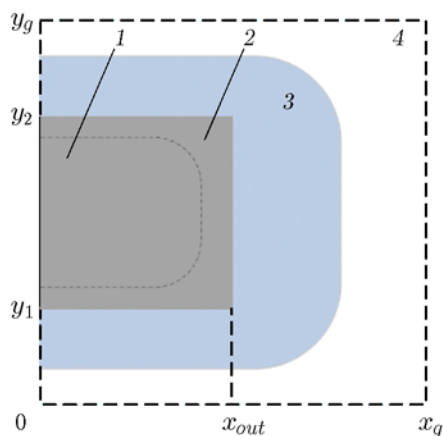


Рис. 6. Область решения задачи:

1 — частица древесины, 2 — древесина при $T > T_{std}$, 3 — зона взаимодействия газообразных продуктов пиролиза с окислителем, 4 — высокотемпературная среда

4. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

4.1. Физическая постановка

В начальный момент времени частица древесины вводится в высокотемпературную среду (рис. 6). Интенсивный радиационно-конвективный нагрев инициирует процесс термического разложения. Последнее приводит к росту пористости. Газообразные продукты пиролиза фильтруются к поверхности топлива. В результате в малой окрестности частицы формируется газовая смесь, горение которой начинается при критических значениях температуры и концентрации горючего. Период от начала нагрева до интенсивного выделения теплоты в результате химических реакций горения и экспоненциального роста температуры считается временем задержки зажигания. При этом скорость притока тепла, выделяющегося в результате химических реакций окисления продуктов пиролиза, превышает тепло, поступающее от источника нагрева (внешняя среда).

4.2. Математическая постановка задачи

Математическая постановка задачи воспламенения древесины, соответствующая сформулированной выше физической модели, включает в себя систему нестационарных нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных.

Область решения задачи зажигания частицы древесины приведена на рис. 6. Распределение температуры в системе частица древесины — газовая среда описывается уравнение энергии, учитывающее термическое разложение топлива, а также движение продуктов термического разложения сквозь пористый каркас:

$$\frac{\partial H_w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_w \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_w \frac{\partial T}{\partial y} \right) - Q_{td} W_{td} - c_s \rho_s \left(u_s \frac{\partial T}{\partial x} + v_s \frac{\partial T}{\partial y} \right). \quad (1)$$

Здесь $H_w = c_w \rho_w T(x, y, t)$ — энтальпия, λ_w , c_w , ρ_w — коэффициент теплопроводности (Вт/(м·К)), удельная теплоемкость (Дж/кг) и плотность (кг/м³) древесины соответственно; u_s (v_s) — скорость газообразных продуктов термического разложения, м/с; c_s , ρ_s — удельная теплоемкость и плотность летучих; Q_{td} , W_{td} — тепловой эффект и скорость реакции термического разложения. Рассматривались три варианта модели пиролиза:

$$Q_{td} W_{td} = Q_{w \rightarrow gas} W_{w \rightarrow gas} \quad [34],$$

$$Q_{td} W_{td} = Q_{w \rightarrow gas} W_{w \rightarrow gas} + Q_{w \rightarrow char} W_{w \rightarrow char} + Q_{w \rightarrow tar} W_{w \rightarrow tar} \quad [37],$$

$$Q_{td} W_{td} = Q_{C \rightarrow A} W_{C \rightarrow A} + Q_{A \rightarrow char + gas} W_{A \rightarrow char + gas} + Q_{A \rightarrow tar} W_{A \rightarrow tar} \quad [41].$$

Распределение температуры в слое газа вокруг частицы описывается уравнением энергии. Последнее учитывает экзотермические эффекты реакций окисления основных горючих компонентов воздухом:

$$c_g \rho_g \frac{\partial T}{\partial t} + c_g \rho_g \left(u(x) \frac{\partial T}{\partial x} + v(y) \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_g \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_g \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \sum_{i=1}^{n=3} Q_i W_i. \quad (2)$$

Здесь $\sum_{i=1}^{n=3} Q_i W_i = Q_{CH_4+O_2} W_{CH_4+O_2} + Q_{CO+O_2} W_{CO+O_2} + Q_{H_2+O_2} W_{H_2+O_2}$, Q_i , W_i —

тепловой эффект и скорость химической реакции окисления компонентов газовой смеси, c_g — теплоемкость газа, $u(x)$, $v(y)$ — скорости движения газовой смеси [м/с] в направлении осей X и Y соответственно, вычисляемые по аппроксимационным формулам [45]

$$u(x) = U_s(x_{out}, y, t) \frac{0.96}{0.07x/s(x_{out}, y, t) + 0.29}, \quad (3)$$

$$v(y) = V_s(x, y_{out}, t) \frac{0.96}{0.07y/s(x, y_{out}, t) + 0.29}, \quad (4)$$

где U_s , V_s — скорости фильтрации газообразных продуктов пиролиза в направлении соответственно осей X , Y , м/с, s — размер поры [м], связанный с проницаемостью K_p известным выражением [46]

$$s = \sqrt{\frac{8K_p}{\Pi}}. \quad (5)$$

На границе раздела системы частица древесины — газовая среда приняты граничные условия 4-го рода. При этом учитывались экзотермический эффект реакции углерода с кислородом воздуха (по аналогии с [47]) и тепловое излучение внешней среды [48]:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=x_{out}-0} = K_\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=x_{out}+0} + \frac{\varepsilon\sigma(T_g^4 - T|_{x=x_{out}}^4) + Q_{C+O_2}W_{C+O_2}}{\lambda_w}, \quad (6)$$

$$T(x, y, t)|_{x=x_{out}+0} = T(x, y, t)|_{x=x_{out}-0},$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{\substack{y=y_1-0 \\ y=y_2-0}} = K_\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{\substack{y=y_1+0 \\ y=y_2+0}} + \frac{1}{\lambda_w} \left[\varepsilon\sigma \left(T_g^4 - T|_{\substack{y=y_1 \\ y=y_2}}^4 \right) + Q_{C+O_2}W_{C+O_2} \right], \quad (7)$$

$$T(x, y, t)|_{\substack{y=y_1+0 \\ y=y_2+0}} = T(x, y, t)|_{\substack{y=y_1-0 \\ y=y_2-0}}.$$

Здесь $K_\lambda = \lambda_g/\lambda_w$, ε — интегральная степень черноты, σ — постоянная Стефана — Больцмана. Скорость реакции $C + O_2 = CO_2 + 18.67$ МДж/кг вычислялась с использованием закона Аррениуса:

$$W_{C+O_2} = k_{C+O_2} \left(1 - \sum_{i=1}^n C_i \right) \times$$

$$\times \eta_c(x_{out}, y_{out}, t) \rho_g \exp \left(-\frac{E_{C+O_2}}{RT} \right), \quad (8)$$

где η_c — массовая доля коксового остатка, k — предэкспонент реакции, C_i — концентрация i -го компонента, R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К).

Учитывалось, что продукты термического разложения движутся сквозь пористый древесный каркас. Распределение давления газообразных продуктов пиролиза по частице вычислялось при решении уравнения пьезопроводности [21]

$$\frac{\partial \Pi p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{K_p}{\nu\beta} \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{K_p}{\nu\beta} \frac{\partial p}{\partial y} \right) + \frac{W_{td}}{\rho\beta}, \quad (9)$$

где Π — пористость топлива, K_p — коэффициент проницаемости, м², ν — коэффициент динамической вязкости, Па · с, β — коэффициент сжимаемости газообразных продуктов пиролиза, Па⁻¹. Скорость фильтрации газообразных продуктов пиролиза определялась из дифференциального выражения закона Дарси:

$$U_s = -\frac{K_p}{\nu} \frac{\partial p}{\partial x} \quad \text{в направлении оси } X, \quad (10)$$

$$V_s = -\frac{K_p}{\nu} \frac{\partial p}{\partial y} \quad \text{в направлении оси } Y. \quad (11)$$

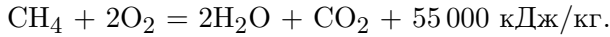
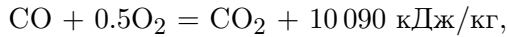
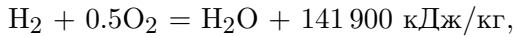
Принято, что термическое разложение топлива с выделением летучих начинается при достижении на поверхности частицы условия $T_{sur} \geq T_{std}$ (T_{sur} — температура поверхности частицы, T_{std} — температура начала термического разложения). Как отмечалось выше, термическое разложение может происходить в несколько стадий (до четырех). При этом в древесине одновременно может протекать до трех разных реакций, скорость каждой из них описывается уравнением химической кинетики (по аналогии с [49]):

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = (1 - \eta_i) k_i \exp \left(-\frac{E_i}{RT} \right), \quad (12)$$

где η_i — массовая доля разложившегося материала. Скорости отдельных химических реакций пиролиза рассчитывались по формуле

$$W_i = (1 - \eta_i) k_i M_i \rho_w \exp \left(-\frac{E_i}{RT} \right), \quad (13)$$

где M_i — доля соответствующего компонента продуктов пиролиза. Учитывался приток продуктов термического разложения в пристенную зону частицы. В результате формируется газовая смесь, воспламеняющаяся при достижении критических значений температуры и концентрации горючего [42]. Период времени от начала теплового воздействия на частицу до начала интенсивного химического взаимодействия газовой смеси с окислителем считался временем задержки воспламенения. При этом количество тепла, выделяемого в результате окисления горючего, должно превышать тепло, поступающее от источника нагрева (внешняя среда) [50]. В непосредственной близости от поверхности частицы учитывалось протекание трех наиболее значимых [51] реакций:



Скорости этих реакций вычисляли из математического выражения закона Аррениуса:

$$W_i = k_i C_i \left(1 - \sum_{i=1}^n C_i \right) \rho_g \exp \left(-\frac{E_i}{RT} \right). \quad (14)$$

Концентрации компонентов газовой смеси (H_2 , CO , CH_4 , CO_2) в пристенной области частицы рассчитывались при решении уравнений диффузии [42]

$$\begin{aligned} \rho_g \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_g \left[u(x) \frac{\partial C_i}{\partial x} + v(y) \frac{\partial C_i}{\partial y} \right] = \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - \sum_{i=1}^3 W_i, \end{aligned} \quad (15)$$

где D_i — коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$. Как известно [52], при термическом разложении древесины изменяются плотность ρ и пористость Π основного слоя топлива. При постановке задачи учитывалось изменение ρ и Π [53]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = (\rho - \rho_{etd}) k_{etd} \exp \left(-\frac{E_{etd}}{RT} \right), \quad (16)$$

$$\Pi_p = \Pi_0 \frac{\rho - \rho_0}{\rho_{etd} - \rho_0}, \quad (17)$$

индекс etd соответствует концу термического разложения.

Система уравнений (1)–(17) решалась при следующих начальных условиях:

$$t = 0 \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{cases} T(x, y, 0) = T_0 = 298 \text{ K}, \quad p(x, y, 0) = p_{atm}, \\ \rho(x, y, 0) = \rho_0, \quad \eta(x, y, 0) = 0, \\ \text{при } 0 < x < x_{out}, \quad y_1 < y < y_2 \\ T(x, y, 0) = T_g, \quad C_i(x, y, 0) = 0, \\ T(x, y, 0) = T_g, \quad C_i(x, y, 0) = 0, \\ \text{при } 0 < x < x_{out}, \quad 0 < y < y_1, \\ y_2 < y < y_g, \quad x_{out} < x < x_g, \end{cases}$$

и граничных условиях:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0; \quad \left. \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right|_{\substack{x=x_g \\ 0 < y < y_g}} = 0;$$

$$\left. \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right|_{\substack{0 < x < x_g \\ y=0 \\ y=y_g}} = 0; \quad \left. \frac{\partial p}{\partial x} \right|_{\substack{x=0 \\ y_1 < y < y_2}} = 0;$$

$$p \left| \begin{array}{l} 0 < x < x_{out} \\ y = y_1 \\ y = y_2 \end{array} \right. = p_{atm}; \quad \left. \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right|_{\substack{x=x_g \\ 0 < y < y_g}} = 0; \quad (18)$$

$$\rho_g D_i \left. \frac{\partial C_i}{\partial x} \right|_{\substack{x=x_{out} \\ y_1 < y < y_2}} = \rho_s U_s(x, y, t);$$

$$\rho_g D_i \left. \frac{\partial C_i}{\partial y} \right|_{\substack{y=y_1 \\ y=y_2 \\ x_1 < x < x_{out}}} = \rho_s U_s(x, y, t);$$

$$\left. \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right|_{\substack{y=0 \\ y=y_g \\ 0 < x < x_g}} = 0.$$

Теплофизические характеристики газовой смеси рассчитывались с учетом объемных долей φ компонентов:

$$\lambda_g = \sum_{i=1}^n \varphi_i \lambda_i + \left(1 - \sum_{i=1}^n \varphi_i \right) \lambda_g, \quad (19)$$

$$c_g = \sum_{i=1}^n \varphi_i c_i + \left(1 - \sum_{i=1}^n \varphi_i \right) c_g, \quad (20)$$

$$\rho_g = \sum_{i=1}^n \varphi_i \rho_i + \left(1 - \sum_{i=1}^n \varphi_i \right) \rho_g. \quad (21)$$

Объемные доли вычислялись по известным массовым концентрациям:

$$\varphi_i = \frac{C_i}{\rho_i} / \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\rho_i}. \quad (22)$$

4.3. Исходные данные

Таблица 1

Термохимические константы процесса пиролиза (модель [34])

Реакция	E_i , Дж/моль	k_i , c^{-1}
Древесина \rightarrow газ + кокс	$30 \cdot 10^3$	0.416

Таблица 2

Термохимические константы процесса пиролиза (модель [37])

Реакция	E_i , Дж/моль	k_i , c^{-1}
Древесина \rightarrow газ	$88.6 \cdot 10^3$	$1.43 \cdot 10^4$
Древесина \rightarrow кокс	$106.5 \cdot 10^3$	$7.4 \cdot 10^6$
Древесина \rightarrow смола	$112.7 \cdot 10^3$	$4.12 \cdot 10^6$

Таблица 3

Термохимические константы процесса пиролиза (модель [41])

Реакция	E_i , Дж/моль	k_i , c^{-1}	Пиролизующийся компонент
C \rightarrow A	$242.4 \cdot 10^3$	$2.8 \cdot 10^{19}$	Целлюлоза
	$107.8 \cdot 10^3$	$9.6 \cdot 10^8$	Лигнин
	$186.7 \cdot 10^3$	$2.10 \cdot 10^{16}$	Гемицеллюлоза
A \rightarrow смола	$196.5 \cdot 10^3$	$3.28 \cdot 10^{19}$	Целлюлоза
	$143.8 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^9$	Лигнин
	$202.4 \cdot 10^3$	$8.75 \cdot 10^{16}$	Гемицеллюлоза
A $\rightarrow V_c \cdot$ кокс + (1 - V_c) \cdot газ	$150.5 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^{19}$	Целлюлоза
	$111.4 \cdot 10^3$	$7.7 \cdot 10^6$	Лигнин
	$145.7 \cdot 10^3$	$2.6 \cdot 10^{11}$	Гемицеллюлоза

Таблица 4

Термохимические константы процесса зажигания

Реакция	E_i , Дж/моль	k_i , c^{-1}	Источник
CO + O ₂ = CO ₂	$200.0 \cdot 10^3$	$2.50 \cdot 10^{12}$	[54, 55]
H ₂ + 0.5O ₂ = H ₂ O	$105.0 \cdot 10^3$	$1.13 \cdot 10^{17}$	[56]
CH ₄ + O ₂ = CO ₂ + 2H ₂ O	$35 \cdot 10^3$	$5.1 \cdot 10^{14}$	[57]

При проведении численных исследований процесса зажигания использовались теплофизические характеристики, приведенные в § 2. Газообразные продукты пиролиза содержали (по массе) [24]: 14.0% CO₂, 39.3% CO, 5.96% CH₄, 1.07% H₂. Термохимические константы для разных моделей пиролиза представлены в табл. 1–3. Кинетические константы процесса воспламенения летучих приведены в табл. 4. Численные исследования выполнены при следующих исходных данных: $T_0 = T(x, y, 0) = 298$ К, $p_0 = 101325$ Па, $\eta_0 = 0$, $\mu = 0.018$ кг/моль, $K_p = 10^{-11}$ м².

4.4. Метод решения

Сформулированная задача решалась методом конечных разностей [58]. Аппроксимация уравнений проведена с использованием неявного четырехточечного разностного шаблона [59]. Необходимо отметить, что расчет процессов зажигания топлива при интенсивных химических превращениях является одним из самых сложных в теории горения. Это обусловлено тем, что при пиролизе топлива в древесине одновременно может протекать до пяти реакций.

Таблица 5

Реакции термического разложения

Номер реакции	Тип реакции	Разлагающийся компонент	Кинетическая схема	Модель
1	A → смола	Гемицеллюлоза	Рис. 3	[41]
2		Лигнин		
3	Древесина → кокс	Древесина	Рис. 2	[37]
4	Древесина → смола			
5	C → A	Целлюлоза	Рис. 3	[41]
6	Древесина → газ	Древесина	Рис. 2	[37]
7	C → A	Лигнин	Рис. 3	[41]
8	A → кокс + газ			
9	A → смола	Целлюлоза	Рис. 3	[41]
10	A → кокс + газ			
11		C → A	Гемицеллюлоза	
12				
13	Древесина → газ + кокс	Древесина	Рис. 1	[34]

При этом кинетика этих реакций и тепловые эффекты могут существенно различаться (как по значению, так и по знаку). В результате в частице могут возникать как стоки, так и источники тепла.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

5.1. Влияние компенсационных эффектов

Анализ приведенных в табл. 1–3 данных показывает, что в процессе интенсивного радиационно-конвективного нагрева частицы древесины (в период пиролиза биомассы) в ней может протекать комплекс параллельных и последовательных реакций. Постоянные этих реакций (предэкспонент k и энергия активации E) могут существенно отличаться. Для того чтобы оценить влияние кинетической схемы процесса пиролиза на динамику термического разложения, введены константы реакций

$$K_i = k_i \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Рассмотрено 13 возможных реакций термического разложения древесины (табл. 5, кинетические схемы см. на рис. 1–3).

На рис. 7 приведены зависимости $K_i(T_g)$. Анализ зависимостей показал, что интенсивная

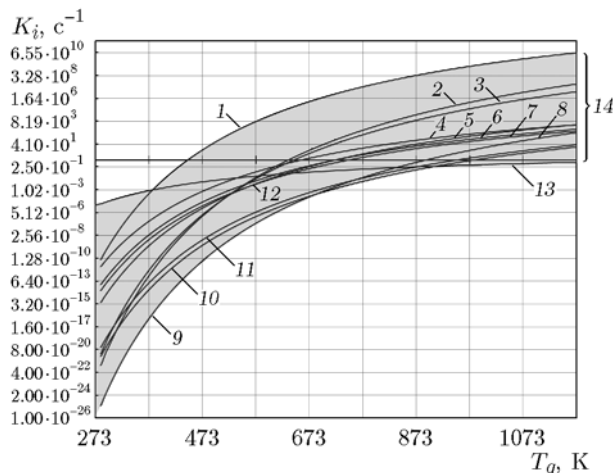


Рис. 7. Зависимости констант скоростей реакций термического разложения от температуры:

$i = 1-13$ — номер реакции, соответствующий номеру кривой, 14 — область действия реакции термического разложения

фаза (с высокими значениями K_i) термического разложения инициируется при температуре >500 К. Наибольшие значения K_i достигаются в реакции разложения промежуточного продукта А пиролиза гемицеллюлозы [41], наименьшие значения K_i — при термическом разло-

жении промежуточного компонента А в случае пиролиза целлюлозы [41]. Другими словами, кинетическая схема, приведенная в [41], включает в себя наиболее полный набор реакций, характерные скорости которых достигают как наивысших, так и наименьших значений. Стоит отдельно отметить зависимость 13, соответствующую упрощенной кинетической схеме одностадийного двухкомпонентного пиролиза [34]. Анализ зависимостей (1)–(13) показал, что зависимость (13) можно интерпретировать как наиболее соответствующую всем двенадцати рассмотренным вариантам модели в период индукции. Это означает, что времена задержки воспламенения, полученные с применением моделей [34, 37, 41], скорее всего, не будут значительно отличаться.

Однако стоит сказать, что использование критерия K_i при проведении сравнительного анализа различных кинетических моделей процесса пиролиза может быть недостаточно обоснованным вследствие того, что на процесс термической подготовки в первую очередь влияет тепловой эффект термического разложения, который обусловлен двумя факторами — скоростью и теплотой протекания реакции. Соответственно, можно сказать, что для оценки компенсационных эффектов целесообразно провести анализ влияния тепловых эффектов реакции на характеристики и условия термического разложения древесной биомассы. С целью проведения такого анализа решена следующая система уравнений:

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = (1 - \eta_i)K_i,$$

$$Q = \sum_{i=1}^n q_{td} \rho (1 - \eta_i) K_i,$$

где q_{td} — теплота термического разложения биомассы, Дж/кг.

На рис. 8 приведены зависимости теплового эффекта термического разложения частицы древесины от температуры. Наивысшие значения теплоты в процессе нагрева наблюдаются при температуре древесины 573 ÷ 673 К. Такая закономерность характерна для всех трех моделей пиролиза. Суммарные тепловые эффекты, полученные по моделям пиролиза [37, 41], выше по сравнению с моделью [34]. При этом в древесной частице могут протекать как экзо-, так и эндотермические реакции. В целом можно сказать, что суммарные тепловые эффекты пиролиза, рассчитанные по моделям [34, 37,

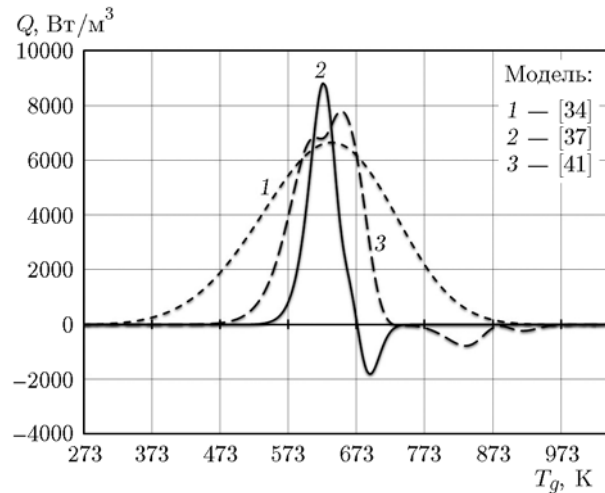


Рис. 8. Тепловой эффект термического разложения частиц древесины при различных кинетических схемах пиролиза

41], отличаются незначительно (не более чем на 12 %). Соответственно, вполне обоснованно можно утверждать, что выбор кинетической схемы пиролиза из вариантов [34, 37, 41] не окажет существенного влияния на характеристики и условия воспламенения. Последний вывод обусловлен еще и тем, что экзотермические тепловые эффекты, являющиеся характерными признаками моделей [34] и [37, 41] проявляются при температурах древесины выше 673 К. Древесные же частицы воспламеняются, как установлено в экспериментах [60], при гораздо меньших температурах — от 473 до 573 К.

5.2. Зажигание частицы древесины

На рис. 9 приведены зависимости времени задержки зажигания частиц древесной биомассы (с характерным размером $\delta \approx 3$ мм) от температуры внешней среды, вычисленные с использованием трех разных моделей пиролиза (одностадийные и многостадийная) и определенные в экспериментах.

Видно хорошее соответствие теоретических и экспериментальных интегральных характеристик зажигания. Причем наилучшее соответствие (отклонение не более 2.5 %) имеет место в случае применения модели пиролиза [34]. Соответственно математическая модель (1)–(22) при использовании схемы термического разложения [34] обладает самым высоким прогностическим потенциалом. Наиболь-

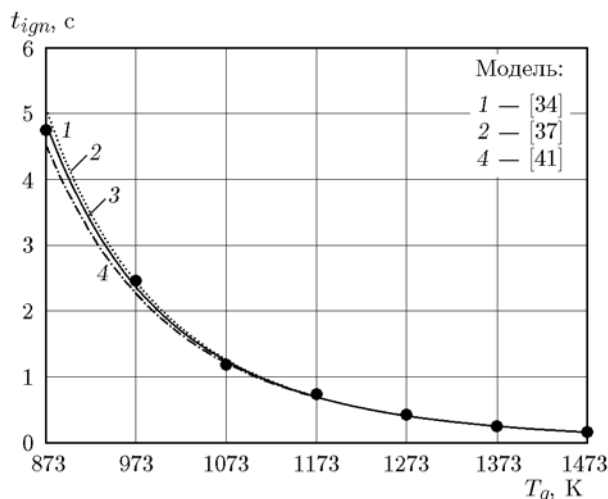


Рис. 9. Зависимости времени задержки воспламенения летучих частиц древесной биомассы от температуры внешней среды, полученные экспериментально (кривая 3) и теоретически (кривые 1, 2, 4) при различных кинетических схемах пиролиза

шие отклонения численно рассчитанных значений t_{ign} от экспериментальных (до 5 %) регистрируются при использовании подхода [41].

Проведенные теоретические исследования показали, что кинетическая схема термического разложения оказывает слабое влияние на характеристики зажигания частиц древесины (изменение t_{ign} составляет не более 5 %). Это обусловлено тем, что суммарный тепловой эффект термического разложения древесины незначительно (не более 5 %) отличается в трех рассмотренных кинетических моделях [34, 37, 41].

На рис. 10 приведены зависимости времени задержки зажигания коксового остатка частиц древесной биомассы от температуры внешней среды. Сравнительный анализ рис. 7 и 8 показал, что кокс загорается практически сразу после воспламенения летучих. Это обусловлено в первую очередь тем, что горящие летучие существенно интенсифицируют нагрев основного слоя топлива и, соответственно, инициируют термохимическое окисление кокса.

На рис. 11 приведены рассчитанные (при применении модели пиролиза [34]) поля температуры T/T_g в момент воспламенения частицы древесины кубической формы (с характерным размером $\delta = 3$ мм) при температуре внешней среды $T_g = 1470$ К. Зажигание газообразных продуктов пиролиза (рис. 11,а) начинается на

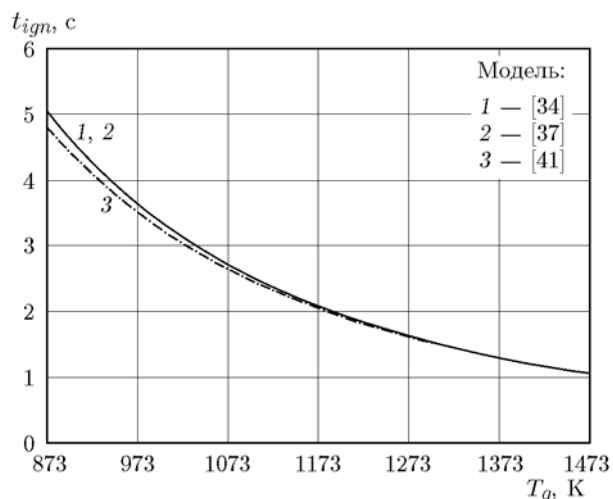


Рис. 10. Зависимости времени задержки зажигания кокса частиц древесной биомассы от температуры внешней среды при различных кинетических схемах пиролиза

расстоянии около 2.5 мм от поверхности частицы.

Отметим, что зажигание летучих происходит в районе ребер топливной частицы (кубической формы), а не граней (где наибольшая концентрация горючего). Это соответствует кадру рис. 5,в. Последнее обусловлено тем, что при нагреве топливной частицы кубической формы рёбра куба являются своеобразными «концентраторами» тепловых потоков. Соответственно, можно обоснованно предположить, что наиболее значимым фактором, определяющим условия и характеристики воспламенения, является прогрев топлива, а не кинетика горения.

На рис. 11,б приведены поля температуры в системе древесная частица — высокотемпературная среда в момент зажигания коксового остатка. Инициирование горения коксового остатка происходит на поверхностях ребер куба. Как уже говорилось ранее, они являются «концентраторами» тепловых потоков, поднимаемых из внешней среды к топливу.

При проведении опытно-конструкторских работ по разработке топочных устройств для сжигания биотоплива целесообразно выделять характерное время как термической подготовки, так и непосредственно зажигания. Для выполнения такого асимптотического анализа введена новая переменная — скорость нагрева топливной частицы:

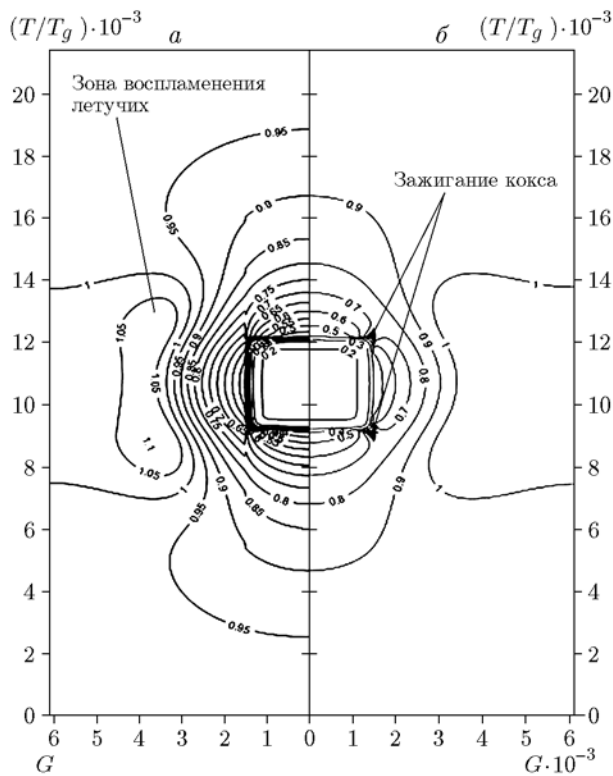


Рис. 11. Поля температуры в момент воспламенения летучих (а) и кокса (б) при нагревании частицы древесной биомассы кубической формы в высокотемпературной среде

$$\Theta = \frac{d\bar{T}}{dt},$$

где

$$\bar{T} = \frac{1}{V} \iiint T(x, y, z) dV.$$

Для установления доли времени прогрева во всем периоде инициирования горения выделим асимптотику функции скорости нагрева Θ . Для этого воспользуемся методом нахождения минимума функционала Θ на частных интервалах [61]:

$$\psi = \min \left\{ \int_t^{t+\tau} |\Theta(t) - \bar{\Theta}| dt \right\},$$

где $\bar{\Theta}$ — среднеквадратичное значение Θ . Из условия минимума функции ψ можно определить время начала термохимического реагирования горючего с окислителем.

На рис. 12 приведена зависимость функции ψ от времени при зажигании частиц древесины с характерным размером $\delta = 3$ мм

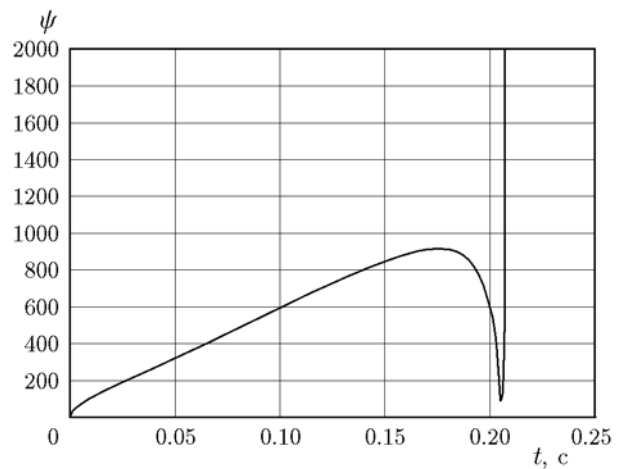


Рис. 12. Зависимость функции ψ от времени

при использовании модели пиролиза [34] и при температуре внешней среды $T_g = 1473$ К. Наименьшее значение ψ (экстремум) соответствует началу интенсивного термохимического взаимодействия горючего с окислителем (время начала газофазного воспламенения, равно $0.98 \cdot t_{ign}$). Соответственно, можно сделать вывод, что на продолжительность зажигания наибольшее влияние оказывают процессы термической подготовки. Химическая реакция непосредственного воспламенения занимает (до достижения температуры горения) не более 2 % от общего времени задержки.

На основании результатов проведенного анализа можно сформулировать гипотезу о физико-химических факторах, значимость которых проявляется в малом влиянии кинетической модели процесса пиролиза древесины на время задержки ее зажигания. Аррениусовская зависимость скорости химической реакции [42] от температуры и концентрации компонентов достаточна для объяснения полученных результатов.

При полном завершении пиролиза итоговый выход летучих не зависит от числа его стадий и состояния промежуточных продуктов. Пиролиз древесины, по данным [17], завершается при $T \leq 673$ К. Зажигание же частиц древесины происходит при $T > 873$ К. Поэтому детальное описание промежуточных стадий пиролиза не может оказать существенного влияния на состав продуктов при полном завершении реакции. Вторым фактором, определяющим условия и характеристики зажигания, является температура летучих, которая зави-

сит от интенсивности нагрева и скорости поглощения тепла в процессе пиролиза. Суммарный же тепловой эффект этого процесса (Q_{td}) складывается из тепловых эффектов промежуточных стадий. Поэтому если Q_{td} определяется в экспериментах с высокой достоверностью, то описание пиролиза в рамках одностадийной кинетической модели (кинетические параметры определены экспериментально) обеспечивает достоверный анализ условий и характеристик зажигания частиц древесины. Многостадийные кинетические модели, возможно, более эффективны при описании промежуточных состояний системы (при относительно низкой температуре), но в этом случае условия зажигания древесины не выполняются вследствие малого выхода летучих и недостаточной для их воспламенения температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненных теоретических и экспериментальных исследований не только расширяют современные представления о процессах газофазного зажигания конденсированных веществ в отношении характерных времен тепловых и химических процессов, но также и в отношении времен пиролиза и газофазного reagирования горючего с окислителем.

Полученные теоретические результаты (верифицированные экспериментальными данными) могут служить основой развития моделей газофазного зажигания конденсированных веществ с существенно более сложным (по сравнению с гомогенными) компонентным составом топлива и построения более детальных схем процесса образования горючих газообразных и твердых продуктов термического разложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Favero A., Massetti E. Trade of woody biomass for electricity generation under climate mitigation policy // *Resource and Energy Economics*. — 2014. — V. 36. — P. 166–190.
2. Dodder R. S., Kaplan P. O., Elobeid A., Tokgoz S., Secchi S., Kurkalova L. A. Impact of energy prices and cellulosic biomass supply on agriculture, energy, and the environment: An integrated modeling approach // *Energy Economics*. — 2015. — V. 51. — P. 77–87.
3. Liu B., Shumway R. C., Yoder J. K. Lifecycle economic analysis of biofuels: accounting for economic substitution in policy assessment // *Energy Economics*. — 2017. — V. 67. — P. 146–158.
4. Bertrand V. Carbon and energy prices under uncertainty: A theoretical analysis of fuel switching with heterogenous power plants // *Resource and Energy Economics*. — 2014. — V. 38. — P. 198–220.
5. Giannoccaro G., de Gennaro B. C., De Meo E., Prospero M. Assessing farmers' willingness to supply biomass as energy feedstock: Cereal straw in Apulia (Italy) // *Energy Economics*. — 2017. — V. 61. — P. 179–185.
6. Voytenko Y., Peck P. Organisational frameworks for straw-based energy systems in Sweden and Denmark // *Biomass and Bioenergy*. — 2012. — V. 38. — P. 34–48.
7. He L., English B. C., Menard R. J., Lambert D. M. Regional woody biomass supply and economic impacts from harvesting in the southern U.S. // *Energy Economics*. — 2016. — V. 60. — P. 151–161.
8. Lucena A. F. P., Clarke L., Schaeffer R., Szklo A., Rochedo P. R. R., Nogueira L. P. P., Daenzer K., Gurgel A., Kitous A., Kober T. Climate policy scenarios in Brazil: A multi-model comparison for energy // *Energy Economics*. — 2016. — V. 56. — P. 564–574.
9. Sawhney A., Rahul M. Examining the regional pattern of renewable energy CDM power projects in India // *Energy Economics*. — 2014. — V. 42. — P. 240–247.
10. Voytenko Y., Peck P. Organisational frameworks for straw-based energy systems in Sweden and Denmark // *Biomass and Bioenergy*. — 2012. — V. 38. — P. 34–38.
11. Vassilev S. V., Vassileva C. G., Vassilev V. S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview // *Fuel*. — 2015. — V. 158. — P. 330–350.
12. Akyu K. C., Balaban Y. Wood fuel trade in European Union // *Biomass and Bioenergy*. — 2011. — V. 35. — P. 1588–1599.
13. Wielgosinski G., Lechtanska P., Namiecinska O. Emission of some pollutants from biomass combustion in comparison to hard coal combustion // *J. Energy Inst.* — 2016. — V. 90, N 5. — P. 787–796.
14. Fan Weidong, Li Yu, Guo Qinghong, Chen Can, Wang Yong. Coal-nitrogen release and NO_x evolution in the oxidant-staged combustion of coal // *Energy*. — 2017. — V. 125. — P. 417–426.
15. Moreno A. I., Font R. Pyrolysis of furniture wood waste: Decomposition and gases evolved // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. — 2015. — V. 113. — P. 464–473.
16. Бойко В. М., Папырин А. Н., Поплавский С. В. О механизме воспламенения пылей в проходящих ударных волнах // *Физика горения и взрыва*. — 1991. — Т. 27, № 2. — С. 101–111.

17. **Di Blasi C.** Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2008. — V. 34. — P. 47–90.
18. **Никитин В. М.** Химия древесины и целлюлозы. — М.: Лесная промышленность, 1978.
19. **Branca C., Di Blasi C.** A summative model for the pyrolysis reaction heats of beech wood // *Thermochim. Acta.* — 2016. — V. 638. — P. 10–16.
20. **Thurner F., Mann U.** Kinetic investigation of wood pyrolysis // *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* — 1981. — V. 20. — P. 482–488.
21. **Chen Y., Aanjaneya K., Atreya A.** A study to investigate pyrolysis of wood particles of various shapes and sizes // *Fire Safety J.* — 2017. — V. 91. — P. 820–827.
22. **Gorton W. C., Knight J. A.** Oil from biomass by entrained-flow pyrolysis // *Biotechnol. Bioeng. Symp.* — 1984. — V. 14. — P. 15–20.
23. **Nunn T. R., Howard J. B., Longwell J. P., Peters W. A.** Product composition and kinetics in the rapid pyrolysis of sweet gum hardwood // *Ind. Eng. Proc. Des. Dev.* — 1985. — V. 24. — P. 836–844.
24. **Moreno A. I., Font R.** Pyrolysis of furniture wood waste: Decomposition and gases evolved // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* — 2015. — V. 113. — P. 464–473.
25. **Scott D. S., Piskorz J.** The flash pyrolysis of aspen-poplar wood // *Can. J. Chem. Eng.* — 1982. — V. 60. — P. 666–674.
26. **Scott D. S., Piskorz J.** The continuous flash pyrolysis of biomass // *Can. J. Chem. Eng.* — 1984. — V. 62. — P. 404–412.
27. **Horne P. A., Williams P. T.** Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass // *Fuel.* — 1996. — V. 75. — P. 51–59.
28. **Zanzi R., Sjostrom K., Bjornbom E.** Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor // *Fuel.* — 1996. — V. 75. — P. 545–550.
29. **Piskorz J., Majerski P., Radlein D., Scott D. S., Bridgwater A. V.** Fast pyrolysis of sweet sorghum and sweet sorghum bagasse // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* — 1998. — V. 46. — P. 15–29.
30. **Evans R. J., Milne T. A.** Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. Fundamentals // *Energy Fuels.* — 1987. — V. 1. — P. 123–137.
31. **Evans R. J., Milne T. A.** Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 2. Applications // *Energy Fuels.* — 1987. — V. 1. — P. 311–320.
32. **Antal M. J.** Effects of reactor severity on the gas-phase pyrolysis of cellulose- and kraft lignin-derived volatile matter // *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.* — 1983. — V. 22. — P. 366–375.
33. **Fundamentals of Biomass Thermochemical Conversion** / R. P. Overend, T. A. Milne, L. K. Mudge (Eds). — London: Elsevier, 1985.
34. **Гришин А. М., Сеницын С. П., Акимов И. В.** Сравнительный анализ термокинетических постоянных сушки и пиролиза лесных горючих материалов // *Физика горения и взрыва.* — 1991. — Т. 27, № 6. — С. 17–23.
35. **Natale G., Galgano A., Di Blasi C.** Modeling particle population balances in fluidized bed wood gasifiers // *Biomass and Bioenergy.* — 2014. — V. 62. — P. 123–137.
36. **Ciacchi T., Galgano A., Di Blasi C.** Numerical simulation of the electromagnetic field and the heat and mass transfer processes during microwave-induced pyrolysis of a wood block // *Chem. Eng.* — 2010. — V. 65. — P. 4117–4133.
37. **Shafizadeh F., Chin P. P. S.** Thermal Deterioration of Wood. — Amer. Chem. Soc., 1977. — (ACS Symp. Ser.; V. 43).
38. **Advances in Solar Energy** / K. W. Boer, J. A. Duffie. — Amer. Solar Energy Soc., 1982.
39. **Evans R. J., Milne T. A.** Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. Fundamentals // *Energy Fuels.* — 1987. — V.1. — P. 123–137.
40. **Antal M. J.** Effects of reactor severity on the gas-phase pyrolysis of cellulose- and kraft lignin-derived volatile matter // *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.* — 1983. — V. 22. — P. 366–375.
41. **Miller R. S., Bellan J.** A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics // *Combust. Sci. Technol.* — 1996. — V.126. — P. 97–137.
42. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Изд-во АН СССР, 1947.
43. **Линник Ю. В.** Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений. — М., 1962.
44. **Агроскин А. А., Глейбман В. Б.** Теплофизика твердого топлива. — М.: Недра, 1980.
45. **Абрамович Г. Н.** Теория турбулентных струй. — М.: Физматгиз, 1960.
46. **Leverett M. C.** Flow of oil-water mixtures through unconsolidated sands // *Trans. AIME.* — 1939. — V. 132. — P. 149.
47. **Бабий В. И., Куваев Ю. Ф.** Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. — М.: Энергоатомиздат, 1986.
48. **Maksimov V. I., Nagornova T. A., Kurilenko N. I.** Verification of conjugate heat transfer models in a closed volume with radiative heat source // *MATEC Web of Conf.* — V. 72. — N 01061.
49. **Branca C., Di Blasi C.** A summative model for the pyrolysis reaction heats of beech wood // *Thermochim. Acta.* — 2016. — V. 638. — P. 10–16.
50. **Виллюнов В. Н.** Теория зажигания конденсированных веществ. — Новосибирск: Наука, 1984.

51. Syrodoy S. V., Kuznetsov G. V., Zhakharevicha A. V., Gutareva N. Y., Salomatov V. V. The influence of the structure heterogeneity on the characteristics and conditions of the coal-water fuel particles ignition in high temperature environment // *Combust. Flame.* — 2017. — V. 80. — P. 196–206.
52. Park W. C., Atreya A., Baum H. R. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis // *Combust. Flame.* — 2010. — V. 157. — P. 481–494.
53. Страхов В. Л., Гаращенко А. Н., Кузнецов Г. В., Рудзинский В. П. Математическое моделирование теплофизических и термохимических процессов при горении вспучивающихся огнезащитных покрытий // *Физика горения и взрыва.* — 2001. — Т. 37, № 2. — С. 63–73.
54. Померанцев В. В. Основы практической теории горения. — Л.: Энергоатомиздат, 1986.
55. Mantzaras J. Catalytic Combustion of Syn-gas // *Combust. Sci. Technol.* — 2008. — V. 180. — P. 1137–1168.
56. Jian W. C., Jennifer W., Xiang L. S., Jin G. Single-step chemistry model and transport co-efficient model for hydrogen combustion // *Sci. China. Ser. Technol. Sci.* — 2012. — V. 55. — P. 2163–2168.
57. Zhang X., Wang T., Xu J., Zheng S., Hou X. Study on flame-vortex interaction in a spark ignition engine fueled with methane/carbon dioxide gases // *J. Energy Inst.* — 2018. — V. 91. — P. 133–144.
58. Roache P. J. *Computational Fluid Dynamics.* — Albuquerque: Hermosa Publ., 1976.
59. Самарский А. А. Локально-одномерные разностные схемы на неравномерных сетках // *Журн. вычисл. математики и матем. физики.* — 1963. — Т. 3, № 3. — С. 431–466.
60. Jones J. M., Saddawi A., Dooley B., Mitchell E. J. S., Werner J., Waldro D. J., Weatherstone S., Williams A. Low temperature ignition of biomass // *Fuel Process. Technol.* — 2015. — V. 134. — P. 372–377.
61. Саломатов В. В. Нелинейный тепломассоперенос — основа современных энергосберегающих технологий комплекса «сталь — прокат». — Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2005.

Поступила в редакцию 01.02.2018.

После доработки 31.07.2018.

Принята к публикации 12.09.2018.
