

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Баденко Владислав Вадимович

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ
ДЛЯ КИНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И МАТЕМАТИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ БИОМАССЫ В
ГИБРИДНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

Специальность 1.2.2. Математическое моделирование, численные методы и
комплексы программ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Козлов Александр Николаевич

Иркутск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. Характеристика проблемы и постановка задачи диссертации.....	15
1.1. Энергетическое использование и методы исследования низкосортного сырья.....	18
1.1.1. Термогравиметрический анализ.....	24
1.1.2. Методы кинетического анализа.....	27
1.2. Проблемы математического моделирования конверсии биомассы.....	38
1.3. Гибридные энергетические системы в контексте децентрализованного энергоснабжения.....	47
1.3.1. Комплексы программ в приложении к гибридным микросетям.....	53
1.4. Выводы по главе 1.....	56
Глава 2. Разработка модифицированного метода Коутса-Редферна для кинетического анализа на основе данных ТГА-МС.....	58
2.1. Описание классического метода Коутса-Редферна и постановка обратной задачи кинетики.....	58
2.2. Описание и верификация модифицированного метода Коутса-Редферна.....	61
2.3. Описание программно-вычислительного комплекса для обработки данных ТГА-МС и применения модифицированного метода Коутса-Редферна.....	76
2.4. Выводы к главе 2.....	79
Глава 3. Создание модели вычислительной гидродинамики реактора пиролиза.....	80
3.1. Описание исследуемого топлива.....	81
3.2. Термогравиметрическое исследование.....	82

3.3. Экспериментальное исследование биомассы в условиях пиролиза.....	84
3.4. Описание расчетной сетки	86
3.5. Описание кинетической модели и модели вычислительной гидродинамики	88
3.6. Верификация модели	91
3.7. Выводы к главе 3	97
Глава 4. Исследование работы электрогенератора на различном топливе в составе гибридной микросети с применением комплексов программ.....	99
4.1. Описание экспериментальной гибридной микросети.....	99
4.2. Экспериментальные исследования работы микросети.....	103
4.2.1. Описание методики эксперимента и проведение модельного эксперимента	103
4.2.2. Описание эксперимента на синтез-газе	107
4.3. Выводы к главе 4.....	114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	115
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	119
Приложение А. Графическое представление определения кинетических параметров для реакций образования газообразных веществ на основании масс-спектрометрических данных и ТГА при различной крупности биомассы	140
Приложение Б. Кинетические коэффициенты, полученные методом Коутса-Редферна	147
Приложение В. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ	149
Приложение Г. Акт о внедрении результатов диссертационной работы	150

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Общемировая тенденция по использованию возобновляемых источников энергии в рамках четвертого энергоперехода повышает актуальность исследований в этой области. В Российской Федерации одним из приоритетных направлений научно-технического развития [1] является развитие ресурсосберегающей энергетики. В эту область входят технологии энергетического использования углеродсодержащих материалов, в том числе биомассы. Использование биомассы в энергетике является важным направлением в контексте перехода к возобновляемым источникам энергии и снижения углеродного следа. В условиях глобального энергетического кризиса и ужесточения экологических норм технологии термохимической конверсии биомассы (пиролиз, газификация, прямое сжигание) приобретают особую значимость. Данный факт обусловлен несколькими причинами:

1. Экологическая значимость – биомасса является углеродно-нейтральным ресурсом, а ее использование способствует сокращению выбросов парниковых газов по сравнению с ископаемыми топливами.
2. Энергетическая эффективность – современные технологии позволяют получать из биомассы не только тепловую энергию, но и ценные химические продукты (синтез-газ, биоуголь, жидкие топлива).
3. Экономическая целесообразность – переработка отходов лесной и сельскохозяйственной промышленности в энергоносители снижает затраты на утилизацию и повышает рентабельность предприятий.
4. Необходимость оптимизации процессов – существующие установки термохимической конверсии требуют совершенствования для повышения эффективности, что невозможно без углубленного изучения кинетики процессов и разработки точных математических моделей.

Несмотря на существующий потенциал, технологии термохимической конверсии биомассы пока не получили широкого промышленного внедрения [2],

и еще не могут напрямую конкурировать с уже устоявшимися технологиями на основе невозобновляемых источников энергии. Для повышения эффективности таких технологий требуются более детальные экспериментальные и теоретические исследования, а также вычислительные инструменты компьютерного моделирования.

Степень разработанности темы исследования. Математическое моделирование пиролиза древесных отходов и разработка систем мониторинга гибридных микроэнергосистем являются активно развивающимися направлениями в энергетике и переработке биомассы. В последние годы эти темы привлекают внимание как российских, так и зарубежных исследователей.

Термохимическая конверсия древесных отходов изучается с точки зрения кинетики реакций, тепло- и массопереноса, а также оптимизации параметров процесса. Среди российских ученых можно отметить: Рыжкова А.Ф. [3; 4], разрабатывающего вопросы предварительной обработки топлива и его газификации с учетом региональной специфики; Кейко А.В. [5; 6], разрабатывающего теорию газификации топлив сложного состава; Кузнецова Г.В. [7], исследующего поведение жидкой фазы в процессах термохимической конверсии; Мунца В.А. [8], разрабатывающего расчетные модели различных реакторов конверсии биомассы; Стрижака П.А. [9], исследующего пиролиз композиционной биомассы.

Среди зарубежных ученых, внесших значительный вклад в эту область, можно выделить: Бриджватера А.В. [10; 11], исследовавшего термохимические процессы конверсии биомассы; Ди Бласи С. [12; 13], разработавшую детальные кинетические модели пиролиза; Вязовкина С. [14; 15; 16], создавшего оригинальный метод итерационного расчета кинетических параметров; Левеншпиля О. [17], предложившего методы моделирования химических реакторов, применимые к пиролизу и др.

Гибридные микроэнергосистемы, включающие возобновляемые источники энергии (ВИЭ), требуют интеллектуальных систем управления и мониторинга. Зарубежные исследования в этой области представлены работами: Ашок С. [18],

предложившего модель поиска оптимального компонентного состава гибридных микросистем; Нема П. [19], исследующего гибридные сети, совмещающие возобновляемые источники энергии и резервные дизельные генераторы; Афган Н. [20], разработавшего метод оценки устойчивости гибридной энергетической системы.

Существенный вклад в систематические исследования гибридных энергосистем внесли отечественные ученые: Воропай Н.И. [21; 22]; Клер А.М. [23]; Гамм А.З, Сидоров Д.Н. [24]; Велькин В.И.; Щеклеин С.Е. [25]; Суслов К.В.; Тягунов М.Г.; Тарасенко А.Б.; Филиппов С.П. и др.

Несмотря на значительное количество исследований, остается ряд нерешенных вопросов.

В области кинетики термохимических процессов:

- существующие методы кинетического анализа позволяют оценить общую энергию активации, но не учитывают индивидуальные реакции образования конкретных газообразных продуктов;
- недостаточно изучено влияние размера частиц биомассы, скорости нагрева и состава газовой среды на кинетические параметры.

В области математического моделирования реакторов конверсии:

- большинство моделей вычислительной гидродинамики основаны на упрощенных кинетических схемах, что снижает их точность;
- недостаточно исследований, связывающих данные термогравиметрии и масс-спектрометрии с параметрами моделирования.

В области программного обеспечения для анализа данных:

- существующие коммерческие и некоммерческие пакеты (Ansys, OpenFOAM) не всегда адаптированы для узкоспециализированных задач термохимической конверсии;
- отсутствуют удобные инструменты для автоматизированной обработки больших массивов экспериментальных данных.

Целью диссертационного исследования является: разработка численного метода для кинетического анализа и построение математической модели установки термохимической конверсии низкосортных твердых топлив на основе пакета вычислительной гидродинамики; интеграция разработанных модели и численного метода в комплексы программ, связанные с установками генерации энергии из возобновляемых источников.

В соответствии с целью работы были поставлены задачи:

1. Осуществить модификацию численного метода Коутса-Редферна для решения обратной кинетической задачи в условиях термохимической конверсии твердых топлив по результатам инструментальных исследований (термический анализ и масс-спектрометрия).
2. Сформировать математическую модель реактора термохимической конверсии биомассы; интегрировать в модель, основанную на уравнениях Навье-Стокса и модели турбулентности Ментера, механизм реакций образования газообразных веществ и кинетическую модель с использованием данных, полученных с помощью модификации метода Коутса-Редферна.
3. Осуществить экспериментальное исследование работы электрогенератора в составе гибридной микросети на различном топливе и получить данные об эффективности работы на синтез-газе.
4. Разработать программное обеспечение для проведения аналитических исследований на основе данных о функционировании гибридной микросети лабораторного масштаба, использующей возобновляемые источники энергии, в том числе газогенераторную электростанцию на древесных отходах.
5. Разработать реализацию математической модели реактора термохимической конверсии биомассы на основе пакета вычислительной гидродинамики, провести вычислительный эксперимент и верифицировать модель. Разработать программные решения для автоматизированной обработки и визуализации результатов инструментальных исследований по теме диссертационной работы.

Объектом диссертационного исследования является гибридная энергосистема, включающая в себя реактор термохимической конверсии биомассы.

Предметом диссертационного исследования является разработка и экспериментальная апробация методов и вычислительных инструментов для кинетического анализа и математического моделирования термохимической конверсии биомассы в гибридных энергетических системах.

Научная новизна диссертационной работы заключается в комплексном подходе, объединяющем усовершенствованные методы кинетического анализа, моделирование на основе уравнений вычислительной гидродинамики и разработку программных решений, направленных на повышение эффективности энергетических систем на основе возобновляемых ресурсов. Для этого разработаны новые и усовершенствованы имеющиеся подходы к проведению численных экспериментов, а также предложены программно-вычислительные комплексы:

Модифицированный вычислительный метод Коутса-Редферна для расчета кинетических коэффициентов термохимической конверсии биомассы. Модификация метода заключается в замене подынтегральной функции степени конверсии в исходном уравнении на промежуточную подынтегральную функцию и использовании расширенного набора входных данных (термического анализа и масс-спектрометрии): эффективную массу образца, скорость нагрева, расход транспортного газа, масс-спектры транспортного газа и образующихся газовых компонентов. Такая модификация численного метода позволила учесть нелинейные эффекты и рассчитать кинетику образования каждого газообразного продукта реакции. Метод направлен на решение обратной кинетической задачи в условиях изменения температуры и протекания комплексных реакций конверсии.

Комплексная математическая модель реактора пиролиза учитывает термохимические процессы, гидродинамику, тепломассоперенос, и позволяет проводить численные эксперименты, необходимые для оптимизации режимов работы реакторов и масштабирования их мощностного ряда. Модель позволяет

использовать новые данные о термохимической конверсии биомассы, полученные модифицированным методом Коутса-Редферна.

Проведенное экспериментальное исследование работы электрогенератора в составе гибридной микросети лабораторного масштаба позволило получить данные об эффективности данного узла и энергосистемы в целом, необходимые для дальнейшей оптимизации системы.

Разработанное программное обеспечение, направленное на исследование работы гибридной микросети и проведение кинетического анализа используемых топлив позволяет расширить возможности для проведения аналитических исследований.

Модифицированный метод был реализован в виде специализированного программно-вычислительного комплекса, который обеспечивает автоматизированную обработку экспериментальных данных, визуализацию результатов и экспорт данных для дальнейшего моделирования.

Теоретическая значимость работы. Разработанная модификация численного метода Коутса-Редферна позволила повысить точность расчета кинетических параметров за счет учета нелинейных эффектов и корреляции с данными термического анализа и масс-спектрометрии. Данный результат открывает новые возможности для моделирования сложных многостадийных процессов конверсии биомассы. В разработанную математическую модель реактора термохимической конверсии интегрированы кинетические параметры, полученные модифицированным методом, что способствует развитию методов многомасштабного моделирования термохимических процессов.

Практическая значимость работы. Проведенные экспериментальные исследования, сопряженные с фундаментальными исследованиями (модификация численного метода), прикладным программированием и инженерными разработками (моделирование, мониторинг энергосистем), способствуют развитию возобновляемой энергетики, оптимизации термохимических процессов и внедрению цифровых технологий в энергетику. Разработанные программные

комплексы обеспечивают воспроизводимость расчетов и дальнейшее развитие метода определения кинетических параметров.

Методология и методы исследования. В работе использовано сочетание различных методов исследования: инструментальные, численные, экспериментальные. Инструментальные исследования для получения кинетических параметров проводились с применением комплекса синхронного термического анализа STA449 F1 производства компании Netzsch, Германия; а также макротермогравиметрического анализатора TGA 801 LECO, США. Разработанные математические модели основаны на уравнениях вычислительной гидродинамики и гетерогенной кинетики, которые реализуются в программном пакете Ansys CFX. Экспериментальные исследования проводились с использованием лабораторной установки пиролиза и гибридной энергосистемы с возобновляемыми источниками энергии. Программные комплексы реализованы на языке программирования Python, система мониторинга реализована на языке программирования JavaScript и языке разметки HTML.

Положения, выносимые на защиту.

1. Модификация численного метода Коутса-Редферна, заключающаяся в использовании расширенного набора входных данных (термического анализа и масс-спектрометрии) и замене подынтегральной функции степени конверсии в исходном уравнении, позволяющая получить новые данные о кинетике термохимической конверсии.
2. Математическая модель реактора пиролиза древесной биомассы, использующая новые данные, полученные модифицированным методом Коутса-Редферна, позволяющая получить более точную оценку параметров конверсии.
3. Экспериментальное исследование работы электрогенератора в составе гибридной микросети на синтез-газе и модельной смеси, необходимое для анализа работы данного узла и энергосистемы в целом.
4. Система мониторинга работы гибридной микросети в виде программно-вычислительного комплекса, направленная на аналитическое исследование работы энергосистемы.

5. Реализация математической модели реактора пиролиза древесной биомассы с использованием пакета вычислительной гидродинамики (CFD) Ansys. Реализация модифицированного метода в виде прикладного программно-вычислительного комплекса, предназначенного для получения данных о кинетических параметрах и визуализирующего результаты расчетов.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 1.2.2. Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ (технические науки) по следующим пунктам:

П.3. Реализация эффективных численных методов и алгоритмов в виде комплексов проблемно-ориентированных программ для проведения вычислительного эксперимента (положения 1, 5, выносимые на защиту).

П.4. Разработка новых математических методов и алгоритмов интерпретации натурального эксперимента на основе его математической модели (положения 1, 2, выносимые на защиту).

П.9. Постановка и проведение численных экспериментов, статистический анализ их результатов, в том числе с применением современных компьютерных технологий (технические науки) (положения 3, 4 и 5, выносимые на защиту).

В диссертации присутствуют оригинальные результаты из трёх областей:

1. Математическое моделирование. Динамическая модель процессов, протекающих в реакторе пиролиза биомассы, на основе дифференциальных уравнений вычислительной гидродинамики.
2. Численные методы. Новый оригинальный вычислительный метод расчета кинетических параметров по данным совмещенного термического и масс-спектрометрического исследования, являющийся модификацией метода Коутса-Редферна.
3. Комплексы программ. Проблемно-ориентированная программная реализация предложенного подхода к обработке данных эксперимента. Внедрение системы мониторинга работы экспериментальной установки.

Достоверность результатов работы. Достоверность результатов обеспечивается применением современного высокоточного оборудования для исследования термохимической конверсии топлив, воспроизводимостью результатов измерений и расчетов, сопоставлением полученных результатов с известными литературными данными, применением стандартизированных и известных методов кинетического анализа, уравнений вычислительной гидродинамики.

Апробация работы. Результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на мероприятиях международного уровня: Международная конференция «Системные исследования в энергетике 2025» (Иркутск, ИСЭМ СО РАН), Международная конференция «Современные проблемы обратных задач, посвященная 85-летию академика РАН В.Г. Романова» (2023, Новосибирск, ММЦ ИМ СО РАН), Международная конференция «BRICS project: Thermochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass/Wastes into Bioenergy» (2023, Кейптаун, University of the Witwatersrand), Международная конференция «1st Sustainable Bioenergy and Processes Conference» (2021, Кейптаун, University of the Witwatersrand), Международные семинары «BRICS workshop» (2021–2023, Кейптаун, University of the Witwatersrand).

Также, результаты докладывались и обсуждались на мероприятиях всероссийского уровня: Всероссийская школа молодых ученых с международным участием "Роль возобновляемой энергетики при переходе к углерод-нейтральной экономике" (Москва, 2024, ИНЭИ РАН и Географический факультет МГУ им. Л.В. Ломоносова при поддержке РФФ), XI Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов» (2021, Иркутск, ИРННТУ), Межрегиональная молодежная научная конференция с международным участием «Science Present and Future: Research Landscape in the 21st century» (2023, Иркутск, ИНЦ СО РАН), VI Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг» (2022, Иркутск, ИРННТУ), Всероссийские

конференции «Системные исследования в энергетике» (2021 – 2023, Иркутск, ИСЭМ СО РАН).

Результаты были отмечены призовыми местами на конференциях и конкурсах научно-исследовательских работ, повышенной и именной стипендиями ИСЭМ СО РАН (2023 – 2025), стипендией Губернатора Иркутской области (2024), стипендией Президента Российской Федерации (2025).

Результаты работы использовались в рамках проектов: РФФИ 19-58-80016 БРИКС_т «Термохимическая конверсия лигноцеллюлозной биомассы и отходов в газовое и жидкое топливо для использования в двигателях внутреннего сгорания» (2020–2022), РФФИ 18-29-24047 мк «Исследование термодинамики и кинетики термохимических превращений лигноцеллюлозного сырья в целях повышения эффективности его использования в энергетических и утилизационных установках» (2018-2020), РФФИ 19-08-00744 А «Исследование процессов спекания при слоевом сжигании твердых бытовых отходов» (2019–2021), РФФИ 24-29-00596 «Разработка эффективной технологии пеллетизации древесных и агропромышленных отходов» (2024-2025), ФЦП-БРИКС (номер соглашения с Министерством науки и высшего образования РФ от 14 октября 2022 г. № 075-15-2022-1215) «Моделирование и методы управления киберфизическими системами в мультиэнергетических микросетях» (2022–2023), Минобрнауки РФ № 13.ЦКП.21.0038 «Реализация мероприятий и выполнение работ по дооснащению Высокотемпературного контура, обеспечивающих комплексное развитие инфраструктуры исследовательской деятельности, повышение уровня ее доступности и роста эффективности ее использования» (2021–2023), Минобрнауки РФ со странами Африки № 075-15-2024-651 «Разработка технологии пирогазификации коксования углей с получением коксов с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками» (2024–2025), Минобрнауки РФ со странами БРИКС № 075-15-2024-659 «Устойчивое повышение ценности биомассы в рамках взаимосвязи вода-продовольствие-энергия: подход экономики замкнутого цикла для повышения эффективности использования ресурсов в условиях меняющегося климата» (2024–2026).

Публикации по теме диссертационной работы. По теме диссертационной работы опубликовано 16 статей, в том числе 4 – в рецензируемых научных изданиях журналах, рекомендованных ВАК РФ по специальности 1.2.2 (К2), 3 – в рецензируемых изданиях, индексируемых в Scopus и Web of Science (Q1 и Q2), 9 – в иных изданиях. Получено одно авторское свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 179 наименований, 4 приложений. Общий объем работы составляет 150 страниц, включает 46 рисунков и 9 таблиц.

Личный вклад автора. При осуществлении диссертационного исследования автором лично выполнены следующие работы:

- проведен термический анализ образцов биомассы на комплексе термического анализа;
- проведен кинетический анализ термохимической конверсии биомассы;
- разработан и зарегистрирован вычислительный метод, использующий данные масс-спектрометрии, полученные методом термического анализа;
- создана программная реализация вычислительного метода;
- выполнено формирование данных для математического моделирования реактора конверсии;
- создана математическая модель реактора конверсии на базе пакета Ansys;
- произведено сопоставление результатов численного моделирования с экспериментальными данными;
- разработана и внедрена система мониторинга лабораторной микросети на языках JavaScript и HTML.

Часть работы выполнена автором совместно с коллегами:

- экспериментальные исследования работы гибридной микросети выполнены при поддержке к.т.н. А.Н. Козлова, к.х.н. М.В. Пензика, инж. М.С. Кацуба; аспиранта Сосновского И.К.
- в обсуждении результатов работы приняли участие к.т.н. А.Н. Козлов, к.х.н. М.В. Пензик.

Глава 1. Характеристика проблемы и постановка задачи диссертации

Согласно приведенному во введении описанию, для повышения эффективности технологий энергетического использования биомассы и других возобновляемых источников энергии необходимы натурные и вычислительные эксперименты. При внедрении возобновляемых источников энергии в существующие энергосистемы или при создании новых энергосистем ключевую роль играют сбор и интерпретация информации о различных параметрах системы, как в ходе штатной работы, так и при проведении отладочных работ. Важность проведения аналитических исследований работы энергосистем с возобновляемыми источниками энергии обусловлена структурой этих систем: наличие узлов с отличающимися источниками энергии, взаимодействие этих узлов с системами аккумуляции энергии, непостоянная выработка у некоторых возможных узлов (например, при использовании солнечной энергии).

Помимо сбора и аналитической обработки данных о системе в целом, рассмотрение и оптимизация отдельных узлов также является важной задачей. Особенное внимание требуется для энергосистем, включающих в себя газогенераторы на биомассе и соответствующие генераторы, адаптированные под продукты термохимической конверсии, в том числе синтез-газ. Эффективность этих систем обусловлена режимами работы, составом и свойствами используемого сырья, устройством реактора и систем очистки. При решении задач по повышению эффективности применяются инструментальные комплексы для исследования свойств исходного сырья и математического моделирования для оценки протекающих в реакторной зоне процессов.

Для проведения вычислительных экспериментов при моделировании любого объекта необходимы достоверные входные данные. Эти данные могут быть получены путем использования различных инструментальных комплексов. В контексте реакторов термохимической конверсии входными данными являются

свойства исходного сырья, а в качестве инструментальных комплексов применяются комплексы синхронного термического анализа и применение стандартизированных методов технического анализа. На основании данных, характеризующих поведение исследуемого образца в условиях термохимической конверсии, могут быть получены кинетические коэффициенты. Таким образом решается обратная кинетическая задача в условиях регулярного режима нагрева. Общепринятые методы расчета кинетических коэффициентов (энергия активации, предэкспоненциальный множитель) предполагают исследование только обобщенных кинетических реакций. По этой причине методы, направленные на получение характеристик отдельных реакций или совокупности реакций по образованию отдельного компонента, представляют большой интерес. Рассчитанные кинетические коэффициенты используются в моделировании в качестве входных данных об обобщенной химической реакции.

Решение задач, связанных с термохимической конверсией биомассы, неразрывно связано с применением различных проблемно-ориентированных программных комплексов. Программные комплексы могут быть направлены как на решение многоступенчатых задач по моделированию, так и на упрощение процесса исследования данных инструментальных исследований. Постобработка и предобработка данных, полученных в ходе экспериментальных и инструментальных исследований, а также вычислительных экспериментов, существенно облегчает проведение аналитической работы.

В рамках диссертационной работы рассматривается энергосистема, основанная на возобновляемых источниках энергии – биомассе и солнечной энергии. Таким образом, для повышения эффективности узлов энергосистемы используются: система мониторинга работы энергосистемы в целом, математическое моделирование одного из ее узлов – реактора конверсии, кинетический и инструментальный анализ исходного сырья. В ходе кинетического анализа предложен оригинальный модифицированный метод, направленный на получение детальной информации о кинетике образования газовых, жидких и твердых продуктов термохимической конверсии биомассы.

Алгоритм проведения диссертационного исследования представлен на Рисунке 1.1.

В данной главе более подробно поставлены задачи исследования и возникающие в ходе их решения подзадачи, рассмотрены применяемые аналитические, расчетные и инструментальные методы и подходы, приведены примеры исследований по тематике термохимической конверсии. Далее приведена краткая характеристика параграфов главы.

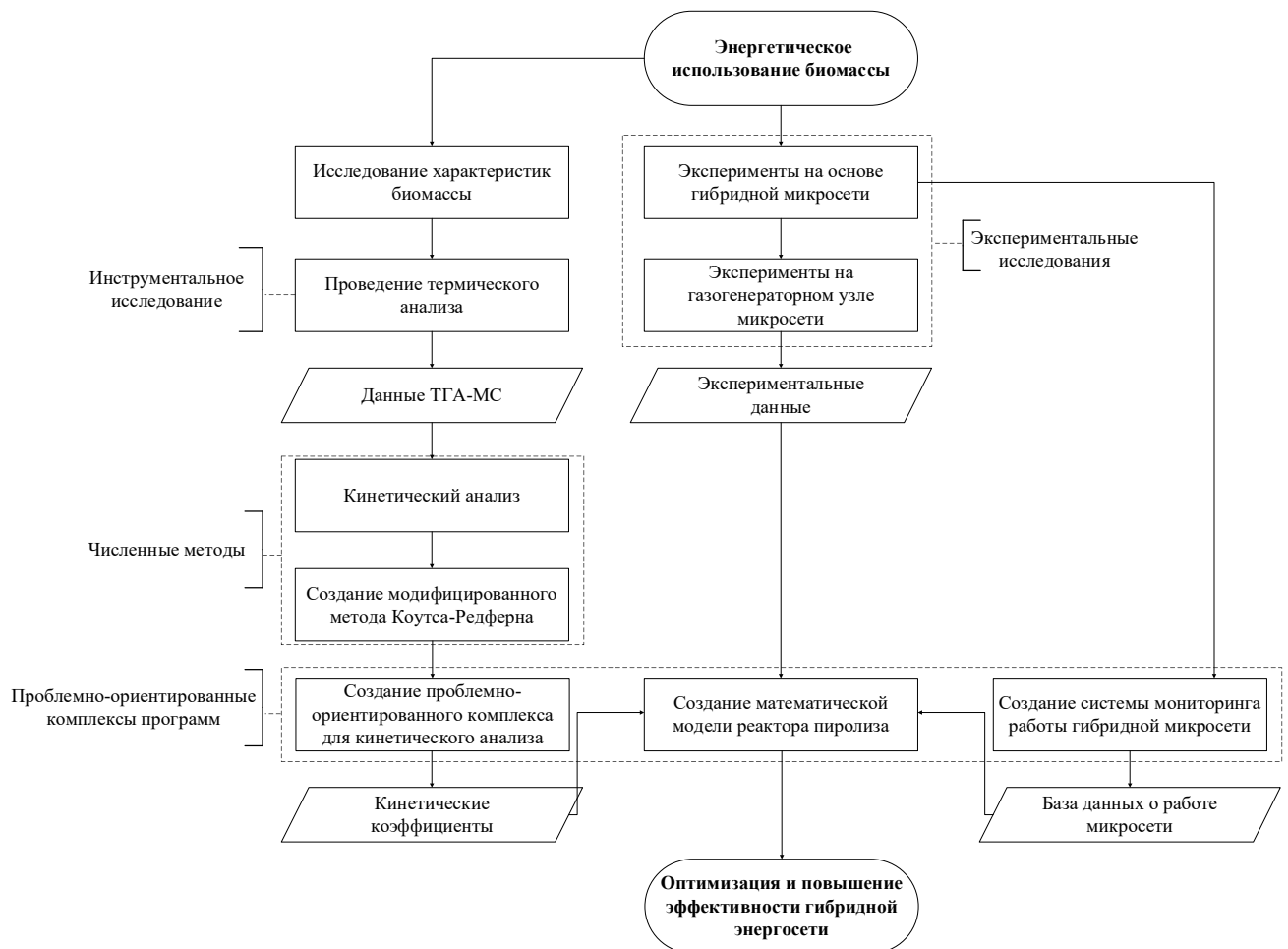


Рисунок 1.1 – Алгоритм, отражающий этапы диссертационной работы

В п. 1.1 приводится анализ предметной области энергетического использования биомассы, описываются подвиды термохимической конверсии и их целевые продукты. Представлен обзор применения комплексов термического

анализа для описания свойств конкретного энергетического сырья для дальнейшего использования этих данных при оптимизации режимов работы. Описаны распространенные методы кинетического анализа данных термогравиметрии и их ключевые особенности.

В п. 1.2 приведены основные уравнения, используемые при математическом моделировании термохимической конверсии биомассы, описаны принципы работы пакетов вычислительной гидродинамики. Представлено описание принципов работы наиболее распространенного метода численного решения.

В п. 1.3 описаны гибридные микросети, выбор технологий и подбор оборудования, сильные и слабые стороны различных источников энергии, применяемые в контексте гибридных микросетей программные комплексы.

В последующих главах приведено описание расчетных и экспериментальных исследований, опирающихся на теоретические и аналитические подходы и методы, рассмотренные в главе 1.

1.1. Энергетическое использование и методы исследования низкосортного сырья

Вопросы энергетического использования различных возобновляемых источников энергии включены в директивы научного и технического развития многих стран [1; 26]. Это стимулирует развитие технологий, использующих возобновляемые источники энергии, и повышает актуальность исследований, направленных на повышение энергетической и экономической эффективности этих технологий. Исследования в этой области проводятся по всему миру. Одним из видов возобновляемых источников энергии являются низкосортные материалы.

Различные группы отходов и низкосортных материалов принято объединять под общим термином биомасса. Также биомассу можно классифицировать по происхождению на лигноцеллюлозную биомассу (древесные и

сельскохозяйственные отходы, энергетические культуры) и не лигноцеллюлозную (твердые коммунальные отходы, шламы, навоз, водоросли, органическая часть осадков сточных вод) (Рисунок 1.2). С точки зрения энергетического использования биомасса может быть использована как напрямую (прямое сжигание), так и после предварительной обработки (сушка, пеллетизация, торрефикация) или в особых условиях (пиролиз, газификация, биохимическая конверсия). Выбор условий конверсии или необходимости применения предварительной подготовки напрямую зависит от целевых продуктов и установленных требований. Существуют подходы и приборы, предназначенные для изучения характеристик биомассы. Помимо технического анализа по стандартизированным методикам ГОСТ и ASTM (American Society for Testing and Materials) применяются комплексы термогравиметрического анализа и масс-спектрометрия. Данные термогравиметрии могут быть использованы не только для описания разложения образца, но и для кинетического анализа.

Без предварительной обработки биомасса малоэффективна для энергетического использования в силу высокого содержания влаги, гидрофильного характера, неоднородного состава, низкой теплотворной способности и волокнистой структуры [27]. Преобразование биомассы в топливо более высокого качества и возможные сопутствующие продукты с добавленной стоимостью имеет большое значение и вызывает интерес у исследователей.

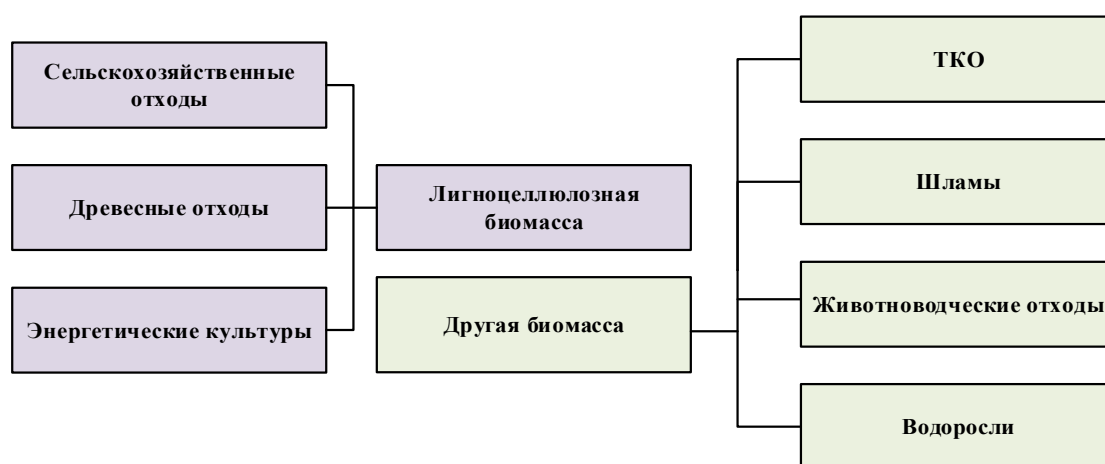


Рисунок 1.2 – Различные подвиды биомассы

Биомасса может иметь различный состав, включающий в себя углерод, водород, кислород, азот, серу и неорганические вещества в различных пропорциях [28]. Древесная и различная растительная биомасса может рассматриваться как композитный материал из кислородсодержащих органических полимеров. Такие виды биомассы можно классифицировать как лигноцеллюлозную биомассу, преимущественно состоящую из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы. Большое количество кислорода в составе является существенным отличительным признаком по сравнению с ископаемым топливом [29].

Другие химические фракции в лигноцеллюлозной биомассе представлены небольшим количеством неорганических веществ (которые при термическом разложении превращаются в золу) и низкомолекулярными экстрактивными веществами, такими как смолы, жиры и воски. Биомасса может быть преобразована с помощью биохимической или термохимической конверсии. Тема биохимической конверсии в работе не освещается. Направления энергетического использования биомассы показаны на Рисунке 1.3.

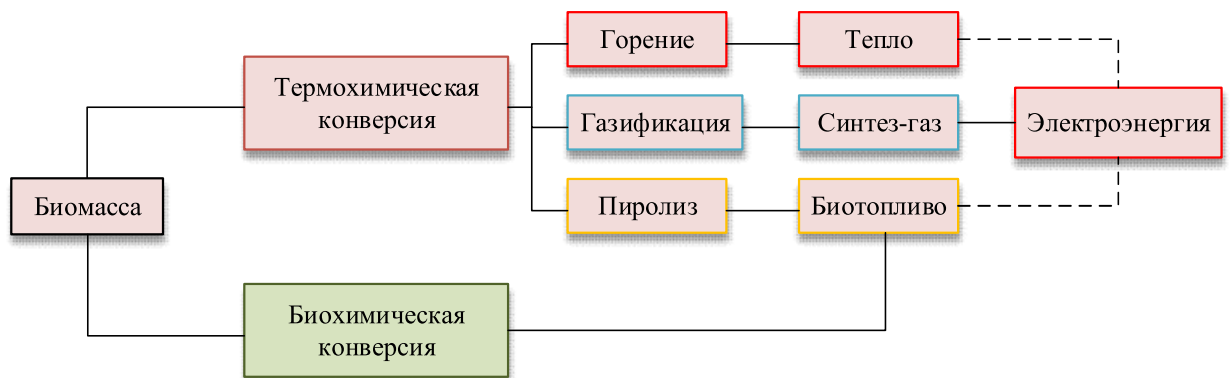


Рисунок 1.3 – Направления энергетического использования биомассы

Термохимическая конверсия биомассы подразделяется на: прямое сжигание, направленное на получение тепловой энергии и пара; пиролиз,

направленный на получение твердого, жидкого и газообразного топлива; газификацию, предполагающую получение синтез-газа.

Традиционным методом использования биомассы является прямое сжигание в целях получения тепловой энергии в промышленных и бытовых целях. Одним из важнейших условий эффективной конверсии при прямом сжигании является предварительная подготовка, которая может заключаться в обсушивании, пеллетезации или брикетировании сырья. Изготовление брикетов и пеллет осуществляется из торфа, отходов сельскохозяйственного происхождения и деревообрабатывающей промышленности. Особый интерес вызывают технологии сжигания биомассы совместно с углем и другими видами топлива [30]. Этот подход используется в целях получения экономической и экологической выгоды. Существует целый ряд промышленных и пилотных установок, осуществляющих прямое сжигание угля вместе с растительной биомассой [31]. При очень высоких скоростях нагрева, подобно углю, может применяться измельченная до пылеобразного состояния (с диаметром частиц порядка микрометра) биомасса [32].

Пиролиз — это процесс термического разложения углеродсодержащих материалов при отсутствии в системе кислорода или других окислителей [33]. Исходное сырье помещается в инертную атмосферу, например, азот или аргон, при температуре от 300 до 800 °С. Параметры процесса, определяющие выход продуктов пиролиза: температура реакции, время пребывания, скорость нагрева, [34] физико-химическая предварительная обработка, размер частиц, геометрическая конфигурация реактора, теплоноситель и вид биомассы. Исходя из этого, пиролиз подразделяется на быстрый, промежуточный и медленный. Для повышения энергоэффективности и получения продуктов со специфическими свойствами используются подходы, альтернативные традиционному пиролизу, например, совместный или каталитический пиролиз. При таком подходе вместо использования одного вида сырья сочетаются два или более видов биомассы для получения смеси продуктов [35].

Быстрый пиролиз характеризуется высокой степенью преобразования сырья в жидкие продукты при характерном температурном диапазоне процесса от 300 до 600 °С. Быстрый пиролиз ориентирован на получение максимального количества конденсируемого газа, что может быть достигнуто при высоких скоростях нагрева. Типичное время выдерживания (нагревания) для быстрого пиролиза находится в диапазоне 0,5 – 10 секунд [36]. Возможны случаи, при которых время выдерживания необходимо продлить до 30 – 60 секунд. Так, в работе [37] исследователи столкнулись с необходимостью увеличения времени пиролиза для получения желаемых продуктов, связанной с конкретной конструкцией установки и влиянием слоя непрореагировавшей биомассы. Для быстрого пиролиза также существует вариация, называемая флеш-пиролиз, характеризуемая временем нагревания сырья в диапазоне 0,5–1 секунд до 700–1000 °С. Для некоторых видов сырья такой подход является более эффективным по сравнению с быстрым пиролизом [38].

Медленный пиролиз, в отличие от быстрого, характеризуется высокой степенью конверсии в твердый продукт и постепенным выделением газообразных продуктов при температурах от 300 до 500 °С. При медленном пиролизе образуется больше древесного угля, чем при быстром пиролизе. Несколько сниженная температура реакции, более низкая скорость нагрева и вторичные реакции из-за более длительного времени пребывания являются основными причинами образования древесного угля в этом процессе. Время пребывания в реакторной зоне при медленном пиролизе может варьироваться в диапазоне 30–60 минут и более. В работе [39] показано исследование биомассы при различном времени пребывания – 30, 45 и 60 минут. Медленный пиролиз - процесс, наиболее близкий к технологии торрефикации.

Торрефикацию можно рассматривать как низкотемпературный пиролиз с низкой конверсией биомассы, протекающий при температуре ниже 300°С. Скорости нагрева при медленном пиролизе и торрефикации схожи. Целью торрефикации является получение твердого топлива, называемого торрефицированной биомассой, превосходящей по своим характеристикам

исходное сырье [40; 41] за счет снижения содержания влаги и выделения некоторых летучих веществ в ходе термообработки. Существует вариация торрефикации, связанная с добавлением в систему высокого давления и жидкости, называемая гидротермальной торрефикацией [42].

Газификация — это процесс термохимической конверсии углеродсодержащих материалов при контролируемом количестве углекислого газа, кислорода, пара или их комбинации при повышенных температурах и отсутствии полного сгорания. Целью газификации является получение смеси газов, обозначаемой как синтез-газ (сингаз). Верхняя температурная граница процесса находится в диапазоне 800 – 1300 °С [43]. При определенных условиях газификация предпочтительнее других термохимических процессов благодаря нескольким факторам, которые делают ее выгодной для конкретных применений и видов сырья [44]. Как и пиролиз, эта технология позволяет использовать различные источники сырья, в том числе различные отходы. Состав получаемого газа варьируется в зависимости от параметров процесса и состава сырья. По сравнению с прямым сжиганием, газификация обеспечивает более высокий коэффициент преобразования энергии [45]. При разработке современных процессов газификации значительное внимание уделяется очистке выбросов, в том числе захоронению CO₂.

Выбор подвида термохимической конверсии зависит от конкретного применения и поставленных задач. Технологии термохимического преобразования биомассы являются актуальной темой для исследований [46] и имеют потенциал для более широкого внедрения в промышленность [47]. Проведение исследований, изучающих механизмы, протекающие в установках для термохимической конверсии биомассы, необходимо для разработки эффективных и стабильных технологических решений. Одним из актуальных исследовательских инструментов в рамках этой темы является синхронный термический анализ (СТА), сочетающий в себе несколько аналитических узлов. Основой такого анализа является регистрация изменения массы образца в условиях контролируемого нагрева – термогравиметрический анализ (ТГА).

1.1.1. Термогравиметрический анализ

При проведении термического анализа температурные программы могут значительно варьироваться в зависимости от целей исследования. Как правило, используется нагрев с постоянной скоростью. Применяются также изотермические и комбинированные режимы. В рамках исследования строго контролируется обдув образца транспортным газом и окислителем (или инертным газом, в зависимости от необходимых условий). Преимуществом использования ТГА является возможность с высокой чувствительностью регистрировать изменения массы. Также метод обладает относительно высокой скоростью проведения анализа (т.н. экспрессностью) и имеет возможность использования заданной газовой среды, в том числе и газовых смесей. Кроме того, в рамках этого метода возможно чередование и различных сред, и различных термических режимов в любых комбинациях. Исследование, как правило, проводится с мелкими частицами. При использовании такого подхода достигается равномерное распределение в тигле. Это важно при контакте с окислительной газовой средой и улучшает чувствительность методов, регистрирующих термические эффекты реакций.

Кроме изучения изменения массы образца при конверсии, интерес для исследования представляют сопутствующие тепловые эффекты [48]. Поэтому среди исследователей широко используются комплексы, совмещающие термогравиметрию с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) [49]. Также известно, что процесс декомпозиции биомассы сопровождается выделением различных газообразных продуктов, вследствие чего комплекс термогравиметрического анализа дополняется квадрупольным масс-спектрометром в целях изучения качественного состава выделяющихся газов [50; 51]. Ключевым принципом таких исследований является одновременная регистрация термоаналитических измерений и регистрация выделяющихся газов. Только соблюдение этого условия позволяет корректно интерпретировать

получаемые результаты [52]. Осуществляемое ими разделение ионов по отношению массы к заряду дает возможность качественной идентификации летучих веществ [53].

Кроме использования ТГА со всеми дополнительными возможностями, при анализе топлив широкое применение имеют элементные анализаторы, дающие предварительную оценку состава сырья. Например, в работе [54] с помощью элементного анализатора изучается содержание углерода, водорода, азота и серы в составе сырья. При необходимости идентификации конкретного элемента, в исследовании может быть использована хроматография. Анализ газовых продуктов, образующихся в процессе конверсии биомассы, позволяет существенно увеличить глубину исследования и дополняет математические модели, описывающие этот процесс.

Немалое внимание исследователей направлено на изучение гетерогенного горения биомассы и других топлив при различных условиях эксперимента, например, скорости нагрева и газовой среды. Под гетерогенным горением подразумевается взаимодействие биомассы или других топлив с разными газифицирующими средами и разложение в инертной атмосфере. Ниже приведены примеры исследований, сфокусированных на изучении термохимической конверсии разных видов биомассы при различных условиях.

Так, в работе [55] исследовались характеристики пиролиза камфорного дерева при различных скоростях нагрева и в сочетании со спиртом. Образцы древесины подвергались дроблению и просеиванию для достижения размера частиц заданного значения (0,18 мм). Затем сырье высушивалось в сушильном шкафу 6 часов при температуре 80 °С и охлаждалось до комнатной температуры. Авторами показано влияние добавления спирта на газовые продукты пиролиза биомассы с помощью ТГА-МС.

В работе [56] показано, что увеличение скорости нагрева биомассы замедляет общую термическую деградацию. На примере данных ТГА показано, как увеличение скорости нагрева биомассы приводит к тому, что температуры воспламенения, пика и выгорания смещаются в сторону более высоких значений.

Авторами выдвигается предположение, что этот эффект является результатом возникновения большего температурного градиента, возникающего между внутренней и внешней сторонами материала, чем при более низкой скорости нагрева.

Magdziarz и Werle [57] проанализировали процессы пиролиза и сжигания трех различных видов осадка сточных вод с помощью ТГА-МС. С помощью применения масс-спектрометрии авторы определили H_2 , CO , CO_2 и CH_4 в качестве основных газовых продуктов конверсии. Qiao и др. [58] изучали различные субстраты хитиновой биомассы, а распределение выделяющихся газов исследовали с помощью ТГА и МС. В масс-спектрах были обнаружены легкие газы, такие как NH_3 , H_2O , CO и CO_2 . Salema и др. [59] также исследовали процесс пиролиза смесей биомассы из скорлупы масличной пальмы, пустых плодовых гроздей и опилок с помощью термогравиметрической масс-спектрометрии. В масс-спектре были определены основные газообразные соединения, выделяющиеся при пиролизе такой смеси: CO_2 , CH_4 , CH_3OH , C_3H_6 и CH_2O_2 , интенсивность выделения которых менялась с повышением температуры.

Применение синхронного термического анализа и физико-химических методов определения газового состава дает возможность получения информации об элементном составе и технических характеристиках – зольности, влажности, выходе летучих, низшей теплоты сгорания. Эти характеристики имеют большое значение в сфере топливной энергетики, как при построении технологических процессов, так и при обследовании топливных месторождений и партий сырья. В силу того, что различное твердое топливо, в том числе и биомасса, обладает вполне естественной неоднородностью свойств, справочная классификация их характеристик пригодна только для примерных инженерных вычислений.

Исходя из совокупности задач, возникающих при изучении биомассы и процессов ее термохимической конверсии, применение метода комплексного термического анализа является очень актуальной темой в данной сфере. Данные, получаемые этим методом, могут быть использованы для кинетического описания процессов, происходящих в экспериментальных установках. В следующем

параграфе 1.1.2 более подробно описаны методы кинетического анализа, используемые при описании процессов термической деструкции твердых топлив на основе данных термического анализа.

Таким образом, получение наиболее широкой информации о термохимической конверсии необходимо для повышения эффективности разрабатываемых и масштабируемых энергоустановок.

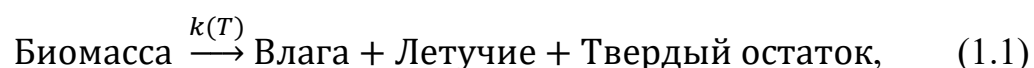
1.1.2. Методы кинетического анализа

Исследование термохимической конверсии древесных отходов основывается на тесной связи между физическими и химическими характеристиками. Следовательно, характеристики конверсии можно рассматривать и прогнозировать на основе кинетического анализа. Для численного описания конверсии биомассы необходимо знать кинетические параметры процесса. Необходимо отметить, что вычисление кинетических параметров процесса конверсии на основе экспериментальных исследований является примером обратной задачи кинетики, а методы кинетического анализа по данным термического исследования направлены на решение этой задачи. Также, стоит отметить, что рассматриваемые методы кинетического анализа в первую очередь сфокусированы на изучении скоростей протекания реакций, а не термодинамических потенциалах. Связь этих областей осуществляется через энергию активации, однако, в контексте кинетики термохимической конверсии чаще всего фигурирует кажущаяся или эффективная энергия активации, отличная от таковой в термодинамике (см. ниже).

Обратная задача кинетики может быть поставлена при известном механизме протекающих реакций и результатах экспериментальных исследований или при неизвестном механизме и параметрах реакции. В первом случае необходимо найти параметры реакции, при которых полученные кинетические кривые

наиболее точно аппроксимируют экспериментальные данные. Во втором случае необходимо избрать наиболее подходящие экспериментальным данным механизм реакций, модель кинетики и параметры на их основе. Таким образом, обратная задача представляет собой построения математической модели кинетики химических реакций. Приведенные ниже методы кинетического анализа либо предлагают свою модель реакции, либо являются безмодельными и опираются на дополнительные аппроксимации.

Скорость конверсии определяется скоростью последовательно-параллельных реакций – выделения влаги, выделения летучих веществ, сгорания углеродного остатка. В условиях реального процесса невозможно отделить различные реакции и отделить их скорости [60; 61], поэтому часто применяется схема брутто-механизма конверсии. Этим обусловлено частое использование аппроксимации одной стадией и первым порядком реакции. При такой аппроксимации не учитывается подробная кинетика выхода летучих и выделения смол. Аппроксимации приводят к тому, что кинетические коэффициенты отражают суперпозицию различных взаимодействий. Таким образом, возникают значительные расхождения между расчетными и экспериментальными значениями. В силу указанных причин, при кинетических расчетах рассматривается макромеханизм (укрупненный механизм) реакций, а сопутствующие коэффициенты представляют собой макрокинетические величины. Широко применяется [62] разбиение продуктов конверсии на фазовые составляющие согласно схеме:



где k – константа скорости реакции, а под летучими продуктами понимается средняя сумма конденсируемых веществ (смолы) и неконденсирующихся газов. Константа скорости для такой реакции зависит от температуры T . Температура, как и скорость нагрева $\beta = dT/dt$ (К/с, на практике и в литературных источниках используются единицы К/мин или °С/мин) играют важную роль [63] в кинетическом анализе. Зачастую, в термическом анализе используется

температурная программа, подразумевающая нагревание с постоянной скоростью, описываемое следующим соотношением:

$$T = T_0 + \beta t. \quad (1.2)$$

Степень конверсии топлива принято обозначать как α или x . В дальнейшем будет использоваться обозначение α . Степень конверсии и температура связаны [64] с временем процесса посредством соотношения:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}. \quad (1.3)$$

Кинетическое уравнение для гетерогенной системы можно записать в виде уравнения:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(t)f(\alpha), \quad (1.4)$$

где da/dt – скорость деградации. Она является линейной функцией константы скорости, зависящей от температуры, а $f(\alpha)$ – независимая от температуры функция конверсии, которая зависит от механизма реакции.

Уравнение для нормализованной степени конверсии:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty}, \quad (1.5)$$

где m_0 – изначальная масса материала, m_t – текущая масса, m_∞ – конечная масса (г).

Также вводится величина потери веса, определяемая следующим образом:

$$\text{Потеря веса} = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \cdot 100\%. \quad (1.6)$$

Константа скорости реакции определяется уравнением Аррениуса [65]:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (1.7)$$

где A – предэкспоненциальный коэффициент константы скорости (1/с), E_a – энергия активации (кДж/моль), R – универсальная газовая постоянная, T – температура (К).

Под энергией активации понимается параметр, употребляемый в кинетике как часть уравнения Аррениуса и обозначается E_a . В случае, если рассматриваемая система описывается элементарными химическими реакциями или элементарными процессами молекулярной физики, то уравнение Аррениуса и

переменная энергии активации имеют теоретическое обоснование. При использовании различных теоретических моделей элементарных реакций (например, теории активных столкновений или теории мономолекулярных реакций) физический смысл энергии активации варьируется. Однако, сохраняется общая идея энергии активации – высота энергетического барьера, который в ходе химической реакции преодолевается частицами, является искомой энергией.

При описании технологических процессов или систем за рамками элементарных химических реакций используют экспериментально определяемую энергию активации. Такую величину обозначают как эффективную [66; 67] или кажущуюся энергию активации. Применимость данного параметра ограничена в определенном диапазоне условий эксперимента – области температур, давлений, концентраций. Очевидно, что при изменении условий, например, температурной программы, значения эффективных энергий активации могут существенно различаться.

Вычисляемые константы предэкспоненциального множителя и энергии активации могут значительно различаться, в том числе на несколько порядков. Вследствие этого изменение даже в очень широких пределах относительно малых по величине констант практически не влияет на изменение величины суммарной скорости реакции. Эта проблема затрудняет определение наиболее вероятных значений кинетических коэффициентов, особенно при использовании алгоритмов, включающих в себя процедуру интегрирования уравнений скоростей реакции или их видоизмененных версий и оценку влияния на критерий минимизации. Поэтому в процессе расчета константы скорости реакции желательно оценить порядок величин и при необходимости их скорректировать соответствующим масштабированием. Можно воспользоваться приемом, масштабирующим [68] константу скорости реакции с привязкой к конкретной температуре. Для этого необходимо умножить и разделить константу на величину

$$k_M = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT_M}\right), \quad (1.8)$$

соответствующую некоторой заранее заданной температуре T_M . Таким образом, константа скорости с коэффициентом масштабирования M :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-ME_a}{RT}\right), \quad (1.9)$$
$$M = \frac{T_M - T}{T_M}.$$

Использование этого приема позволяет согласовывать константы скорости реакций, полученные при помощи различных подходов и методов для вычисления кинетических коэффициентов.

Методы кинетического анализа данных термического анализа (далее – методы кинетического анализа) можно разделить на дифференциальные и интегральные на основе аналитической формы кинетического уравнения. Учитывая производительность термоаналитических приборов и данные, регистрируемые аналоговыми самописцами ранее, дифференциальные методы не были предпочтительными из-за проблем с надежностью данных и сложностью проведения численного дифференцирования без компьютера. Для интегральных методов кинетического анализа существует несколько аналитических форм.

Методы кинетического анализа делятся также на модельные и безмодельные (изоконверсионные). Среди наиболее распространенных методов выделяются метод Фридмана [69], метод Озавы-Флинна-Уолла [70] и метод Киссинджера [71]. Также применяется метод Коутса-Редферна [72].

Применение модельных методов предполагает наличие достаточно исчерпывающей информации о кинетических механизмах. Для таких методов достаточно проведения одного термогравиметрического исследования, с учетом того, что наборы кинетических параметров могут описывать разные кинетические механизмы. Таким образом, применение модельных методов сводится к обратной кинетической задаче, то есть к подбору модели под каждый участок экспериментальной кривой [73].

Далее приведено более подробное описание конкретных методов кинетического анализа. Описываемые методы Фридмана, Киссинджера и Озавы-

Флинна-Уолла, являются изоконверсионными, а методы Аррениуса [74] и Коутса-Редферна [75] – модельными.

Метод Аррениуса основан на уравнении (1.7), которое в дифференциальной форме имеет вид и выводится из уравнения изобары Вант-Гоффа [76]:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT}, \quad (1.10)$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (1.11)$$

В уравнении (1.10) ΔH° отражает изменение энтальпии, K – константа равновесия, k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакций. Результат интегрирования выражения (1.11) называется уравнением Аррениуса в интегральной форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}. \quad (1.12)$$

Постоянную интегрирования A в (1.12) принято называть предэкспоненциальным множителем, который равен константе скорости реакции при стремящейся к бесконечности температуре. При построении зависимости $\ln k$ от обратной температуры тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс будет равен E_a/R , а отрезок на оси ординат – $\ln A$. Таким образом определяются кинетические коэффициенты согласно методу Аррениуса. На Рисунке 1.4 показано принципиальное представление метода Аррениуса, для которого опущены деления на осях. Дальнейшее развитие этого подхода привело к возникновению методов кинетического анализа, описание которых приведено далее. Этот метод является модельным, поскольку к (1.7) предполагается добавление множителя $(1-\alpha)$, отражающего механизм реакции.

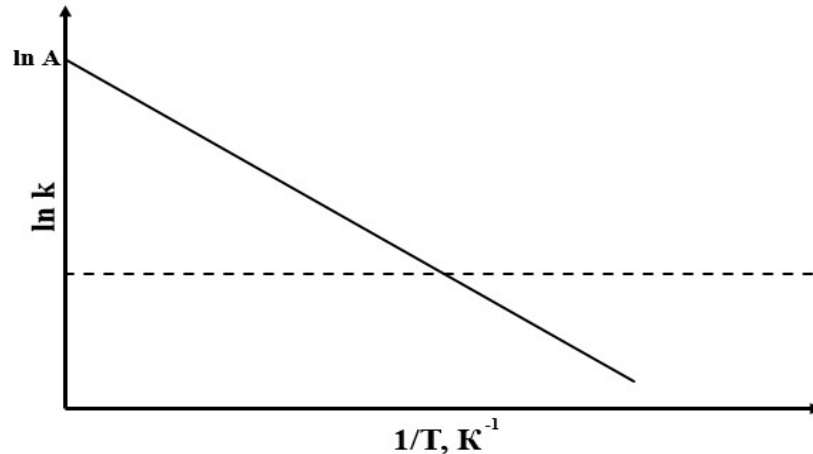


Рисунок 1.4 – Принципиальное представление определения кинетических коэффициентов методом Аррениуса

Метод Фридмана. В своей работе Фридман опирался на дифференциальное кинетическое уравнение:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)(1 - \alpha)^n, \quad (1.13)$$

где n – порядок реакции. Это параметр имеет физический смысл только в диапазоне от 0 до 3, а в иных случаях является параметром дополнительной настройки.

Логарифмирование (1.13) приводит к следующему:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln A + n \cdot \ln(1 - \alpha) + \left(\frac{-E_a}{R}\right)\frac{1}{T}. \quad (1.14)$$

В данном методе предполагается, что степень конверсии α и порядок реакции n заданы и постоянны, следовательно:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = C_{A,\alpha} + \left(\frac{-E_a}{R}\right)\frac{1}{T_\alpha}, \quad (1.15)$$

где индекс α указывает на соответствие конкретной степени конверсии, $C_{A,\alpha}$ – константа, содержащая предэкспоненциальный множитель и множитель, отражающий механизм реакции. Итого, (1.15) можно переписать следующим образом:

$$\frac{d \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{d\left(\frac{1}{T_\alpha}\right)} = -\frac{E_a}{R}. \quad (1.16)$$

Таким образом, для применения метода Фридмана необходимо произвести измерения при нескольких (не менее трех) скоростях нагрева. Производная $\frac{d\alpha}{dT}$ рассчитывается как дискретный набор величин с помощью численных методов. При этом может потребоваться сглаживание данных для снижения влияния шума. Далее отбирается набор значений α с шагом 0,1 или 0,05. Затем для каждого отобранного значения α вычисляются соответствующие скорости и температуры, при которых достигается нужная степень конверсии. Полученные точки для каждой степени конверсии аппроксимируются с помощью прямой линии. Наклон этой линии пропорционален энергии активации согласно (1.16).

Анализ значений энергии активации также может указать на изменения механизма реакции в ходе процесса. Для этого необходимо подставить расчетную энергию активации в (1.14), задать в соответствии с предполагаемой кинетической моделью соответствующие значения A и рассчитать $f(\alpha) = n \cdot \ln(1 - \alpha)$ таким образом. При выявлении несоответствия расчетных данных с данной кинетической моделью, можно сделать вывод о необходимости применения другой кинетической модели.

Метод Киссинджера. Этот метод изначально опирается на те же уравнения, что и другие рассмотренные методы – вытекающее из (1.4) тождество (1.13), но используемое в постановке не от температуры, а от времени:

$$\eta = \frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha)^n, \quad (1.17)$$

где η промежуточная переменная, введенная для упрощения дальнейших операций. Учитывая, что температура и степень конверсии зависят от времени, а скорость нагрева $\beta = dT/dt$, производится дифференцирование произведения двух функций:

$$\begin{cases} \frac{d\eta}{dt} = \frac{d}{dt} \left(A e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot (1 - \alpha)^n \right) = A \left((1 - \alpha)^n \cdot \frac{d}{dt} \left(e^{\frac{-E_a}{RT}} \right) + e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot \frac{d}{dt} (1 - \alpha)^n \right), \\ \frac{d}{dt} e^{\frac{-E_a}{RT}} = e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{-E_a}{RT} \right) = e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot \frac{E_a \beta}{RT^2}, \\ \frac{d}{dt} (1 - \alpha)^n = n(1 - \alpha)^{n-1} \frac{d}{dt} (1 - \alpha) = n(1 - \alpha)^{n-1} \left(-\frac{d\alpha}{dt} \right) = -n(1 - \alpha)^{n-1} \cdot \eta, \end{cases} \quad (1.18)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \frac{E_a \beta}{RT^2} (1 - \alpha)^n - \eta A e^{\frac{-E_a}{RT}} n(1 - \alpha)^{n-1} =$$

$$= \eta \frac{E_a \beta}{RT^2} - \eta A e^{\frac{-E_a}{RT}} n (1 - \alpha)^{n-1} = \eta \left(\frac{E_a \beta}{RT^2} - A e^{\frac{-E_a}{RT}} n (1 - \alpha)^{n-1} \right). \quad (1.19)$$

Подстановка промежуточной переменной η приводит к следующему соотношению:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \frac{d\alpha}{dt} \left(\frac{E_a \beta}{RT^2} - A e^{\frac{-E_a}{RT}} n (1 - \alpha)^{n-1} \right). \quad (1.20)$$

Далее используется предположение, что во время протекания процесса конверсии скорость реакции достигнет определенного максимума (при условии, что использована линейная температурная программа) и этот максимум достигается при нулевой второй производной. Из этого следует, что левая часть (1.20) равна нулю, а $d\alpha/dt$ достигает максимума и не равна нулю. Следовательно, второй множитель равен нулю, из чего вытекает:

$$\frac{E_a}{RT_m^2} = A n (1 - \alpha)_m^{n-1} e^{\frac{-E_a}{RT_m}}, \quad (1.21)$$

где T_m – температура, соответствующая нулю второй производной и при которой скорость конверсии достигает максимума. В оригинальной работе [71] обсуждается аппроксимация функции конверсии продуктов $n(1 - \alpha)_m^{n-1}$, полученная на основе экспериментальных опытов Мюрреем и Уайтом (Murray and White). Эта аппроксимация показывает, что данная функция практически не зависит от скорости нагрева β и стремится к единице. В связи с этим, рассматривается подстановка $n(1 - \alpha)_m^{n-1} = f_{p,m}(\alpha)$. Тогда, логарифмирование и перегруппировка обеих частей уравнения (1.21) приводит к следующему:

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \ln \left(\frac{A n f_{p,m}(\alpha)}{E_a} \right) - \frac{E_a}{RT_m}. \quad (1.22)$$

При рассмотрении данного уравнения и правой части уравнения (1.21) может возникнуть закономерный вопрос о знаке $f_{p,m}(\alpha)$. Эта проблема связана с тем, что $f_{p,m}(\alpha)$ является производной функции $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, определяющей механизм конверсии. Действительно, $f'(\alpha) = \frac{d((1-\alpha)^n)}{d\alpha} = -n(1 - \alpha)^{n-1}$. Однако, при выводе, изложенном выше, знак сокращается в ходе преобразований. При

выводе через цепное правило подразумевается замена $f'(\alpha) = -\frac{d(f(\alpha))}{d\alpha} \Big|_{\alpha=\alpha_m}$, которую можно обозначить как $f_{p,m}(\alpha)$.

Таким образом, (1.21) можно записать в виде:

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \ln \left(\frac{AR(n(1-\alpha)_m^{n-1})}{E_a} \right) - \frac{E_a}{RT_m}. \quad (1.23)$$

В различных источниках (1.21) или (1.23) принято называть основным уравнением Киссинджера. Первое слагаемое правой части (1.23) рассматривается в качестве аппроксимации в виде константы. Таким образом,

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = const - \frac{E_a}{RT_m}, \quad (1.24)$$

$$\frac{d\left(\ln \frac{\beta}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E_a}{R}. \quad (1.25)$$

Графически, построение зависимости $\ln \frac{\beta}{T_m^2}$ от обратной температуры дает прямую линию (напрямую или методом осреднения), угол наклона которой пропорционален энергии активации (Рисунок 1.5).

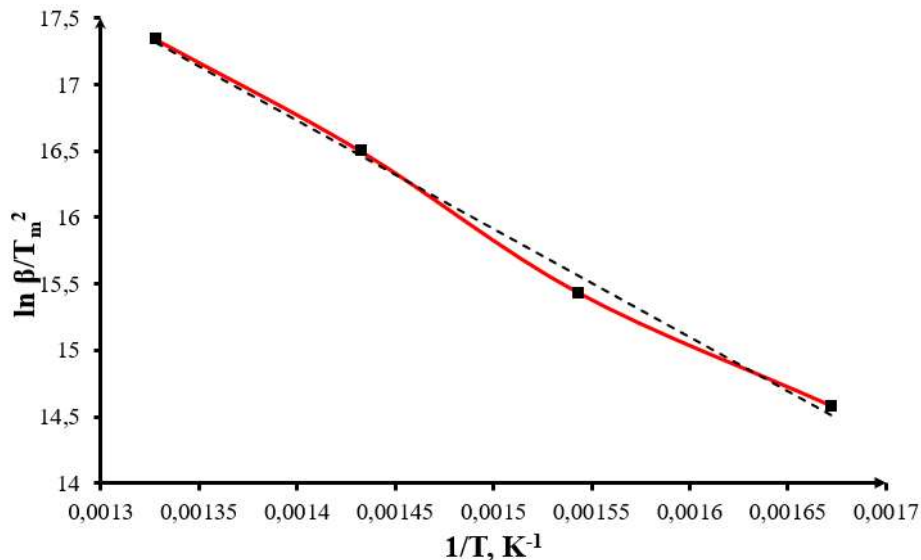


Рисунок 1.5 – Пример графического представления метода Киссинджера

Основным преимуществом метода является простота использования, поскольку достаточно получить три точки, соответствующие трем разным

скоростям нагрева. Также методу присущи аппроксимации всех изоконверсионных методов – область применения только при первом порядке реакции, при одной стадии процесса. Также при вычислении энергии активации по всего одной точке на измерение форма кривой вовсе не анализируется.

Метод Озавы-Флинна-Уолла. На основе предположения о том, что при одной степени конверсии скорость реакции зависит только от температуры, метод использует следующее уравнение:

$$\ln \beta = \ln \left[\frac{A \cdot E_a}{R \cdot g(\alpha)} \right] - 5,331 - 1,052 \left(\frac{-E_a}{R} \right) \frac{1}{T}. \quad (1.26)$$

В уравнении (1.26) под величиной $g(\alpha)$ понимается интегральная форма функции $f(\alpha)$ – независимой от температуры функции конверсии, отражающей механизм реакции. Используемые константы получены из аппроксимации Дойля [77]. Аналогично вышеописанным методам, кинетические коэффициенты могут быть представлены как аналитически, так и графически через зависимость логарифма скорости нагрева от обратной температуры.

Метод Коутса-Редферна. Основное уравнение метода Коутса-Редферна записывается как:

$$y = \ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E_a} \right) - \left(\frac{-E_a}{R} \right) \frac{1}{T}. \quad (1.27)$$

Предполагается, что для первого порядка реакции функция $g(\alpha)$ имеет вид:

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha). \quad (1.28)$$

Зависимость $y(T^{-1})$ аппроксимируется линейной функцией и по тангенсу наклона прямой определяется энергия активации. Более подробно метод Коутса-Редферна и построение аппроксимирующей линейной функции описано в Главе 2. Необходимо отметить, что зависимость $\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right]$ от $1/T$ аппроксимируется именно линейной функцией, не смотря на наличие второй степени в знаменателе.

Методы Озавы-Флинна-Уолла и Фридмана, в отличие от метода Киссинджера извлекают больше информации из данных термогравиметрии, поскольку используют более одной точки для анализа. Метод Озавы-Флинна-Уолла содержит две подстроечные константы, что ограничивает область

применения метода. Таким образом, среди изоконверсионных методов наибольшее распространение получил метод Фридмана, так как позволяет помимо кинетических коэффициентов получить данные о стадийности процесса и лишен некоторых недостатков других методов.

Среди модельных методов широкое распространение получил метод Коутса-Редферна [78], поскольку метод чувствителен к стадиям процесса.

Все приведенные методы основаны на использовании параметра степени конверсии. Кинетические коэффициенты, вычисляемые в результате использования таких методов, описывают некую общую реакцию образования комплекса продуктов. Для описания реакций образования конкретного вещества необходимо использовать более широкий подход, например, учитывать данные масс-спектрометрического анализа, совмещенного с термогравиметрией [79]. Обработка таких масс-спектров дает качественную оценку газовым продуктам, выделяемым при конверсии. Для количественного определения требуются затратные по времени селективные калибровки. Для решения этой проблемы в Главе 2 на основе метода Коутса-Редферна предложен метод совместной обработки данных термогравиметрии и масс-спектрометрии для получения кинетических коэффициентов, характеризующих совокупность реакций образования конкретного газообразного компонента. Выбор за основу метода Коутса-Редферна обусловлен чувствительностью к различным стадиям процесса, что крайне важно при выделении газообразных компонентов, так как эти процессы могут происходить при различной температуре и степени конверсии.

1.2. Проблемы математического моделирования конверсии биомассы

Изучение термохимической конверсии с точки зрения повышения экономической, экологической и технологической привлекательности предполагает проведение как экспериментальных исследований на установках

различного масштаба – от лабораторных до приближенных к промышленности, так и использование различных теоретических оценок. Главным инструментом в данной области является математическое моделирование, позволяющее с некоторой точностью дать прогностические оценки по выходу и составу целевого продукта, энергетических затратах, тепловых потерях и выработать рекомендации по режимам работы [80].

В общем случае, выбор компонентов математической модели определяется целями исследования. Однако, чрезмерная комплексность вызывает не только повышенные затраты вычислительных и временных ресурсов, но может повлиять и на точность расчетов. Поэтому перед исследователем стоит важная задача по поиску компромиссного решения между сложностью модели и точностью.

В контексте проблематики моделирования термохимической конверсии твердых топлив, в том числе биомассы, необходимо применение дискретизации изучаемого пространства реакционной зоны. Такой подход дает возможность учета параметров конкретных установок при расчетах. Дискретизированное пространство принято обозначать термином «расчетная сетка» [81].

Объединение физико-математических и численных методов, а также дискретизации принято обозначать термином «вычислительная гидродинамика» (CFD-моделирование) [82]. В рамках вычислительной гидродинамики формулируются основные уравнения газодинамики – уравнения непрерывности, сохранения энергии, сохранения импульса. Если рассматривается система, изменяющаяся со временем, то время также разбивается на заранее заданные интервалы. Таким образом, создается система уравнений, решаемая на малых пространственных и временных интервалах.

В механике жидкости и газа основным является уравнение Навье-Стокса, позволяющее описывать динамику вязких жидкостей и газов. С учетом ряда ограничений и упрощений (исключающих, как правило, турбулентность), решение может строиться с помощью различных подходов. В контексте термохимической конверсии получили наибольшее распространение методы [83] конечных разностей, конечных объемов и конечных элементов.

Уравнение Навье-Стокса формулируется следующим образом [84]:

$$\frac{d\vec{u}}{dt} = -(\vec{u} \cdot \nabla)\vec{u} - \frac{1}{\rho} \nabla \vec{p} + \mu \nabla^2 \vec{u} + \vec{f}, \quad (1.29)$$

где ρ – плотность (кг/м³); u – скорость жидкости (м/с); p – давление (Па); f – влияние внешних сил (Дж); μ – вязкость (Па·с). Уравнение неразрывности [85] формулируется как:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{u}) = 0. \quad (1.30)$$

В случае рассмотрения несжимаемой жидкости плотность не изменяется:

$$\text{div}(\rho \vec{u}) = 0. \quad (1.31)$$

Для турбулентной жидкости характерны колебания во всех направлениях, поэтому решение уравнения Навье-Стокса затруднено. Для турбулентной жидкости или газа определяются три уравнения Навье-Стокса в проекциях на оси (1.29), уравнение неразрывности и ряд неизвестных величин (компоненты скорости, гидродинамическое давление и шесть переменных напряжения).

В рамках гипотезы Буссинеска [86] вводится понятие турбулентной вязкости, сокращающее количество неизвестных переменных. Модели турбулентности [87] характеризуются допущениями, с использованием которых находятся неизвестные величины и связи с остальными параметрами среды.

Помимо описания движения среды и тепловой энергии в ней, модель может быть дополнена – например, учетом химических реакций [88]. При моделировании термохимической конверсии кинетика химических реакций имеет большое значение, поскольку позволяет оценивать выход газообразного продукта.

В связи с распространением компьютерной вычислительной техники задачи моделирования решаются в пакетах программ, предлагающих функциональность по созданию геометрических моделей, разбиению на расчетную сетку, заданию исходных параметров, решению уравнений и последующему анализу результатов. Логическая схема проведения вычислительного эксперимента с применением программных пакетов приведена на Рисунке 1.6.

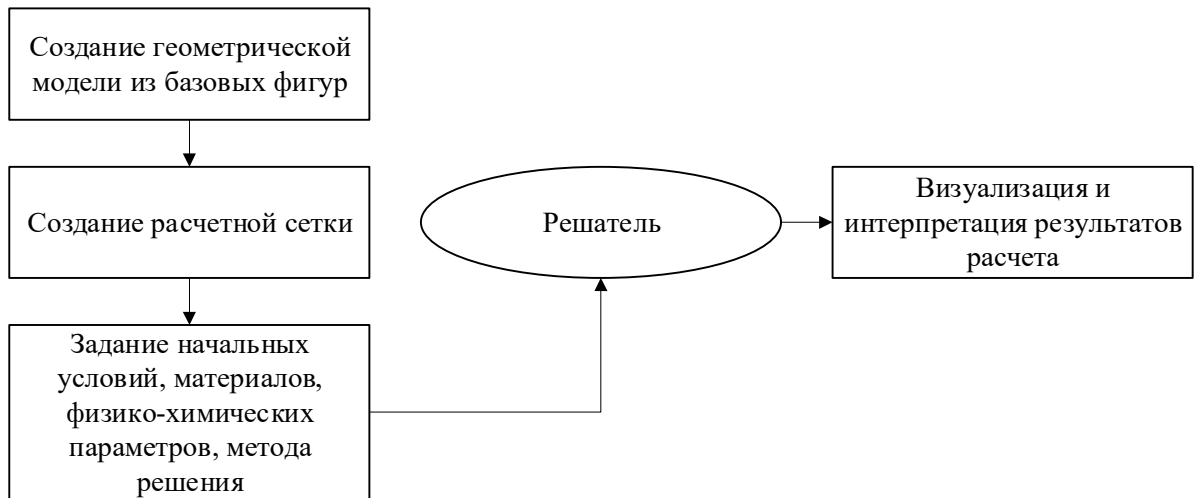


Рисунок 1.6 – Логическая схема проведения вычислительного эксперимента

В некоторых случаях перед исследователем стоит задача создания собственного программного обеспечения для решения узкоспециализированной задачи, либо для уточнения уже полученных результатов.

Большим преимуществом CFD-моделирования является возможность визуализации результатов при помощи градиентных распределений. Перед описанием газовой фазы, теплопередачи и кинетики перед исследователем стоит вопрос о размерности модели [89]. Полностью трехмерная модель требует больших вычислительных ресурсов, однако, способна учесть все несимметричные участки объекта – например, труб для подвода газа, используемых в реакторах газификации. Если объект является полностью симметричным объектом, возможно использование оси симметрии. Такой подход может быть применен к цилиндрическим реакторам.

В случае, когда для исследования достаточно исследования плоскости, геометрия модели сводится к двумерному построению. Зачастую, современные пакеты программ не предполагают применения CFD-моделирования плоских объектов, однако, оставляют возможность задать достаточно малую толщину, позволяющую пренебречь третьим измерением при расчетах. Двумерный подход может применяться в контексте термохимической конверсии для верификации и модификации моделей, содержащих только описание теплопереноса или только

движение среды, таким образом, позволяя сделать вывод о корректности модели с минимальными затратами вычислительных ресурсов. Также, из двумерного подхода могут быть получены исходные данные для более сложных моделей.

Наконец, одномерный и нульмерный подходы используются для моделирования поведения частицы или направления конкретного воздействия в конкретной среде. Очевидно, что результаты таких исследований могут быть получены и из полностью трехмерного моделирования. Такая функциональность обеспечивается в программных пакетах обработки и визуализации результатов расчетов.

Согласно макроскопической модели вещества, жидкости и газы рассматриваются в качестве однородной текучей изотропной ньютоновской среды с непрерывным распределением массы и других физических параметров. При моделировании подразумевается, что модели, описывающие поведение жидкости, также применимы к газам.

В реакторах термохимической конверсии за счет процессов нагревания и химических реакций рассматривается турбулентный, а не ламинарный характер движения газовой среды. Существуют несколько подходов к математическому описанию турбулентного процесса.

Самым простым подходом является прямое численное моделирование. При таком подходе расчет турбулентности происходит путем прямого решения уравнений Навье-Стокса и поиска неизвестных параметров на каждом элементе сетки. Таким образом, прямое численное моделирование не использует специальную модель турбулентности.

Этот подход возможен при достаточно высоком разрешении сетки [90] и предъявляет большие требования к вычислительным ресурсам. В дополнение к пространственной дискретизации задачи, временная обработка требует достаточно малых шагов по времени.

С другой стороны, существует моделирование с усреднением по Рейнольдсу-Навье-Стоксу (RANS), в котором случайно изменяющиеся характеристики потока (скорость, давление, плотность) рассматриваются в виде

суммы осредненных (средних) и пульсационных (флуктуационных) компонент [91]. Турбулентные флуктуации моделируются исключительно алгебраическими уравнениями или уравнениями переноса. Таким образом, требования к пространственному и временному разрешению довольно низкие [92]. За счет этого моделирование методом RANS используется гораздо чаще при CFD-моделировании термохимической конверсии.

Основная идея метода RANS заключается в разделении всех переменных процесса, обозначенных как x , на средние и флуктуационные составляющие:

$$x = \bar{x} + x' \quad (1.32)$$

Этот подход называется декомпозицией Рейнольдса и приводит к уравнению, описывающему среднее поле газа, также обозначаемому как уравнение Рейнольдса. Уравнение Рейнольдса можно записать [93] как:

$$\rho \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial t} + \bar{u}_j \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\bar{\sigma}_{ij} - \overline{\rho u_i' u_j'} \right), \quad (1.33)$$

где σ_{ij} – тензор напряжений в среде (Па), также обозначаемый как τ_{ij} .

В работе [94] показано применение RANS для моделирования конверсии биомассы. Применение RANS в данном случае обусловлено необходимостью моделирования множества турбулентных процессов.

Распространенными моделями турбулентности являются k - ε модели [95], формулирующие уравнения для кинетической энергии турбулентности и диссипации (меры рассеивания). В пакетах программ и исследованиях зачастую используется эта модель турбулентности, объединяющая два уравнения:

$$\begin{cases} \partial_t k + \bar{u}_j \partial_j k = P - \varepsilon + \partial_j \left(\left(\nu + \frac{\nu_T}{\sigma_k} \right) \partial_j k \right), \\ \partial_t \varepsilon + \bar{u}_j \partial_j \varepsilon = \frac{C_{1\varepsilon} P - C_{2\varepsilon} \varepsilon}{T} + \partial_j \left(\left(\nu + \frac{\nu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \partial_j \varepsilon \right), \end{cases} \quad (1.34)$$

где ν_T – скорость в пограничном слое (м/с); k – турбулентная кинетическая энергия на единицу массы ($\text{м}^2/\text{с}^2$); ε – скорость диссипации ($\text{м}^2/\text{с}^3$); P – параметр генерации ($\text{м}^2/\text{с}^3$); $C_{1\varepsilon}$ – константа генерации, как правило, принимаемая за 1,44; $C_{2\varepsilon}$ – константа диссипации, как правило, принимаемая за 1,92 [96]; $T = \frac{k}{\varepsilon}$ – характерное турбулентное время масштаба (с), σ_k и σ_ε – турбулентные числа

Прандтля (1 и 1,3 соответственно). Параметр генерации, в отличие от диссипации, характеризует возможность порождения новых пульсаций в среде. Кинетическая энергия турбулентности, введенная Прандтлем, представляет собой удельную кинетическую энергию вихрей в турбулентном потоке или среднеквадратичное значение колебаний скорости. Недостатком моделей типа k - ε является проблематичность расчета пристенных взаимодействий. Однако, существует модель типа k - ω [97], используемая для расчета пристенной турбулентности без добавления специальных функций. В модели k - ω вводится связь диссипации и удельной диссипации ω :

$$\varepsilon = C_\mu k \omega. \quad (1.35)$$

Уравнения переноса тепла для твердых тел, газовой фазы (Ньютоновской жидкости) и пористого тела формулируются с учетом специфики объекта моделирования [97]. Для твердых тел передача тепла формулируется в виде уравнения Пуассона для гомогенной и изотропной среды с внутренним источником тепла [98]:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + S, \quad (1.36)$$

где λ – теплопроводность (Вт/м · К); c – удельная теплоемкость (Дж/г·К), S – отношение теплоты, выделяемой внутренним источником, к его объему (Вт/м³). В переменную S при моделировании также могут быть заложены потери тепловой энергии, расходуемые на проведение конверсии [99].

Для газовой среды, состоящей из смеси газов, формулируется уравнение теплопроводности, включающее влияние давления, тепла от химических реакций и внешних источников, перенос энергии через диффузию и вязкую диссипацию:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho E) + \nabla \cdot (\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + (\tau_{i,j} \cdot \vec{v})) + S_h, \quad (1.37)$$

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2}, \quad (1.38)$$

где $k_{eff} = k + k_t$ – эффективная теплопроводность, определяемая как сумма заданной теплопроводности и турбулентной (Вт/м·К); k_t – турбулентная теплопроводность, определяемая в зависимости от используемой модели

турбулентности; J – диффузионный поток для компонента j в смеси газов ($\text{кг}/\text{м}^2\cdot\text{с}$); v – скорость ($\text{м}/\text{с}$); S_h – тепло от химических реакций и внешних источников ($\text{Вт}/\text{м}^3$); p – давление (Па); τ_{ij} – тензор напряжений (Па); ρ – плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$); E – полная удельная энергия ($\text{Дж}/\text{кг}$); h – удельная энтальпия ($\text{Дж}/\text{кг}$). Уравнение (1.37) часто применяется в вычислительной гидродинамике и более подробно описано в работах [100; 101; 102].

При исследовании смеси газов, образующихся при термохимической конверсии, наибольший интерес представляет параметр мольной концентрации, из которого определяется состав газа. Например, в программной среде Ansys при заданных компонентах нахождение этого параметра реализовано следующей системой уравнений [103]:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^N \vartheta_{i,r} M_i \xrightarrow{k_c} \sum_{i=1}^N \vartheta_{i,r} M_i, \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i, \\ \vec{J}_i = -\left(\rho D_{i,m} + \frac{\mu_t}{Sc_t}\right) \nabla Y_i - D_{i,T} \frac{\nabla T}{T}, \\ R_{i,r} = \vartheta_{i,r} M_i C_1 C_2 \rho \frac{\varepsilon}{k} \frac{\sum_p Y_p}{\sum_{j,r} \vartheta_{j,r} M_j}, \end{cases} \quad (1.39)$$

где M – молярная масса реагента (M – продукта) ($\text{кг}/\text{моль}$), ϑ – стехиометрический коэффициент (ϑ – продукта), k_c – константа скорости реакции (с^{-1} для первого порядка реакции), Y – массовая доля, ρ – плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$), J – диффузионный поток для компонента j в смеси газов ($\text{кг}/\text{м}^2\cdot\text{с}$), $D_{i,m}$ – коэффициент молекулярной диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$), $D_{i,T}$ – коэффициент тепловой диффузии ($\text{кг}/\text{м}\cdot\text{с}$), C_1 и C_2 – константы выбранной турбулентной модели, μ – турбулентная вязкость ($\text{Па}\cdot\text{с}$), Sc – число Шмидта (обычно принимается равным 0,7), R_i – молярная скорость образования ($\text{кг}/\text{м}^3\cdot\text{с}$), ε – скорость диссипации, определяющая перемешивание ($\text{м}^2/\text{с}^3$), k – турбулентная кинетическая энергия на единицу массы ($\text{м}^2/\text{с}^2$).

Стоит отметить, что при моделировании термохимической конверсии слой биомассы может быть рассмотрен как пористая среда. Главной характеристикой для такой среды является пористость, отражающая соотношение общего объема материала к объемам пор. Эти поры образуют сложную и неравномерную сеть, в

которой некоторые полости могут быть изолированы. Для учета этого явления также вводится величина эффективной удельной поверхности. Модель прохождения через пористое тело (модель фильтрации) может быть представлена как через закон Дарси [104; 105], так и через более точные вариации, например, через закон Форхгеймера [106]. В законе Дарси k_p обозначен коэффициент проницаемости среды (m^2 или внесистемная единица Дарси (Д)), φ – пористость:

$$\nabla p = \rho \vec{g} - \frac{\mu}{k_p} \varphi \vec{v}. \quad (1.40)$$

Несмотря на ограничения закона Дарси, в некоторых установках применения этого уравнения может быть вполне достаточно, так как в исследуемой системе может не быть подвода внешнего газа и сохраняются низкие скорости фильтрации. При описании теплопереноса поправка на пористую среду может быть введена непосредственно через параметр пористости γ на основании уравнения [102] (1.37):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\gamma \rho_f E_f + (1 - \gamma) \rho_s E_s) + \nabla \cdot (\vec{v} (\rho_f E_f + p)) = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + (\tau_{i,j} \cdot \vec{v})) + S_h, \quad (1.41)$$

где индексы f относятся к характеристикам газовой (жидкой) фазы, s – к твердым телам.

Вопросы кинетики биомассы были описаны в п.1.1., с учетом этого обсуждения при использовании CFD-моделей исследователю необходимо определить следующие положения:

- Набор химических веществ, выступающих компонентами синтез-газа.
- Энергии активации для реакций образования этих компонентов.
- Константы химического равновесия, если предполагается моделирование обратных реакций.

Существуют несколько устоявшихся подходов к численному решению уравнений, используемых в CFD-моделировании, с учетом применения сетки. Наибольшую популярность приобрел метод конечных объемов, реализованный в таких программных пакетах, как Ansys CFX, Fluent и Comsol.

Преимуществом [107] данного метода является применение блочно-структурированных сеток, что подразумевает деление области течения на

несколько подрегионов (блоков) простой формы, в каждом из которых создается отдельная расчетная сетка. Такая составная сетка не обладает структурированностью, но внутри отдельного блока сохраняется простая индексная нумерация узлов, что способствует применению эффективных алгоритмов, созданных для структурированных сеток. Для преобразования одноблочной сетки в многоблочную необходимо лишь правильно организовать соединение блоков, то есть произвести обмен данными между сопредельными подобластями для учета их взаимного влияния. Разделение задачи на отдельные, достаточно независимые части, прекрасно согласуется с идеей параллельных вычислений, где обработка каждого блока выполняется отдельным потоком. Это делает использование блочно-структурированных сеток вкуче с методом конечных объемов (МКО) относительно простым, но очень результативным способом решения задач вычислительной гидродинамики.

1.3. Гибридные энергетические системы в контексте децентрализованного энергоснабжения

Одним из направлений современной энергетической промышленности является разработка систем, основанных на использовании возобновляемых источников энергии: солнечной энергии, энергии ветра [108] и переработке вторичных энергоресурсов (отходов промышленности) [109]. Такие системы особенно актуальны для регионов с децентрализованным энергоснабжением, не имеющих подключения к крупным энергосетям [110; 111]. В энергосистему может быть заложена генерация электроэнергии из возобновляемых источников как в виде резервной альтернативы [112], так и в виде одного из основных узлов. В последнем случае комбинация источников используется для уменьшения выбросов и поддержания энергетической безопасности.

Гибридные (мультиэнергетические) энергосистемы местного масштаба часто описываются понятием «микросеть». Микросеть – автономная система электроснабжения с мощностью от нескольких кВт до нескольких мВт [113]. В процессе создания микросети необходимо учитывать разнообразные ограничения [114], возникающие при согласовании узлов микросети. Многие возникающие задачи не могут быть решены одновременно и требуют применения многокритериального подхода и поиска компромиссных решений [115]. В общем случае, гибридная микросеть должна быть экономически эффективной, обеспечивать минимальное воздействие на окружающую среду, учитывать требования к качеству электроэнергии, а также иметь высокий уровень по другим показателям эффективности, например устойчивости [116].

Идея применения гибридных энергосистем, объединяющих в себе различные источники энергии, базируется на взаимной компенсации недостатков. Например, комбинированное применение стандартного электрогенератора на горючем топливе в темное время суток и солнечных панелей в светлое позволяет повысить устойчивость энергоснабжения при экономии ресурсов [117]. Важной особенностью таких систем является модульность и распределенная генерация. Преимуществом микросетей является возможность интеграции в существующие энергетические сети, поскольку гибридная микросеть может быть создана в различных конфигурациях в зависимости от местных условий окружающей среды.

Эксплуатация и разработка гибридных энергосистем требует наличия систем управления, подстраивающихся под запросы потребителей и прогнозирующих различные возмущения, а также систем хранения энергии и мониторинга [118]. Это особенно актуально для установок, основанных на солнечной энергии, в силу зависимости от времени суток. Из-за различных энергоисточников и накопителей требуется рассмотрение характерных режимов работы для учета возможных узких мест при формировании структуры мультиэнергетической микросети, т.е. состава и установленной мощности оборудования [119].

Выбор источников энергии определяется доступностью ресурсов, экономической целесообразностью и местными специфическими условиями. Ветровые источники имеют существенные ограничения по расположению и их размещение требует детального моделирования, основанного на учете всех географических особенностей местности. Использование биомассы и солнечной радиации в качестве источников энергии предлагает большую степень адаптации к условиям местности [120]. Принятие решения о составе гибридной системы должно быть основано не только на оценке КПД и сопутствующих технологических особенностей, но и на оценке условий окружающей среды. Для оценки потенциала использования солнечной генерации используется показатель уровня инсоляции в регионе, для ветра – средняя скорость. Также наиболее наглядным является показатель средней плотности потенциальной энергии. Существует открытый источник [121], организованный Всемирным банком – глобальные атласы ветра и солнечной радиации, позволяющий оценить потенциальную выработку электрической мощности для выбранного ВИЭ.

Использование ветряных энергетических установок наиболее целесообразно в зонах побережья и на шельфах, либо в иных зонах с высокой среднегодовой скоростью ветра. Также необходимо учесть географические особенности при установке ветрогенераторов – климатические режимы, рельефные особенности. Солнечные панели не зависимы от этих факторов, однако не способны вырабатывать энергию в ночное время суток и могут быть зависимы от облачности. Оценка влияния фактора облачности требует углубленных исследований [122], поэтому, зачастую, не используется при выборе конфигурации и места размещения оборудования. Сопоставляя данные о ветроэнергетическом и гелиоэнергетическом потенциалах [123], можно оценить целесообразность использования тех или иных ВИЭ, в том числе в качестве компонентов гибридной микросети.

Согласно [124], одними из наиболее перспективных регионов для использования солнечных элементов являются Республика Бурятия, Забайкальский край, Республика Алтай, Республика Дагестан и другие. Иркутская

область также обладает потенциалом для использования солнечной энергетики. Ветроэнергетический потенциал высок во многих регионах, в том числе в Сибирском федеральном округе [125]. Однако, для таких регионов, как Иркутская область и Республика Бурятия, целесообразность использования ветроэнергетических установок ограничена зонами вокруг озера Байкал.

Существует множество комбинаций источников энергии, составляющих гибридные энергосистемы. Комбинация термохимической конверсии биомассы и солнечной энергии имеет большой потенциал в силу широкой доступности обоих ресурсов и взаимной компенсации недостатков. Согласно [126], включение биомассы в энергосистему решает проблему стохастичности солнечных элементов, сохраняя достаточный для полноценного функционирования уровень эффективности и экономической целесообразности.

Таким образом, одним из начальных этапов для формирования состава оборудования гибридной микросети является оценка условий, в которых предполагается эксплуатация энергосистемы. В качестве примера такой оценки можно рассмотреть данные о солнечной инсоляции в области размещения гибридной микросети, описываемой в Главе 4. Из представленных в Таблице 1.1 данных можно сделать вывод о том, что в зимние периоды необходимо поддерживать работоспособность системы за счет интенсификации использования реактора термохимической конверсии и генератора.

Таблица 1.1 – Данные о солнечной инсоляции в Иркутской области [127]

Месяц	Солнечная инсоляция, кВт·ч/м ²	Месяц	Солнечная инсоляция, кВт·ч/м ²
Январь	1,65	Июль	5,61
Февраль	2,98	Август	4,73
Март	4,43	Сентябрь	3,50
Апрель	5,29	Октябрь	2,43
Май	5,58	Ноябрь	1,85
Июнь	5,73	Декабрь	1,14

Из этого следует, что использование фотоэлектрических преобразователей при таких условиях должно рассматриваться в качестве вспомогательного источника энергии.

На начальном этапе подбора оборудования для гибридных микросетей также можно воспользоваться SWOT-анализом, отражающим сильные и слабые стороны различных возобновляемых источников энергии. На Рисунках 1.7, 1.8 и 1.9 приведен SWOT-анализ энергетического использования энергии солнца, ветра и биомассы соответственно. Среди технологий использования возобновляемых источников энергии также можно выделить гидроэнергетику, геотермальную энергетику и технологии «зеленого» водорода. Однако, в контексте регионов с децентрализованным энергоснабжением, строительство малых ГЭС, ПЭС, ГеоГЭС и заводов по производству «зеленого» водорода нерентабельно, поскольку предполагает инвестиции государственного масштаба, а также требует специфического расположения и исследования влияния на окружающую среду.

	Способствуют достижению цели	Препятствуют достижению цели
Внутренние факторы	Сильные стороны <ul style="list-style-type: none"> • Минимальные операционные затраты • Масштабируемость и модульность • Возобновляемость энергоносителя • Экологичность производства энергии • Долгий срок службы 	Слабые стороны <ul style="list-style-type: none"> • Большие первичные затраты • Низкое КПД использования солнечной энергии • Стохастичность • Необходимость в аккумулировании • Использование больших площадей для повышения мощности
	Возможности <ul style="list-style-type: none"> • Растущий спрос на возобновляемую энергетику • Удешевление ФЭП • Рост КПД ФЭП • Диверсификация энергобаланса 	Угрозы <ul style="list-style-type: none"> • Конкуренция как с другими ВИЭ, так и с традиционными энергоносителями • Утилизация ФЭП • Использование дорогостоящих элементов при производстве
Внешние факторы		

Рисунок 1.7 – SWOT-анализ технологий использования энергии солнца

		Способствуют достижению цели	Препятствуют достижению цели
Внутренние факторы	Сильные стороны	<ul style="list-style-type: none"> • Высокий КПД и мощность • Минимальные операционные затраты • Возобновляемость энергоносителя • Экологичность производства энергии • Долгий срок службы • Независимость от времени суток 	<ul style="list-style-type: none"> • Большие первичные затраты • Необходимость специфического расположения • Стохастичность • Шумовое загрязнение • Влияние на экосистему • Износ движущихся элементов
	Возможности	<ul style="list-style-type: none"> • Растущий спрос на возобновляемую энергетику • Развитие морских зон ветрогенерации • Увеличение эффективности турбин • Улучшение прогнозируемости выработки 	<ul style="list-style-type: none"> • Конкуренция как с другими ВИЭ, так и с традиционными энергоносителями • Утилизация лопастей • Ограниченное количество подходящих мест расположения • Угроза обледенения
Внешние факторы			

Рисунок 1.8 – SWOT-анализ технологий использования энергии ветра

		Способствуют достижению цели	Препятствуют достижению цели
Внутренние факторы	Сильные стороны	<ul style="list-style-type: none"> • Утилизация отходов • Гибкость применения (включая когенерацию) • Возобновляемость энергии • Углеродная нейтральность (в зависимости от технологии) • Повышение энергетической устойчивости 	<ul style="list-style-type: none"> • Низкая плотность энергии на единицу массы или объёма • Необходимость логистической инфраструктуры • Значительные первоначальные инвестиции • Относительно низкий КПД
	Возможности	<ul style="list-style-type: none"> • Развитие технологий переработки биомассы • Циклическая экономика • Синергия сельского хозяйства и энергетики • Альтернатива ископаемого топлива 	<ul style="list-style-type: none"> • Конкуренция с другими источниками энергии • Потенциальная нестабильность рыночной стоимости электроэнергии
Внешние факторы			

Рисунок 1.9 – SWOT-анализ технологий энергетического использования биомассы

1.3.1. Комплексы программ в приложении к гибридным микросетям

Помимо учета ограничений местности и поставленных перед энергосистемой целей, может быть использован подход мультикритериального принятия решений (в зарубежной литературе Multi-Criteria Decision Making). Основная концепция этого подхода заключается в формализации различных аспектов внедрения технологии в виде весовых коэффициентов, оказывающих как положительное, так и отрицательное влияние. Среди этих аспектов могут быть цена за единицу энергии, период окупаемости, использование площадей, выбросы газов, потенциал для создания рабочих мест и многие другие [128]. Значения весовых коэффициентов могут быть получены на основании анализа открытой статистики и корректировки в сторону наиболее предпочтительных для анализа критериев. Входные значения для такого анализа могут быть представлены как в виде конкретных величин, так и в виде упрощенных оценок в диапазоне от 1 до 10. Существует множество методов обработки матриц таких данных – от простого аддитивного взвешивания до многокритериальной оптимизации. Среди наиболее известных и используемых методов могут быть рассмотрены TOPSIS, SAW, ELECTRE, PROMETHEE, VIKOR, АНР [129]. Среди упомянутых методов TOPSIS (Technique of Order Preference Similarity to the Ideal Solution) считается классическим и относительно простым [130]. Суть метода заключается в следующих шагах: нормализация исходных значений, расчет взвешенной нормализованной матрицы принятия решений, определение идеального и антиидеального решений, расчет отдаленности от идеального решения для различных технологий, ранжирование с учетом изначальных предпочтений. TOPSIS и другие методы реализуются на базе языков программирования или в рамках пакетов прикладных программ [131].

В рамках гибридных микросетей помимо оценки технологий и подбора оборудования существуют и другие задачи, решаемые с помощью комплексов программ. Так, в контексте использования реакторов термохимической конверсии

биомассы возникают задачи по исследованию исходных характеристик топлива, моделирования процессов конверсии, сбор и анализ данных работы микросети в целом.

При изучении характеристик топлив возникают задачи интерпретации полученных данных – работа с программным обеспечением измерительных приборов, сопоставление параметров образцов, выявление закономерностей, кинетический анализ данных термогравиметрии и масс-спектрометрии. Приборы анализа, в том числе термического, оснащены программами обработки данных. Однако, их функциональные возможности не всегда соответствуют требованиям исследователя, поскольку предназначены для решения конкретных производственных задач.

Необходимые для моделирования процессов конверсии пакеты вычислительной гидродинамики и моделирования химических реакций различаются как функциональностью, так и доступностью. Несмотря на широкое развитие бесплатных решений, коммерческие пакеты предлагают расширенную поддержку и более широкий набор возможностей. В рамках создания CFD-моделей термохимической конверсии существуют коммерческие и бесплатные пакеты программ, сочетающие в себе различные физико-математические модели и решатели. Ниже будет приведено краткое описание некоторых таких пакетов программ.

ANSYS Fluent [132] является одним из ведущих программных пакетов для задач вычислительной гидродинамики, широко используемым в различных отраслях промышленности и научных исследованиях. Основные характеристики и возможности ANSYS Fluent включают: различные модели турбулентности, модели теплопередачи и теплообменных процессов, модели химических реакций и горения, модели многофазных потоков, поддержку различных типов сеток, встроенные инструменты для импорта и обработки геометрических моделей, поддержку различных решателей и многое другое.

Ansys CFX имеет те же возможности и отличается интерфейсом и разбиением на подпрограммы согласно логическим стадиям процесса (Рисунок

1.6). Программная среда Comsol MultiPhysics [133] также обладает широким спектром возможностей, не уступающим пакету Ansys. Ключевым отличием является отсутствие бесплатного ограниченного варианта лицензии для студентов.

Бесплатным аналогом этих пакетов является OpenFOAM [134] (Open Source Field Operation and Manipulation). OpenFOAM также включает в себя большое количество готовых инструментов для моделирования термохимической конверсии. В пакете существует возможность изменения существующих алгоритмов или разработки новых решений, что делает OpenFOAM адаптируемым программным решением. Программа совместима со структурированными, неструктурированными и комбинированными сетками, что дает возможность моделировать объекты сложной формы. В состав пакета интегрированы инструменты для создания и редактирования сеток, что существенно облегчает подготовку данных для расчетов. Поддерживаются несколько моделей турбулентности, включая k - ϵ , k - ω , а также модели для описания теплопередачи, горения, многофазных потоков и других физических процессов. Пакет поддерживает параллельные вычисления, что позволяет ускорить процесс моделирования на многопроцессорных системах и кластерах.

Решение задач моделирования кинетических реакций может быть осуществлено через специализированные пакеты [135] – GROMOS, TeraChem, CHEMKIN и др. Однако, в силу используемых аппроксимаций, их использование необходимо только при решении узкоспециализированных химических задач.

Для задач исследования и использования полученных в ходе экспериментов результатов в расчетных или демонстративных целях, данные необходимо преобразовать в пригодный для работы вид. Зачастую, формируемые ПО прибора результаты требуют дальнейшей обработки. При условии одиночного измерения обработка данных может быть выполнена исследователем вручную. Однако, в контексте термического анализа или эксплуатации энергосистемы в целом возникает необходимость автоматизированной обработки массивов данных.

Для создания узкоспециализированных программных решений необходимо определить программный язык или среду. Среди возможных вариантов могут быть высокоуровневые языки [136; 137; 138] – Python, Javascript, C#, Basic; а также сформированные программные среды [139] – MathCad, MathLab. Выбранная среда и язык должны сочетать все необходимые возможности, простоту программирования и поддерживаться на множестве персональных компьютеров.

При исследовании возобновляемых источников энергии большое значение имеют не только установки, направленные на термохимическую конверсию биомассы, но и их использование в различных сочетаниях с другими узлами энергосистем. В рамках энергосетей, в том числе лабораторных микросетей, большое значение имеют системы анализа, как на этапе постобработки, так и в режиме реального времени. Последние принято обозначать термином «мониторинг» [140]. В мониторинг входит отслеживание различных данных о работе узлов и всей энергосистемы. Такая система также может быть реализована с помощью различных программных языков. По сравнению с мониторингом, локализованным непосредственно на рабочей станции, преимуществом будет обладать программное решение, предоставляющее удаленный доступ к данным мониторинга.

1.4. Выводы по главе 1

1. Рассмотрены способы термохимической конверсии твердых топлив, в том числе возобновляемого источника энергии – биомассы. Приведено описание этих технологий и указаны их целевые продукты. Описаны компоненты и принципы использования инструмента для исследования свойств твердых топлив – термического анализа, а также показаны примеры его применения.

2. Приведены различные подходы к расчету кинетических коэффициентов на основе данных термического анализа. Описаны различные аппроксимации, применяемые при кинетическом анализе.
3. Рассмотрена существующая проблема кинетического анализа твердых топлив – подходы, применяемые к обработке данных термического анализа, опираются только на данные термогравиметрии и характеризуют только обобщенную реакцию. Таким образом, существует задача разработки методик расчета кинетических коэффициентов для отдельных веществ.
4. Описаны принципы математического моделирования установок конверсии твердых топлив и рассмотрены применяемые подходы. Описан наиболее распространённый при моделировании термохимической конверсии метод конечных объемов (МКО).
5. Рассмотрены энергосистемы малого масштаба, сочетающие в себе несколько возобновляемых источников энергии, называемые гибридными микросетями и особенно актуальные для регионов, не имеющих подключения к крупным энергосетям.
6. Приведено описание программных решений, применяемых при решении задач по эксплуатации и проектированию гибридных энергосистем

Глава 2. Разработка модифицированного метода Коутса-Редферна для кинетического анализа на основе данных ТГА-МС

В силу необходимости разностороннего анализа характеристик твердых топлив большое значение имеют методы кинетического анализа. Как было отмечено в п. 1.1.2, известные методы не предполагают учета данных масс-спектрометрии, регистрируемых совместно с термогравиметрией. Для решения этой проблемы предложен модифицированный метод Коутса-Редферна. Более подробное описание классического метода Коутса-Редферна приведено в п. 2.1.

Метод направлен на получение кинетических коэффициентов для суммарных реакций образования конкретного газообразного соединения и объединяет в себе данные термогравиметрии, масс-спектрометрии и подходы к кинетическому анализу. Таким образом, метод направлен на решение обратной кинетической задачи при протекании химических реакций и одновременного изменения температуры образца исследуемой биомассы. Описание модифицированного метода приведено в п. 2.2.

При решении основных и вспомогательных задач по кинетическому анализу большое значение имеют программные комплексы. Для автоматизированной обработки данных, направленной на решение задач, описанных в п.1.3 и Главе 2, был создан программный комплекс, более подробное описание которого приведено в п. 4.3.

2.1. Описание классического метода Коутса-Редферна и постановка обратной задачи кинетики

Обратная задача кинетики сводится к подбору константы скорости реакции или предэкспоненциального множителя и энергии активации, а также механизма

реакции, с использованием некоторых аппроксимаций. Такой последовательностью действий характеризуются наиболее распространенные методы, описанные в п.1.1.2. Метод Коутса-Редферна является одним из таких методов.

Поскольку отношения между кинетическими коэффициентами и исходными данными не являются линейными, обратная задача кинетики является нелинейной и может быть записана в виде:

$$k(A, E_a, n) = G_j(\alpha(T_i)), \quad (2.1)$$

где константа скорости k зависит от полученных кинетическими коэффициентами и порядка выбранной модельной реакции, а G_j – оператор, преобразующий функцию степени конверсии, зависящую от температуры, в вид, пригодный для получения кинетических коэффициентов, а также производит расчет самих коэффициентов. Индекс i в (2.1) указывает на дискретность данных о температуре и степени конверсии, а индекс j указывает на избранный при решении метод кинетического анализа. Таким образом, описываемые методы кинетического анализа предлагают модель реакции, аппроксимации и математические приемы, направленные на решение обратной кинетической задачи путем получения коэффициентов на основе экспериментальных данных. Обратная задача в контексте термохимической конверсии не является корректной: у нее существует решение, но оно не является единственным и неустойчиво к вариациям исходных данных. Граничные условия этой задачи определяются параметрами эксперимента – диапазоном температур, расходом окислителя и др.

Численный метод Коутса–Редферна (Coates–Redfern method) предназначен для вычисления кинетических параметров на основе данных термического анализа. В основе метода лежит идея об описании реакции (1.1), сводящаяся к исследованию разложения исходного компонента на несколько продуктов. Такая упрощенная реакция согласуется с термохимическими процессами, протекающими в слое биомассы.

Кинетическое описание строится на объединении классических уравнений (1.4) и (1.7), проистекающих из работ Аррениуса. Исходя из этого, для порядка реакции n можно вывести следующее соотношение:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT} dT. \quad (2.2)$$

Правая часть этого уравнения не интегрируется напрямую, поэтому Коутс и Редферн использовали полином Ренвиля для приближенного численного решения [72]:

$$\int_u^\infty e^{-u} u^{-\theta} du \simeq u^{1-\theta} e^{-u} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (\theta)_n}{u^{n+1}}, \quad (2.3)$$

где за u принят показатель экспоненты E_a/RT , θ – стехиометрический коэффициент из рассматриваемой реакции. Таким образом,

$$\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} = \frac{ART^2}{\beta E_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] e^{-E/RT}. \quad (2.4)$$

Логарифмирование (2.4) приводит к основному уравнению метода Коутса-Редферна (1.27), приведенному в п. 1.1.2 и справедливого для $n = 1$. Величиной $\frac{2RT}{E_a}$ можно пренебречь в силу того, что $\frac{2RT}{E_a} \ll 1$ [141]. Для большей наглядности уравнение (1.27) продублировано ниже:

$$y = \ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E_a} \right) - \left(\frac{-E_a}{R} \right) \frac{1}{T}. \quad (1.27)$$

Для вычисления кинетических коэффициентов на основе уравнения (1.27) необходимо построение функции $y(T^{-1})$, которая может представлять собой прямую линию или может быть аппроксимирована прямой линией, коэффициент наклона которой пропорционален $-E_a/R$. Форма функции для порядка реакции, отличного от 1 записывается как:

$$y = \ln \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right]. \quad (2.5)$$

Форма функции для первого порядка реакции записывается в виде (1.28). При описании кинетических параметров термохимической конверсии биомассы наиболее часто используются аппроксимирующие укрупненные механизмы реакций. По этой причине наибольшее распространение получили методы,

опирающиеся на первый порядок реакции. С помощью метода Коутса-Редферна может быть решена обратная задача кинетики и для более детально рассмотренных реакций термохимической конверсии или стадий процесса. Применение метода может быть осуществлено и с помощью программно-вычислительного комплекса, реализованного автором работы. Результатом работы комплекса и применения классического метода Коутса-Редферна являются кинетические коэффициенты, приведенные в качестве примера в Приложении Б. Вследствие отсутствия научной новизны, более подробное описание программной реализации классического метода Коутса-Редферна в работе приведено не будет, в отличие от описания программной реализации модифицированного метода.

Возможность модификации метода при адаптации под данные, отличающиеся от чисто термогравиметрических, наблюдается в замене функции g (α). Такая замена была предложена автором диссертационной работы для внедрения данных масс-спектрометрии при расчете кинетических коэффициентов и описана в следующем параграфе, совместно с экспериментальным исследованием. Описание модифицированного метода Коутса-Редферна было опубликовано [142] автором диссертационной работы совместно с коллегами. Верификация и подробное описание предложенного метода, а также описание эксперимента приведено в следующем параграфе.

2.2. Описание и верификация модифицированного метода Коутса-Редферна

Перед описанием экспериментального исследования и модифицированного метода необходимо отметить, что вовлечение не только данных термогравиметрии, но и данных одновременного масс-спектрометрического исследования предполагают замену исходных данных в (2.1) и (1.27), а также

предполагают дополнительные шаги, связанные со спецификой используемых данных. Поэтому предложенный метод является модификацией именно метода, а не уравнения Коутса-Редферна.

В качестве материала для исследования использовали отходы лесозаготовок древесины, в частности сосны (*Pinus sylvestris*). Древесные отходы измельчали путем поперечного пиления, а затем с помощью ситового анализа были отобраны для дальнейшего исследования три фракции 0,1 мм; 0,315 мм и 2–3 мм.

Древесные опилки исследовали с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия). В ходе эксперимента регистрировалась потеря массы и тепловые потоки методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Сигнал тепловых потоков интерпретировался как экзотермический при появлении пиков в положительном направлении и как эндотермический при обратном направлении [143]. Анализ выходящих газов проводили с использованием квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 C Aeolos (NETZSCH, Германия), который соединен с термическим анализатором посредством кварцевого капилляра.

Как упоминалось в предыдущем параграфе, была предложена модификация классического метода Коутса-Редферна, заключающаяся в замене описательной функции $g(\alpha)$ на функцию, также отражающую протекающие при конверсии процессы, но опирающаяся на данные ТГА-МС исследования. В качестве исходных данных для модифицированного метода применяется зависимость ионного тока от температуры $I(T)$ для исследуемого компонента и газа-носителя I_{tr} совместно с параметрами эксперимента: температурой $T(K)$, расходом транспортного газа V_{tr} (мл/мин), скоростью нагрева β (К/мин), массой образца m (мг), остаточной массой образца m_{res} (мг), массой влаги m_{moi} (мг).

Поскольку в образце содержатся поверхностная влага и нереагирующий остаток, в расчетах учитывается только эффективная масса навески m_{eff} (г), вычисляемая по формуле:

$$m_{eff} = m - m_{res} - m_{moi}. \quad (2.6)$$

В качестве функции $g(\alpha)$, описывающей процесс, был предложен промежуточный параметр F_{int} , который связывает входные данные соотношением:

$$F_{int} = \frac{V_{tr}}{m_{ef} \cdot \beta} \int_{T_0}^{T_{end}} \frac{I}{I_{tr}} dT, \quad (2.7)$$

где T_0 и T_{end} – начальные и конечные значения температуры, регистрируемые в ходе исследования. При вычислении F_{int} сигнал ионного тока исследуемого компонента нормируется на аналогичный сигнал транспортного газа.

Величина F_{int} имеет размерность м³/г или л/г и может быть использована в качестве оценочной количественной характеристики, отражающей процесс выделения газообразных веществ в ходе конверсии. Массив данных $F(T)$ содержащий записанные значения для каждого шага численного интегрирования и имеющий аналогичную размерность, может быть интерпретирован как описательная функция конверсии.

Из (2.7) возникает необходимость вычисления определенного интеграла $\int_{T_0}^{T_{end}} \frac{I}{I_{tr}} dT$ на основе экспериментальных данных. Кривые ионного тока и их соотношение не могут быть описаны аналитически без потери точности, поэтому необходим метод приближенного вычисления определенного интеграла для дискретных данных, не поддающихся формализации полиномами.

Наиболее простым решением этой задачи являются метод трапеций и метод Симпсона, относящиеся к семейству методов Ньютона–Котеса. Метод Гаусса [144], требующий разбиения отрезка интегрирования на отрезки, меньшие, чем шаг регистрации приборов не применим для данной задачи. Метод прямоугольников, являющийся частью того же семейства, что и методы трапеций и Симпсона, не подходит в силу меньшей точности.

Численное интегрирование методом прямоугольных трапеций удовлетворяет поставленным требованиям и сводится к аппроксимации экспериментальной функции прямой линией в рамках отрезка разбиения. В контексте данной главы суть метода заключена в разбиении площадей под графиком функции $f(T_i) = \frac{I(T)}{I_{tr}(T)}$ на трапеции с шагом dT и основаниями,

ограниченными соседними значениями функции. Таким образом, используемые трапеции считаются прямоугольными [145]. Метод не содержит дополнительных требований к расчету и сводится к формуле:

$$\int_{T_0}^{T_{end}} \frac{I}{I_{tr}} dT = \sum_{i=1}^N \int_{T_{i-1}}^{T_i} \frac{I}{I_{tr}} dT \approx \sum_{i=0}^{N-1} \frac{f(T_i) + f(T_{i+1})}{2} (T_{i+1} - T_i). \quad (2.8)$$

Ряд экспериментальных значений может быть зарегистрирован с постоянным шагом, тогда справедливо применение упрощенного выражения:

$$\int_{T_0}^{T_{end}} \frac{I}{I_{tr}} dT = h \left(\frac{f(T_0) + f(T_N)}{2} + \sum_{i=1}^{N-1} f(T_i) \right) + \delta(T), \quad (2.9)$$

где $\delta(T)$ – погрешность, h – шаг разбиения. На практике чаще всего возникает задача численного интегрирования с непостоянным разбиением в силу инструментальной погрешности и влияния химических реакций.

Метод Симпсона задается схожим образом: отрезок функции между узлами рассматривается как криволинейная трапеция, ограниченная сверху участком параболы. Каждый участок параболы проводится через три точки, определяющие его форму. Исходя из этого возникает требование о четном количестве участков разбиения. Таким образом, при работе с экспериментальными данными возникает необходимость исключить из расчетов нечетный узел. Метод Симпсона сводится к формуле:

$$\int_{T_0}^{T_{end}} \frac{I}{I_{tr}} dT = \frac{h}{3} \sum_{i=1}^{N/2} [f(T_{i-1}) + 4f(T_i) + f(T_{i+1})] + \delta(T), \quad (2.10)$$

где индекс i – нумерация четных индексов. Погрешность применения метода трапеций δ_1 и метода Симпсона δ_2 при постоянном шаге может быть задана [146] как:

$$\delta_1(T) \leq \frac{1}{12} h^3 f^{(2)}(T), \quad (2.11)$$

$$\delta_2(T) \leq \frac{1}{180} h^5 f^{(4)}(T), \quad (2.12)$$

где $f^{(d)}$ – максимум производной указанного порядка на заданном отрезке.

В работе применялся метод трапеций в силу того, что метод трапеций более чувствителен к кратковременным пиковым изменениям, характерным для ионных кривых. Также этот метод значительно проще реализуется в программном виде.

Полученная зависимость $F(T)$ при необходимости может быть частично сглажена методом скользящего среднего для более адекватной оценки выходных параметров при выявлении инструментальных погрешностей. Суть метода скользящего среднего заключается в замене значений $F(T)$ на среднее из трех ближайших точек:

$$F_n = \frac{\sum_{i=n-2}^n F_i}{3}. \quad (2.13)$$

Таким образом, $F(T)$ можно интерпретировать как количественную характеристику вещества, характеризуемого определённым отношением массы к заряду (m/z). Константа скорости реакции определяется через уравнение Аррениуса (1.7), а степень конверсии – через уравнение (1.5). Модель реакции [147] может быть описана уравнением (1.28), в котором порядок реакции n можно принять за 1. Заменяв функцию механизма реакции в (1.27) на предлагаемую функцию $F(T)$, уравнение запишется как:

$$\ln \left[\frac{|\ln F(T)|}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \right] - \frac{E_a}{RT}. \quad (2.14)$$

Аналогично описанным в п.1.1.2 методам, базирующимся на применении параметра степени конверсии [148] для термогравиметрии, полученный параметр F может быть использован в качестве характеристики процесса выделения для конкретного газа, т.е. заменять собой функцию $g(\alpha)$. Идея такой замены строится на том, что предлагаемая функция, также как и функция конверсии, отражает поведение образца при термохимической конверсии.

Таким образом, энергия активации и предэкспоненциальный множитель рассчитываются из зависимости $\ln \left[\frac{|F(T)^{1-n}|}{T^2(1-n)} \right]$ $n > 1$ или $\ln \left[\frac{|\ln F(T)|}{T^2} \right]$ $n = 1$ от обратной температуры. При построении (2.14) как функции от обратной температуры, необходимо провести прямую через точки экстремумов функций, полученных при разных скоростях нагрева.

Таким образом, кинетические коэффициенты можно опосредованно получить через коэффициенты прямой, проходящей через экстремум функции (2.14). Искомая прямая $y=kx+b$ имеет коэффициенты k и b . Итого:

$$k = -\frac{E_a}{R}, b = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \right], \quad (2.15)$$

$$E_a = -kR, A = \frac{\beta E_a e^b}{R}. \quad (2.16)$$

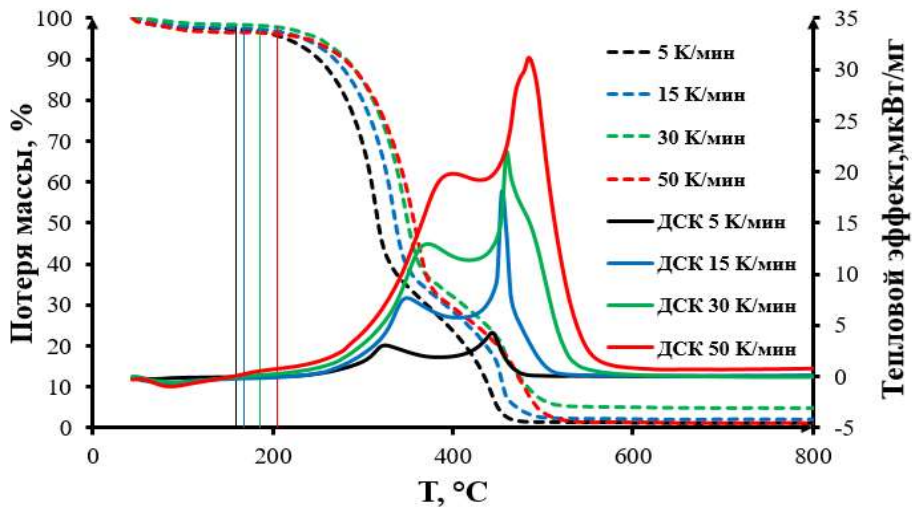
Результаты термического анализа древесных опилок различной крупности (0,1; 0,315; 2–3 мм) приведены на Рисунке 2.1. Образцы сжигались при разных скоростях нагрева (5, 15, 30 и 50 К/мин).

В интервале температур 40–215 °С у образцов наблюдается потеря массы 2–4%, сопровождаемая эндотермическим эффектом, что обусловлено испарением поверхностной влаги [149]. Основная потеря массы связана с термической и окислительной деградацией биомассы. Вне зависимости от скорости нагрева, этот процесс проходил в две стадии. Первая стадия характеризуется потерей массы 60–71%, вторая 24–35%. Температуры воспламенения, пика и выгорания являются наиболее характерными параметрами при оценке характеристик горения материала [150].

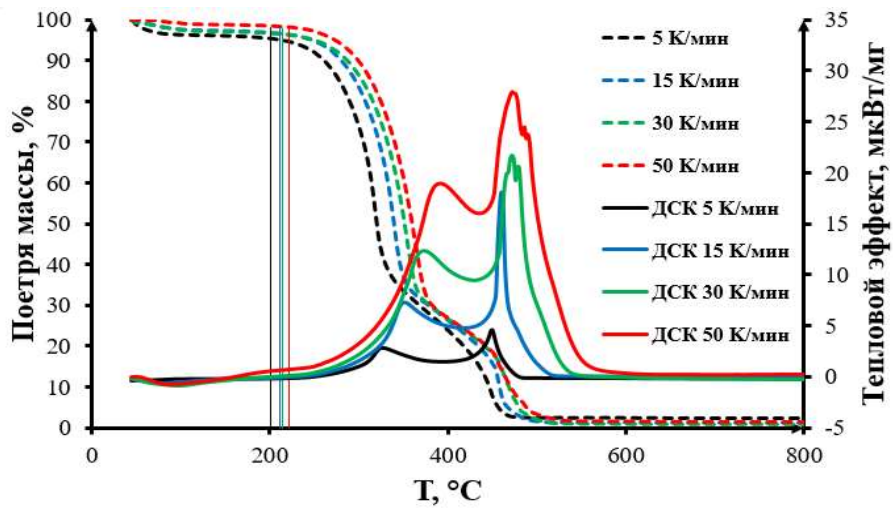
Первая стадия соответствует сгоранию гемицеллюлозы и целлюлозных компонентов [151]. Для разных скоростей нагрева начало первой стадии T_i сдвигается, это показано вертикальными линиями на Рисунке 2.1. Температурой начала процесса разложения принимается начало активного разложения, определяемое по росту первой производной потери массы. Начало реакции происходит в зависимости от крупности и скорости нагрева в диапазоне 159–221 °С. Более раннее начало характерно для менее крупной фракции в силу большей площади поверхности. Первая стадия переходит во вторую в интервале 337–388 °С. Вторая стадия связана с разложением лигнина [152], которое происходит в температурном интервале от 337 до 526 °С.

Совместно с термогравиметрией было проведено исследование тепловых эффектов посредством дифференциальной сканирующей калориметрии, данные представлены на Рисунке 2.2. Данные ДСК подтверждают наличие двух этапов соответствующими пиками, характеризующими экзотермический тепловой эффект. Для всех образцов наблюдается общая тенденция роста температуры, при которой зафиксирован пик кривой теплового эффекта. Однако, образец крупности

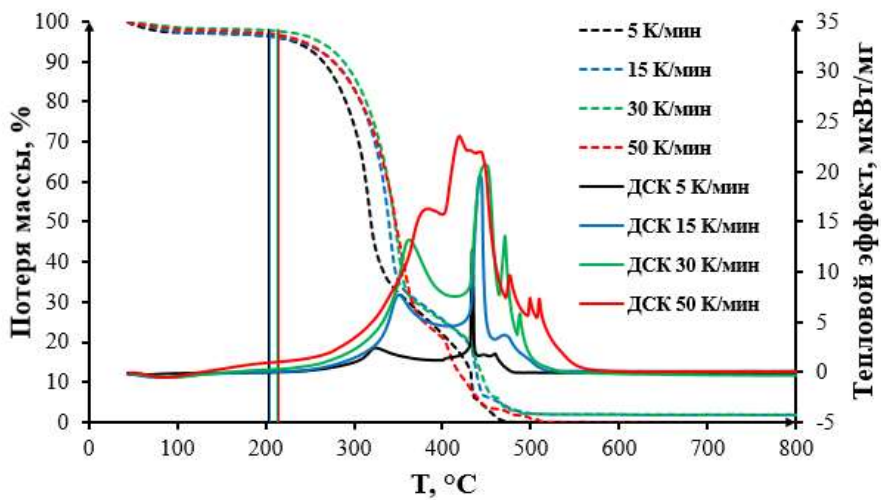
2–3 мм при скорости нагрева 50 К/мин является исключением, второй пик достигается значительно раньше других образцов – при 418,5 °С.



а)



б)



в)

Рисунок 2.1 – Кривые потери веса и тепловых потоков для различных крупностей образцов биомассы: а) 0,1; б) 0,315 мм; в) 2–3 мм

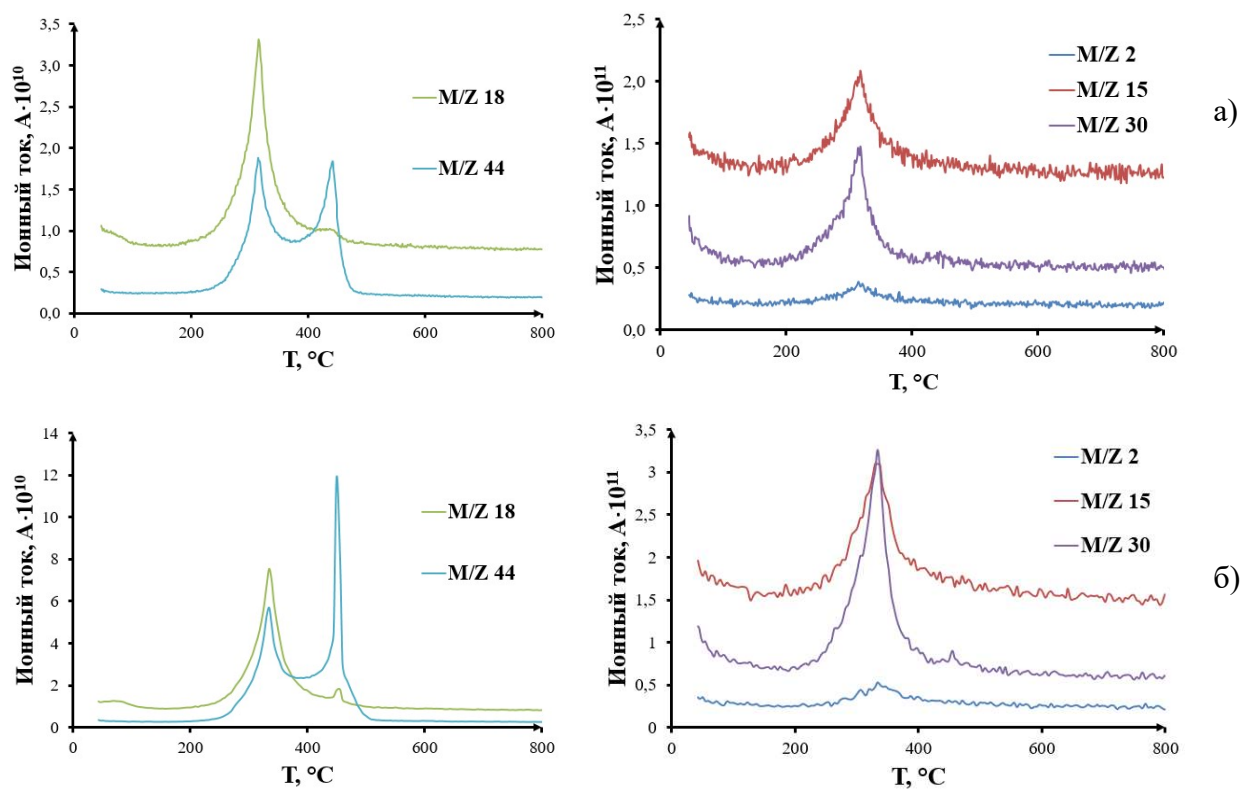
При таких условиях происходит наибольшее наложение двух пиков, которое объясняется очень высокой скоростью нагрева. Также такое отклонение объясняется тем, что у образца в силу большей крупности имеется большее число реакционных центров. Следовательно, реакции второй стадии начинаются раньше.

Окончание всех процессов, характеризуемое постоянной массой, происходит в диапазоне 469–534 °С. Данные о всех характеристиках представлены в Таблице 2.1. В Таблице 2.1 указаны следующие величины: T_i – температура начала процесса горения, T_p – температура перехода первой стадии во вторую, T_f – температура окончания процесса, T_{dsc} – температуры пика термического эффекта, m_{L1} – потеря массы на первой стадии, m_{L2} – потеря массы на второй стадии, R_m – остаточная масса.

Таблица 2.1 – Температурные характеристики эксперимента

$\Pi, \text{мм}$	$\beta, \text{К/мин}$	$T_i, \text{°C}$	$T_p, \text{°C}$	$T_f, \text{°C}$	$T_{dsc1}, \text{°C}$	$T_{dsc2}, \text{°C}$	$R_m, \%$	$m_{L1}, \%$	$m_{L2}, \%$
0,1	5	159,3	337,2	494,1	323,6	443,2	0,97	60,6	35,7
	15	168,6	362,4	505,0	347,4	455,3	2,2	63,1	32,6
	30	185,1	374,7	526,4	371,2	460,1	4,8	60,2	31,1
	50	205,9	388,9	534,9	394,3	484,4	1,1	64,9	29,5
0,315	5	201,1	341,9	473,7	325,7	449,6	2,4	60,2	32,8
	15	211,5	362,5	499,3	348,6	459,4	1,4	62,8	32,2
	30	214,2	374,1	519,5	371,6	471,0	1,0	63,1	32,3
	50	221,6	386,2	525,4	391,4	473,3	1,5	67,7	28,8
2 – 3	5	203,4	342,4	469,2	324,8	433,1	0,1	62,8	34,0
	15	205,1	358,0	491,8	350,0	442,4	1,7	63,7	30,3
	30	213,7	366,2	498,4	362,2	448,8	1,9	66,9	28,6
	50	215,3	379,9	516,7	383,5	418,9	0,1	71,8	24,7

Основными газовыми продуктами, регистрируемыми в ходе термохимической конверсии, являются H_2O и CO_2 (m/z 18 и 44 соответственно). В меньшей степени CH_4 (основной фрагмент CH_3^+ m/z 15), HC(O)H (m/z 30) и H_2 (m/z 2). Пример данных, регистрируемых масс-спектрометром, приведен на Рисунке 2.3 для крупности 0,1 мм. На Рисунке 2.2 приведены m/z , вместо соответствующих веществ, так как такая запись является более корректной. Данные для других размеров частиц приведены в приложении А. Исходные кривые ионного тока демонстрируют двухступенчатый характер выделения H_2O и CO_2 , когда для других соединений ярко выражен только один пик, соответствующий первой стадии. Это связано с механизмом разложения древесины. Для всех сигналов ионного тока, за исключением сигнала с $m/z = 2$, характерно возрастание амплитуды при возрастании скорости нагрева. Такой эффект связан с особенностями регистрации масс спектрометра. Изменение скорости нагрева существенно влияет на величину пиков.



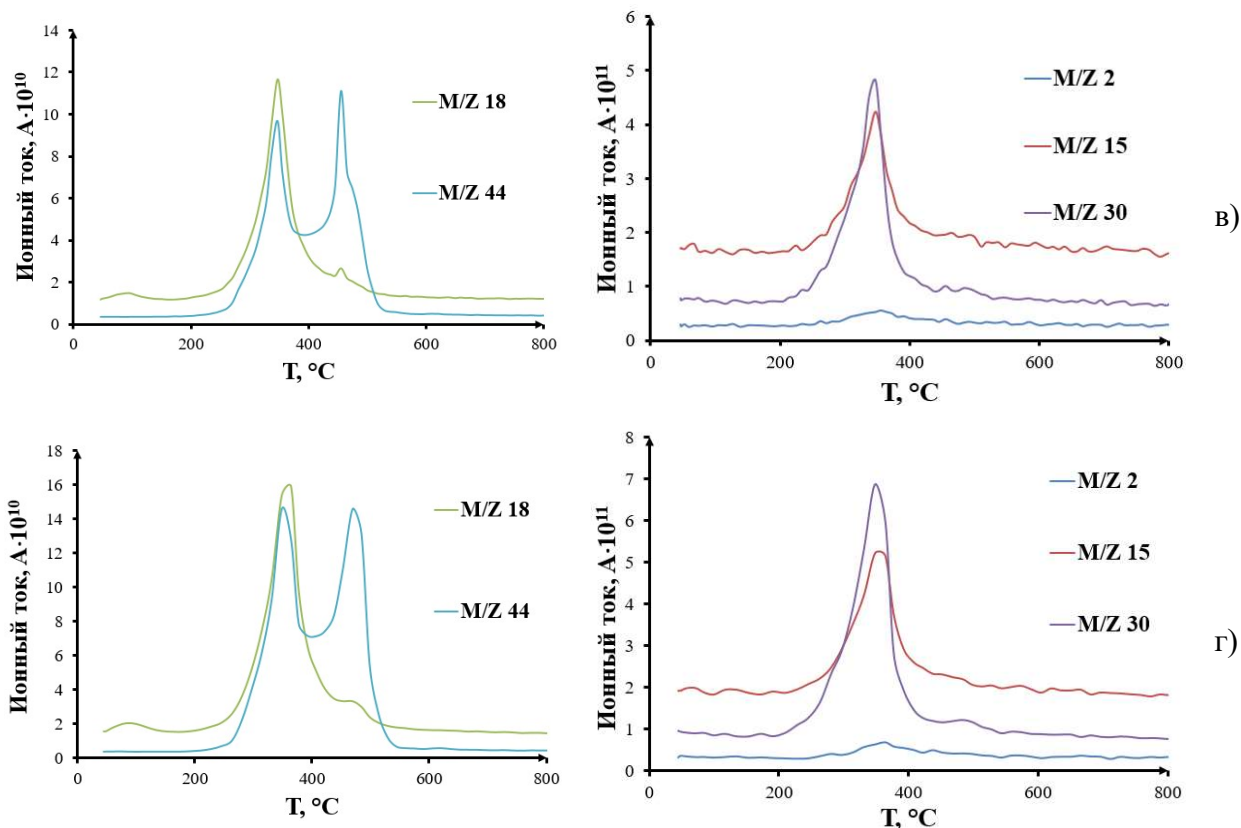


Рисунок 2.2 – Данные масс-спектрометрии для образцов крупностью 0,1 мм при различных скоростях нагрева: а) 5 К/мин б) 15 К/мин в) 30 К/мин г) 50 К/мин

Однако, поскольку характеристика ионного тока не является количественной, эти изменения следует рассматривать лишь как косвенные данные. При анализе данных масс-спектрометрии наблюдается, что увеличение крупности исследуемой древесины с 0,1 мм до 0,315 вызывает повышение интенсивности пиков при сохранении их формы. Увеличение крупности до 2–3 мм также значительно сказывается как на форме пиков, так и на их интенсивности. Так, для $m/z = 44$ (соответствующему соединению CO_2) разность между интенсивностями двух пиков претерпела существенное изменение в сторону второй стадии процесса разложения.

При дальнейших расчетах сигнал ионного тока для каждого вещества нормировался на сигнал транспортного газа. Такой подход позволяет учесть погрешности, возникающие в ходе эксперимента [153]. На базе входных параметров вычислялись интегральная сумма (2.7) и промежуточная функция

$F(T)$. Графическое представление функции $F(T)$ приведено на Рисунке 2.3. Результаты расчетов приведены в Таблице 2.2, где для величин F_{int} нижний индекс был заменен на соответствующий газообразному веществу. Размерность приведена в несистемных единицах л/г (мл/мг). Использование этих единиц более удобно при проведении кинетического анализа, поскольку в ТГА-МС исследованиях используются масса засыпки порядка 1 – 10 мг, а расход транспортного газа принято приводить в мл/мин. Параметры эксперимента, сигнал масс-спектрометрии и рассчитанный на их основе промежуточный параметр для разных скоростей нагрева позволяют рассчитать кинетические коэффициенты под выбранное вещество, соответствующее соотношению массы к заряду.

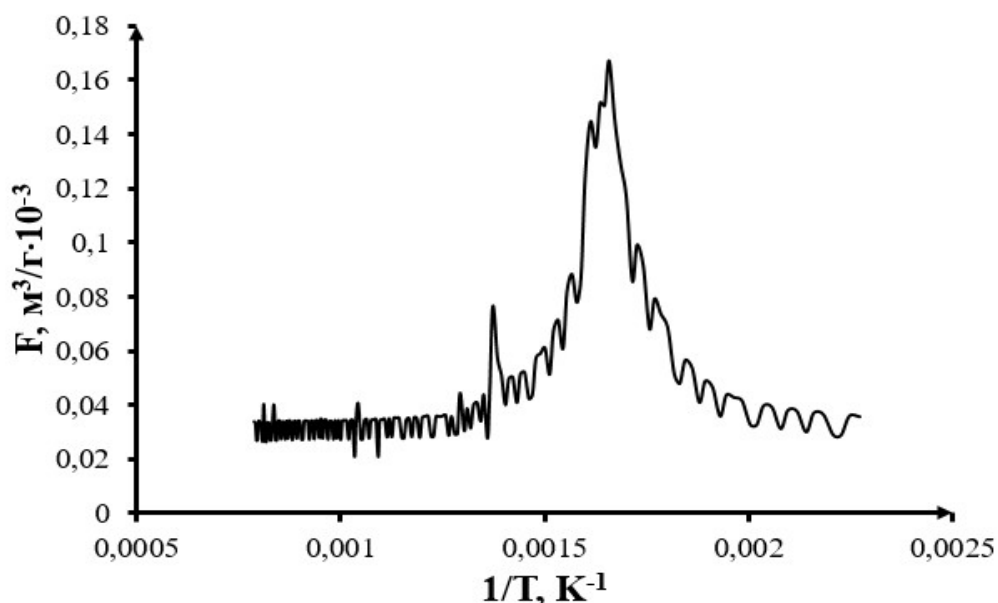


Рисунок 2.3 – Количественная характеристика выделения газообразных веществ при термохимической конверсии на основе данных масс-спектрометрии (крупность образца 0,1 мм; $\beta = 15$ К/мин; $m/z = 18$)

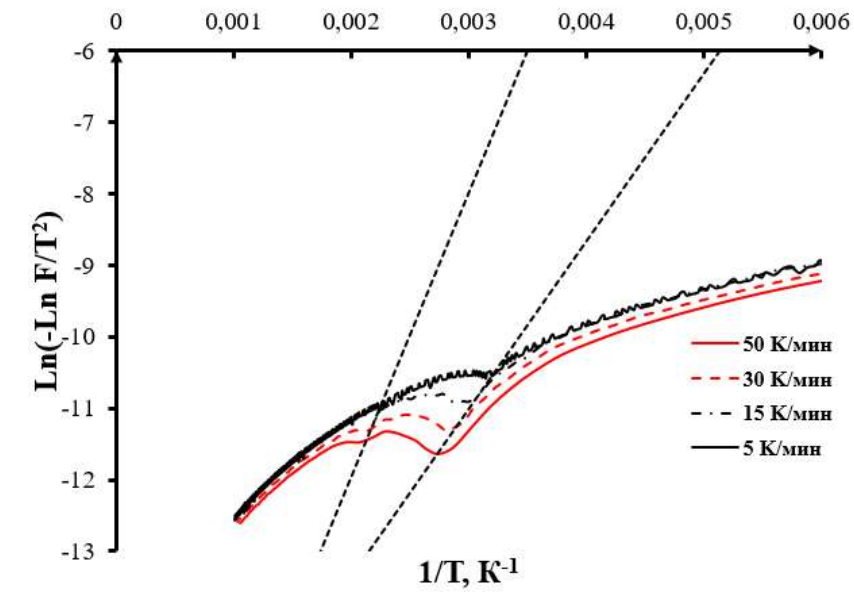
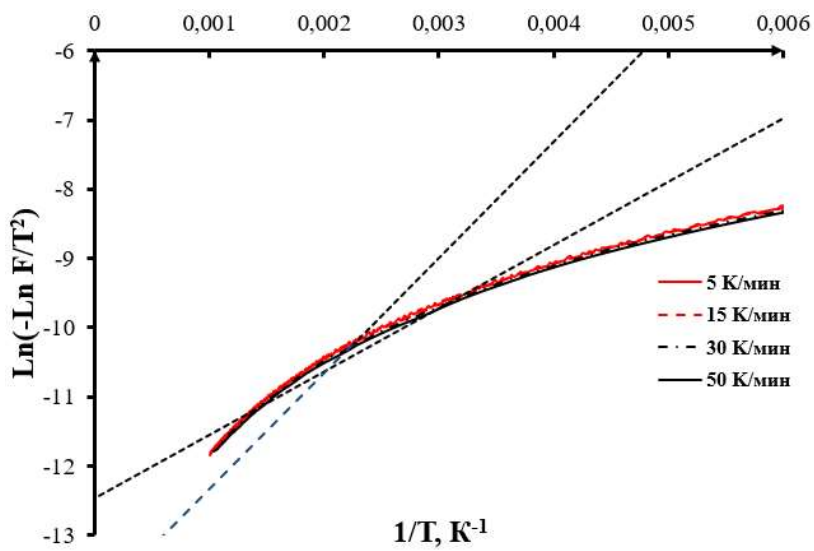
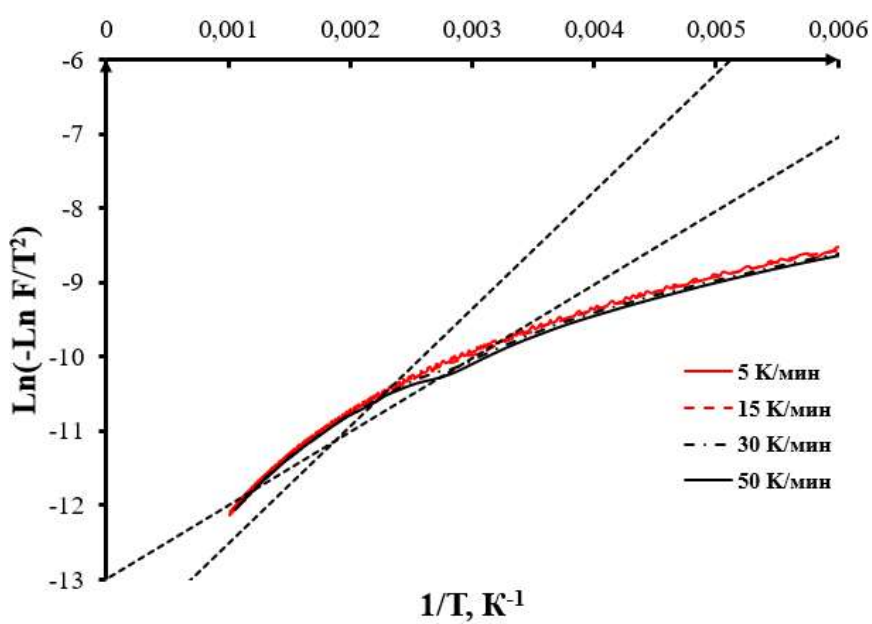
В случае многостадийного процесса необходимо строить прямые через экстремумы для каждой стадии конверсии, которые характеризуются как пиками

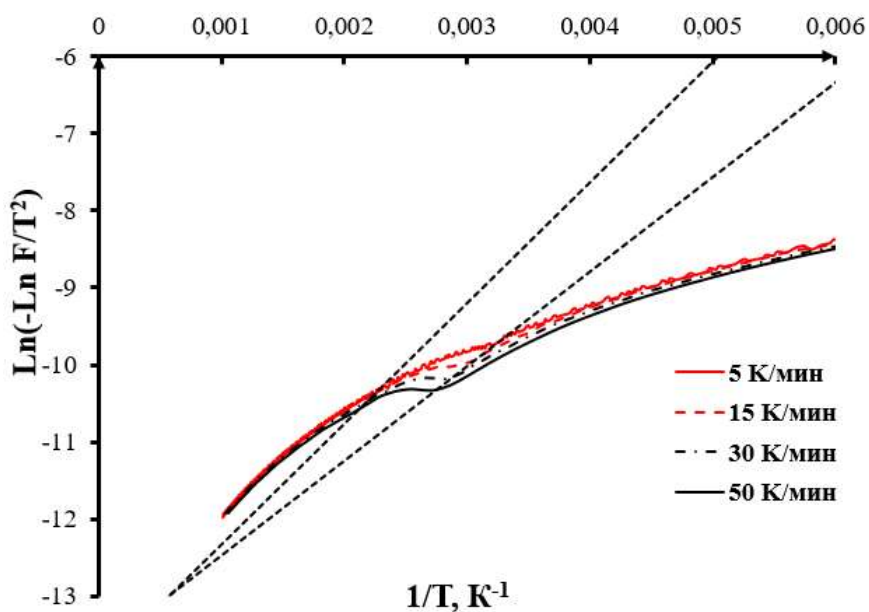
на кривых ионного тока, так и характерными ступенчатыми участками на кривой потери веса.

На Рисунке 2.4 представлен пример построения таких прямых для образцов крупностью 0,1 мм. Черной пунктирной линией показаны прямые, проходящие через экстремумы функции. Зависимости для остальных случаев представлены в приложении А. Качественное идентифицирование ионов, выделяемых квадрупольным масс-спектрометром по соотношению заряда к массе, является классификационной задачей и базируется на каталогах. Такой подход возможен в силу воспроизводимости таких спектров. Согласно этому подходу, сигналы ионного тока для анализируемых соотношений m/z были соотнесены как: 2 m/z – H_2 , 15 m/z – CH_4 , 18 m/z – H_2O , 30 m/z – NO , 44 m/z – CO_2 . Из рассчитанных данных видно, что картина экстремумов, по которым проводятся касательные, смазывается для соединений H_2 и CH_4 . Это явление связано с низкой интенсивностью входного сигнала масс-спектрометра.

Таблица 2.2 – Количественные характеристики выделения газообразных веществ при различных скоростях нагрева и крупностях

η , мм	β , К/мин	F_{H_2} , л/г	F_{CH_4} , л/г	F_{H_2O} , л/г	F_{NO} , л/г	F_{CO_2} , л/г
0,1	5	0,005	0,035	2,028	0,072	2,815
	15	0,010	0,029	1,920	0,050	3,515
	30	0,003	0,016	0,967	0,041	2,509
	50	0,004	0,038	1,424	0,072	3,618
0,315	5	0,011	0,018	1,888	0,077	2,880
	15	0,006	0,044	1,944	0,097	4,120
	30	0,006	0,018	1,680	0,057	3,475
	50	0,001	0,021	1,858	0,083	3,552
2 – 3	5	0,006	0,050	2,942	0,094	3,333
	15	0,006	0,056	1,645	0,094	3,341
	30	0,003	0,037	1,723	0,071	3,286
	50	0,001	0,040	1,496	0,077	3,308

a) H_2O б) H_2 в) CH_4



г) NO

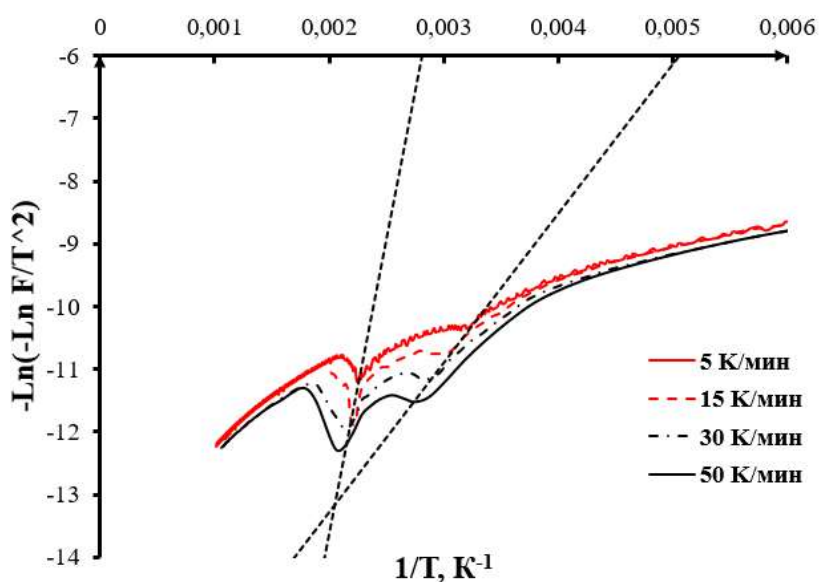
д) CO₂

Рисунок 2.4 – Определение кинетических параметров для реакций образования газообразных веществ графическим методом на основании масс-спектрометрических данных и ТГА (крупность исследуемых образцов 0,1 мм)

На основании построенных зависимостей для каждого соединения вычисляются кинетические коэффициенты. Результаты расчета показаны в Таблице 2.3. Полученные коэффициенты характеризуют собой процесс выделения конкретного газообразного вещества, выделяемого при термохимической конверсии биомассы, выступая в качестве входных параметров для уравнений

гетерогенной кинетики. В предложенном подходе использовалась замена параметра степени конверсии, обычно применяемого при вычислении общей энергии активации процесса. Согласно этому подходу, энергия активации для процесса термохимической конверсии сосновых опилок в окислительной атмосфере при различных скоростях нагрева варьируется в пределах 115,80–238,15 кДж/моль [154]. Поскольку исследовались только основные предполагаемые газообразные продукты термохимической конверсии, то суммарные энергии активации должны быть меньше, чем для всего процесса, что подтверждается результатами расчетов.

Таблица 2.3 – Кинетические параметры, рассчитанные для различных массовых чисел по данным масс-спектрометрии для различной крупности

η , мм	m/z	E_a , кДж/моль		A , 1/с	
		Первая стадия	Вторая стадия	Первая стадия	Вторая стадия
0,1	H ₂	6,6	12,0	1,07E-01	4,77E-02
	CH ₄	8,0	11,7	5,57E-02	3,78E-02
	H ₂ O	19,5	33,1	9,48E-01	1,18E+00
	NO	10,0	12,7	4,87E-01	4,63E-01
	CO ₂	22,9	70,2	2,76E-04	1,06E-08
0,315	H ₂	7,1	10,4	1,03E-01	6,88E-02
	CH ₄	9,7	11,6	4,09E-02	4,18E-02
	H ₂ O	22,6	15,4	3,59E-04	1,12E-02
	NO	12,2	13,0	2,10E-02	3,71E-02
	CO ₂	26,1	74,4	1,38E-04	4,83E-09
2 – 3	H ₂	6,9	5,8	1,08E-01	1,32E-01
	CH ₄	11,8	6,6	2,36E-02	9,12E-02
	H ₂ O	23,5	5,9	2,42E-04	-1,42E+00
	NO	15,5	5,1	8,43E-04	2,20E-04
	CO ₂	35,0	10,0	7,14E-06	-3,95E+00

2.3. Описание программно-вычислительного комплекса для обработки данных ТГА-МС и применения модифицированного метода Коутса-Редферна

Обработка массивов данных исследований ТГА-МС может быть проведена с помощью разработанного для этой операции программно-вычислительного комплекса. Для успешной работы программно-вычислительного комплекса требуется среда, поддерживающая выполнение программ на языке Python версии 3.12. Программа была зарегистрирована в Федеральной службе по интеллектуальной собственности (Приложение В).

В основе комплекса лежат уравнения (2.6) – (2.8) и (2.13) – (2.16). Программно-вычислительный комплекс реализован в виде основного кода и набора функций, каждая из которых предполагает получение входных переменных и вызывается в основном коде или в ходе выполнения другой функции. На Рисунке 2.6 приведена блок-схема работы программно-вычислительного комплекса. Ниже приведено описание функций программно-вычислительного комплекса.

Функция *input*. Предназначена для ввода данных о термогравиметрическом исследовании. Производится ввод следующих переменных: расход транспортного газа V_{tr} (мл/мин), скорость нагрева β (К/мин), эффективная масса образца m_{eff} (мг). Также запрашивается массовое число, для которого будет произведен расчет и служебная переменная *order*. На Рисунке 2.5 показано окно ввода массового числа.

Функция *select*. Предназначена для открытия системного окна выбора файлов и предполагает выбор от 1 до 10 файлов формата .csv, содержащих данные о масс-спектрометрическом исследовании. Предполагается, что исследование проводилось совместно с термогравиметрическим, был использован квадрупольный масс-спектрометр, а внутри каждого файла с результатами содержится таблица сопоставления массовых чисел и каналов регистрации прибора. При несоответствии данных этим предположениям, а также при

некорректно введенных данных в предыдущей функции работа программного комплекса будет остановлена.

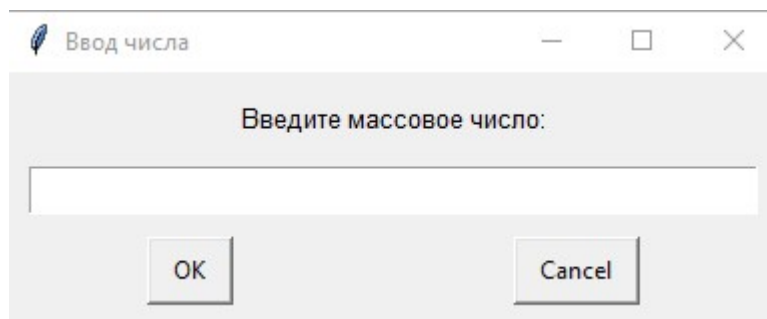


Рисунок 2.5 – Окно ввода массового числа

Функция *Coats_Redfern*. Предназначена для проведения расчетов, согласно уравнениям (2.7) и (2.8). Итогом расчетов являются величины F_{int} , зависимость $\ln \left[\frac{|\ln F(T)|}{T^2} \right]$ и точки локальных минимумов, записанные в файл формата .csv. Служебная переменная *order* используется для определения количества точек, в диапазоне которых производится поиск локального минимума, путем вычисления производных первого и второго порядков.

Функция *Graph*. Предназначена для визуализации полученных зависимостей. В качестве элемента легенды используются имена выбранных файлов. Цвет для каждой зависимости выбирается случайным образом.

Результатом работы программно-вычислительного комплекса является создание таблицы, содержащей точки экстремумов, линейная аппроксимация которых дает возможность вычисления кинетических коэффициентов. Отсутствие возможности построения линейной аппроксимации непосредственно после вычислений связана с целью проверки полученных точек исследователем. Также, результатом является графическое отображение полученных зависимостей, позволяющее оценить соответствие полученных точек локальным минимумам. Пример визуализации рассчитанных зависимостей показан на Рисунке 2.7.

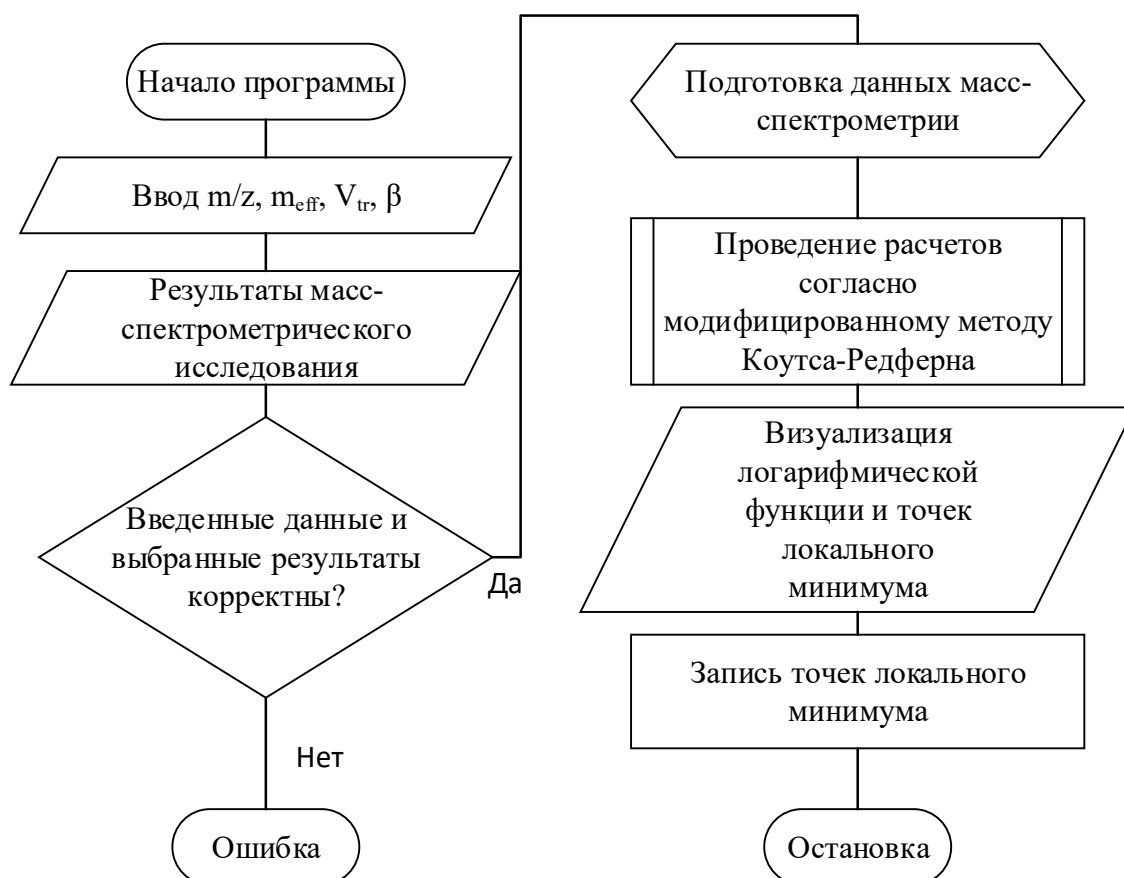


Рисунок 2.6 – Блок-схема, отражающая алгоритм работы программно-вычислительного комплекса

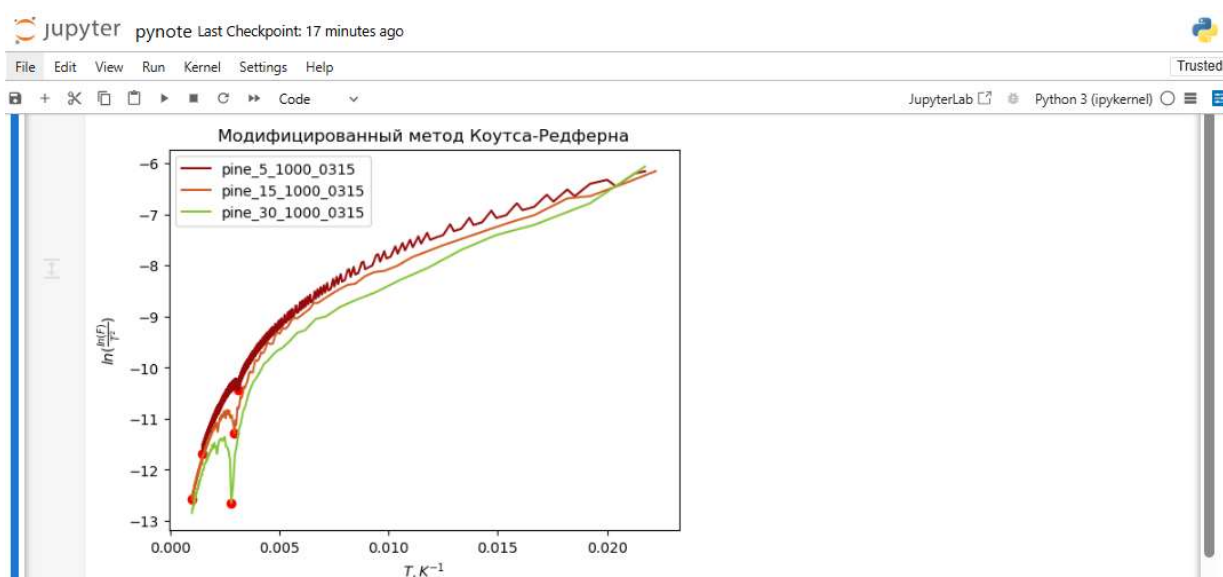


Рисунок 2.7 – Результат работы программно-вычислительного комплекса в исполнительной среде Jupiter Notebook

2.4. Выводы к главе 2

1. Количественные характеристики показывают нелинейные зависимости для каждого газа как при различных скоростях нагрева, так и при варьировании крупности. Рассчитанные энергии активации сопоставимы с результатами, получаемыми классическими методами.
2. Применение нового численного метода существенно расширяет возможности аналитического исследования биомассы за счет совмещения данных ТГА и МС. Предложенный метод направлен на решение обратной задачи кинетики в условиях протекания химических реакции и изменения температуры.
3. Разработано программное решение, обеспечивающее обработку массивов результатов термогравиметрического анализа, повышающее эффективность работы с массивами данных для дальнейшего анализа. Разработанное программное решение является примером применения программных комплексов для решения проблем научных исследований.
4. Результаты применения модифицированного численного метода, рассчитанные как вручную, так и при помощи программно-вычислительного комплекса, могут быть применены при моделировании установок термохимической конверсии топлива для описания кинетических реакций. Таким образом, результаты, полученные в данной главе применены для математической модели реактора пиролиза в Главе 3.

Глава 3. Создание модели вычислительной гидродинамики реактора пиролиза

Одним из ключевых продуктов пиролиза является синтез-газ (генераторный газ), основными горючими компонентами которого являются водород, моноксид и диоксид углерода, метан и другие углеводороды. Синтез-газ находит применение в качестве топлива, либо же выступает исходным материалом для химического производства. При пиролизе также фиксируется существенный выход твердого остатка. Твердый остаток, образующийся в процессе пиролиза лигноцеллюлозной биомассы, обычно обозначается термином «биоуголь» [155]. Биоуголь, полученный таким образом, так же, как и синтез-газ, обладает потенциалом использования в качестве топлива. Важным фактором, определяющим эффективность конечного продукта, является присутствие нежелательных примесей, среди которых, например, смолы.

Для улучшения эффективности работы установок по пиролизу твердого топлива ведется активное изучение процессов, происходящих внутри реакторной зоны. Эти данные имеют большую важность для контроля и оптимизации производственных операций, а также для создания устойчивых методов производства энергии и топлив. Наряду с экспериментальными исследованиями, математическое моделирование служит важным инструментом для описания установок пиролиза и процессов, протекающих внутри реакторной зоны. С помощью моделирования можно оценить влияние различных параметров на выход целевого продукта или внести коррективы в проектирование установок.

Оптимальный выбор модели для проведения расчетов определяется поставленными задачами. Чем выше комплексность изначальной задачи, тем больше различных аспектов закладывается в модель.

Одной из изначальных проблем, возникающих при использовании математического моделирования, является выбор размерности модели, наиболее подходящей для решения задач исследования. Модели могут быть как

нульмерными, так и наиболее комплексными – трехмерными. В контексте исследования термохимической конверсии биомассы наиболее часто применяются трехмерные или симметричные-двумерные модели, включающие в себя моделирование термодинамического равновесия, кинетическое моделирование, моделирование вычислительной гидродинамики (CFD) [156], а описание процессов теплопереноса базируется на законах сохранения массы, энергии и импульса.

Для анализа кинетики процесса широко применяются подходы (п.1.1), использующие данные термогравиметрического анализа, так как образец биомассы может быть исследован при разных условиях конверсии (скорость нагрева, крупность образца, концентрация реагирующего газа или его отсутствие, температурная выдержка) [157]. Данные о поведении образца при термической обработке и сопутствующие масс-спектрометрические исследования могут использоваться в качестве входных данных математического моделирования.

В данной главе описывается использование численных методов и инструментальных исследований для создания математической модели реактора пиролиза биомассы. Модель верифицируется сопоставлением данных экспериментов и расчетных.

3.1. Описание исследуемого топлива

Для проведения экспериментального исследования были отобраны образцы древесной щепы (сосна), с примерными габаритами частиц 30 мм x 10 мм x 10 мм.

Результаты технического и элементного анализа исследуемых образцов показаны в Таблице 3.1. Для определения характеристик изначальных образцов использовались стандартизированные аналитические методы – ASTM E871, D1102-84 (2013), E872. Данные технического и элементного анализа сопоставимы с данными, полученными в научной литературе [158]. Содержание С и Н

анализировалось с использованием элементного анализатора ThermoFinnigan Flash EA 1112.

Расчет теплотворной способности (Q , МДж/кг) производился на основании элементного анализа и уравнения Чаннивалы [159], где C , H , S , O , N , $A(Ash)$ – содержание химических элементов и золы в топливе, %:

$$Q = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211A. \quad (3.1)$$

Таблица 3.1 – Результаты технического и элементного анализа исследуемой биомассы

Технический анализ, %	
Выход летучих	86,8
Доля углерода в нелетучем остатке	13,03
Зольность	0,17
Элементный анализ, %	
C	46,6
H	6,32
O	47,08
Q (МДж/кг)	18,84

3.2. Термогравиметрическое исследование

Помимо элементного и технического анализа для кинетического анализа и математического моделирования необходимы данные о поведении образца в условиях конверсии. Для этого требуется проведение термогравиметрического и масс-спектрометрического исследования биомассы.

Совместное термогравиметрическое и масс-спектрометрическое исследование было проведено при помощи приборного комплекса Netzsch STA 449 F1 Jupiter. Исследование проводилось при разных скоростях нагрева.

Результаты проведения термического анализа и масс-спектрометрии приведены на Рисунках 3.1 и 3.2. На Рисунке 3.2 приведены данные масс-

спектрометрии только для одной скорости нагрева и трех отношений массы к заряду в демонстрационных целях. В расчетах использовались данные для четырёх скоростей нагрева и для каждой из них анализировались кривые для каждого массового числа.

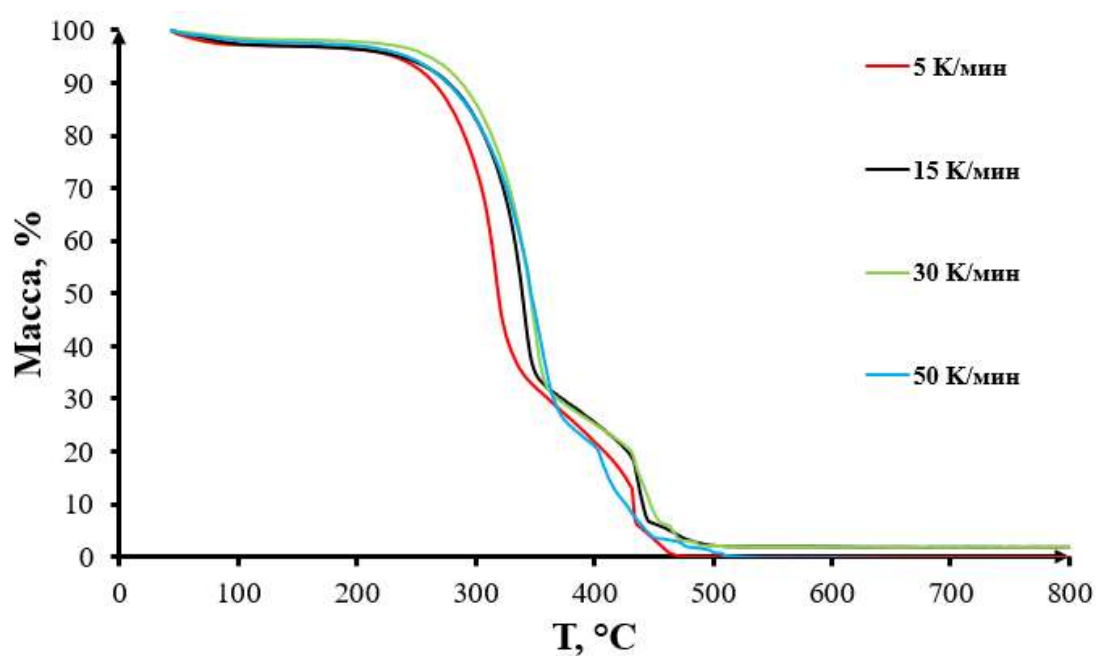


Рисунок 3.1 – Данные термогравиметрического исследования образцов биомассы

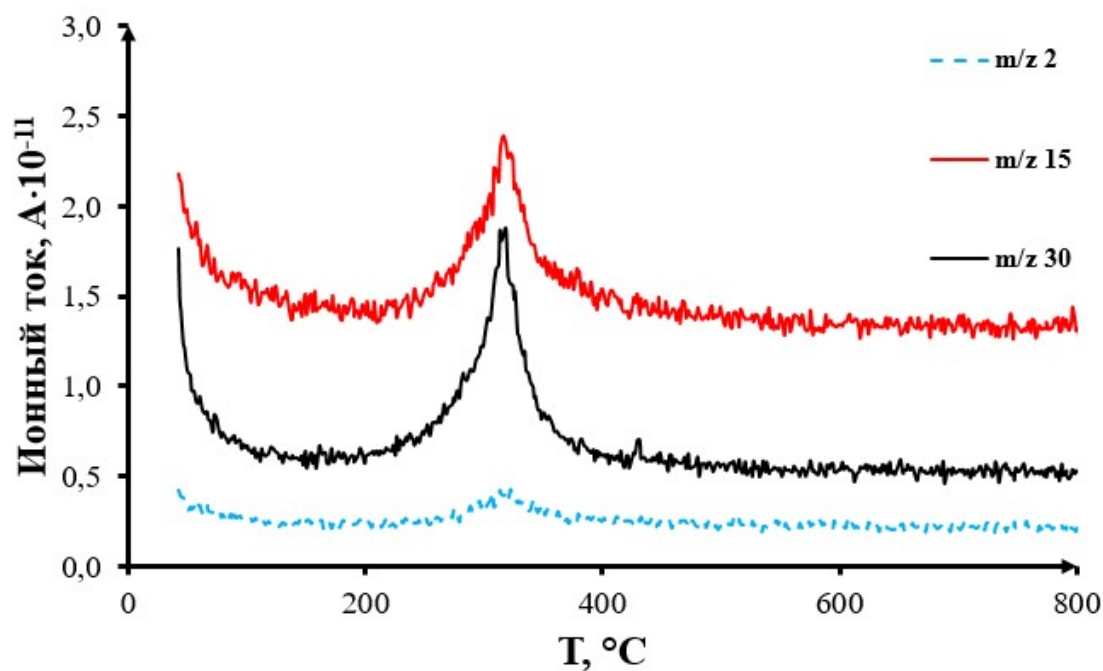


Рисунок 3.2 – Данные масс-спектрометрии при термогравиметрическом исследовании образцов биомассы

Данные термогравиметрического исследования и масс-спектрометрии совместно с данными элементного и технического анализа использовались для кинетического анализа модифицированным методом Коутса-Редферна и построения математической модели.

3.3. Экспериментальное исследование биомассы в условиях пиролиза

Экспериментальное исследование проводилось на слоевом реакторе пиролиза лабораторного масштаба. Реактор состоит из электронагревателей, изоляционной оболочки, термопар и колосниковой решетки. Реактор имеет цилиндрическую форму и следующие размеры: 31 см в высоту, внутренний диаметр – 15 см, расположение решетки относительно дна реактора – 5 см. На Рисунке 3.3 показана логическая схема установки. Электронагреватели реализованы в виде нихромовой проволоки и керамических изоляторов. Управление нагревом производится при помощи термоконтроллера и регулятора напряжения. Материал изоляционной оболочки – стеклокерамическое волокно. Для выходной трубы теплоизоляция отсутствует, поскольку это способствует конденсации некоторых продуктов и их возвращению в реакционную зону, таким образом повышая эффективность конверсии. В реакторе расположены четыре термопары. Две термопары расположены в слое с небольшой разницей по высоте (T_1, T_1'), одна находится над слоем засыпки (T_2) и одна установлена в выходной трубе (T_3). Для измерения давления установлен дифференциальный манометр.

Окончание эксперимента фиксировалось при отсутствии изменений в показаниях газового счетчика и снижению избыточного давления до такого уровня, при котором не осуществляется движение газа из реакторной зоны в

хроматограф. В температурной программе эксперимента предусмотрено два шага – постепенное нагревание при скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и выдерживание при температуре 480°C . Данные о результатах эксперимента приведены в Таблице 3.2. Теплотворная способность рассчитана согласно уравнению Чаннивалы (3.1).

Таблица 3.2 – Экспериментальные данные пиролиза древесной биомассы

Входные данные	Температура, $^{\circ}\text{C}$	480
	Масса навески, кг	0,465
Выходные данные	H_2 , %	9,56
	CO , %	30,71
	CH_4 , %	21,69
	CO_2 , %	37,24
	Q , МДж/кг	12,69
	Выход твердых продуктов, %	30,0
	Выход жидких продуктов, %	29,9
	Выход газа, %	17,6

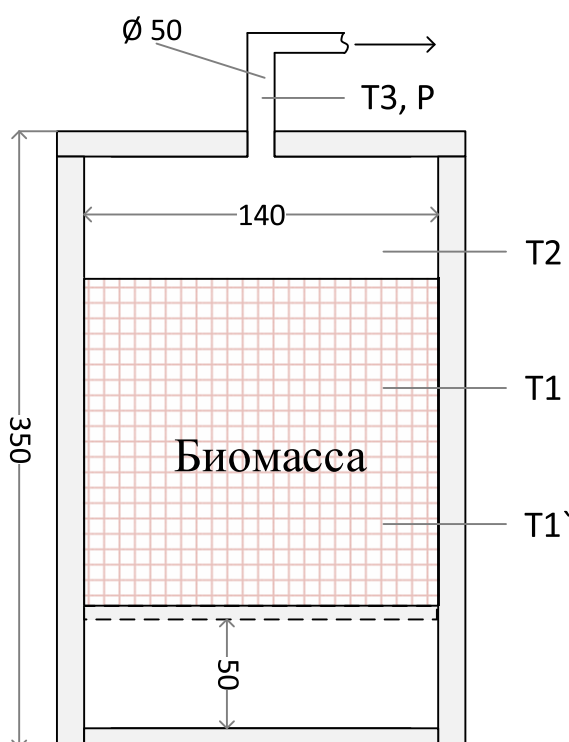


Рисунок 3.3 – Принципиальная схема слоевого реактора пиролиза (размеры приведены в мм)

Компонентный состав газа анализировался с помощью газового хроматографа INFICON Micro GC Fusion. Частота отбора проб – 3 минуты. Максимальные показатели теплотворной способности на экспериментальной установке выявлены при температуре 480°C, вследствие чего для моделирования были использованы именно эти данные. Задача идентификации и сопоставления зарядов ионов к их массе при масс-спектрометрическом исследовании решается с помощью стандартизированных библиотек. Поскольку спектры обладают свойством воспроизводимости, возможно корректное распознавание газовых продуктов. Несовпадение исходной массы и суммы конечных продуктов объясняется потерями, возникающими при оседании смол на стенках системы транспортировки газа.

3.4. Описание расчетной сетки

Результаты, полученные при анализе исходной биомассы, посредством термогравиметрического анализа (в связке с масс-спектрометрией), а также по итогам опытных экспериментов на лабораторной установке, послужили исходными данными для разработки математической модели. Данная математическая модель базируется на принципах вычислительной гидродинамики и, собственно, решается в пределах заданной геометрической модели, преобразуемой в расчетную сетку.

Создание расчетной сетки – процесс разбиения геометрической модели опытной установки на малые участки. В указанных участках происходит создание ограниченного множества точек, которые принято именовать узлами. В узлах происходит решение совокупности заранее определенных моделью уравнений. Степень точности полученных результатов напрямую зависит от плотности расположения этих узлов в расчетной сетке. Следовательно, выбор оптимальной

сетки для исследования предполагает поиск компромиссного решения между требуемой степенью точности и вычислительными ресурсами.

В данной главе для математического моделирования используется сетка, состоящая из 359540 узлов и 766203 элемента. Общий объем сетки – 0,010309 м³. Выбор сетки обусловлен исследованием сеточной независимости, проведенному следующим образом: сравнивались профили температуры в заданной точке, соответствующей расположению термопары в реакторе при использовании сеток с различным количеством элементов. При достижении различий в характеристике менее чем в 1% избиралась наименьшая сетка. Результаты исследования сеточной независимости представлены на Рисунке 3.4. На Рисунке 3.5 представлен вид расчетной сетки.

Моделирование стенок реактора в контексте данного исследования не является ключевой задачей, поскольку процесс термохимической конверсии протекает исключительно внутри слоя биомассы и оставшейся реакторной зоне. Однако, внедрение в расчеты стенок реактора позволяет учитывать потери тепла и таким образом, заложить фундамент для масштабирования исследований реакторов термохимической конверсии.

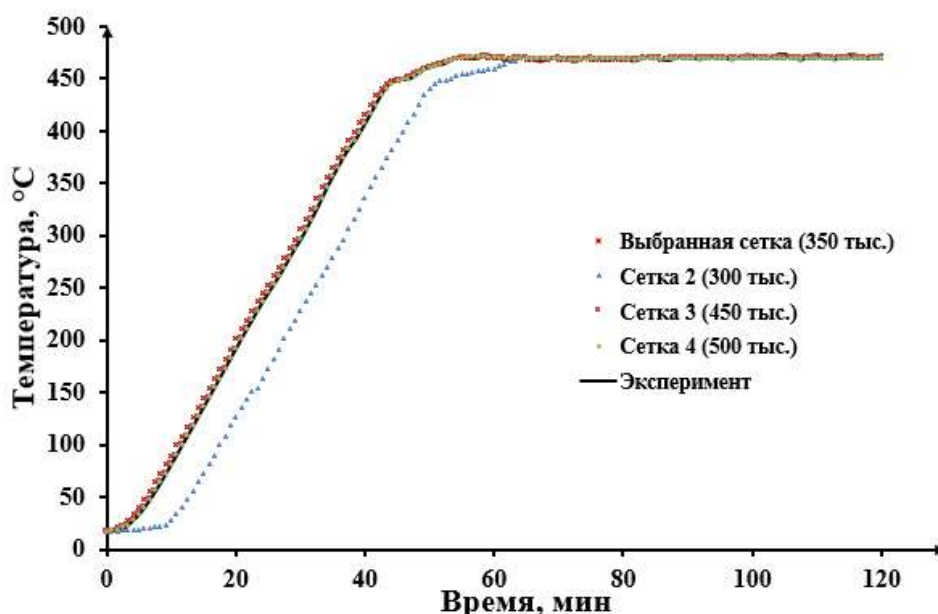


Рисунок 3.4 – Результаты исследования сеточной независимости (в скобках приведено примерное количество узлов)

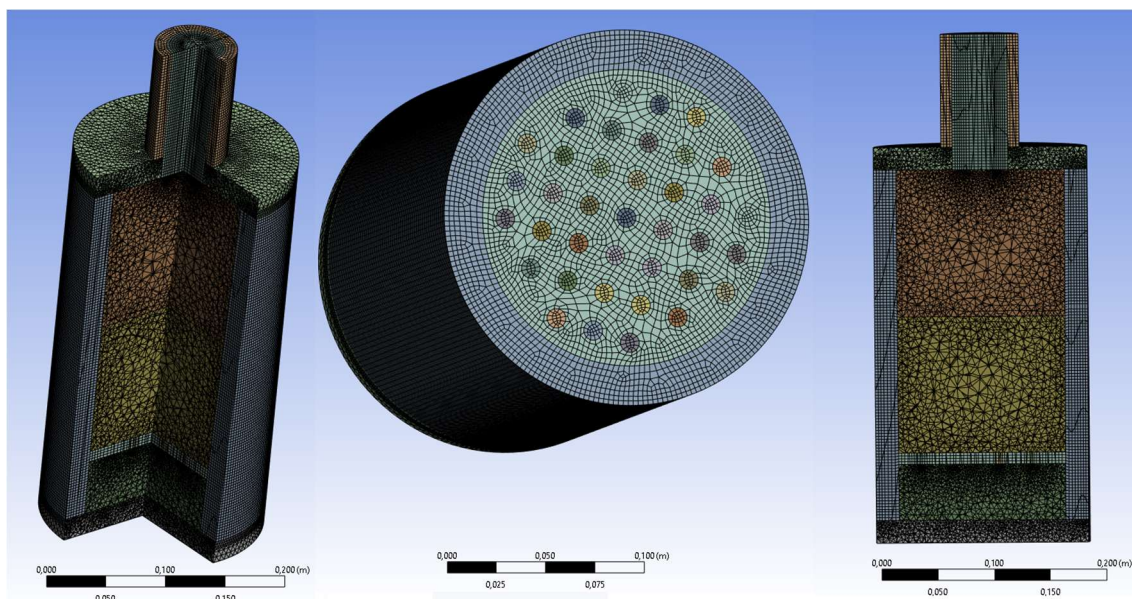


Рисунок 3.5 – Вид расчетной сетки в программной среде Ansys с использованием различных секущих плоскостей

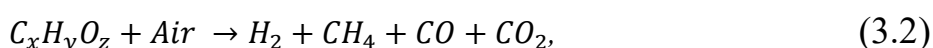
Для стенок реактора пиролиза величина грани элемента сетки была увеличена, так как исследование сфокусировано на термохимической конверсии биомассы. По этой причине в целях экономии вычислительных ресурсов для металлических конструкций сетка была укрупнена. Колосниковая решетка реализована как пластина с множеством симметричных отверстий, осуществляющими контакт газообразных веществ и биомассы. Для слоя биомассы была использована более подробная сетка, с уменьшенным размером грани вплоть до 3 мм.

3.5. Описание кинетической модели и модели вычислительной гидродинамики

Описание кинетики строится на вычислении коэффициентов, связанных между собой через уравнение Аррениуса (1.7). Размерность константы скорости реакции принята за $1/\text{с}$, то есть соблюдается допущение о первом порядке реакции.

Для математической модели использовались кинетические коэффициенты, полученные в результате использования модифицированного метода Коутса-Редферна, приведенного в главе 2. Связь с остальными уравнениями модели осуществляется через константы скорости k . В моделировании часто вводится модификация [160] уравнения Аррениуса, добавляющая видоизмененный множитель температуры T^θ . Степень этого множителя в данной главе принимается равной 1, однако, при развитии математической модели будут использованы другие значения.

Для описания протекающих в реакторе процессов предложена обобщенная кинетическая реакция, пренебрегающая выделением смолы, сажи и выделяющая только основные компоненты синтез-газа в качестве приближения:



где *Air* – имеющийся в реакторе на момент эксперимента воздух, описываемый как смесь азота и кислорода. При использовании упрощенной схемы реакции неизбежно возникает погрешность, связанная с определением доли всех не включенных в модель процессов и веществ, однако, такой подход является компромиссным по отношению к сходимости и сложности модели.

Энтальпия для участвующих в моделировании материалов описывается в виде уравнений [161]:

$$\begin{cases} H = h + \Delta H \\ h = h_{ref} + \int_{T_{ref}}^T c_p dT \end{cases} \quad (3.3)$$

где h_{ref} , T_{ref} – начальные значения удельной энтальпии (Дж/кг) и температуры, c_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении (Дж/кг·°С), ΔH – энтальпия образования. Теплопередача описывается уравнениями (1.36), (1.38) и (1.41).

Общее описание скоростей было основано на уравнении неразрывности и уравнениях Навье-Стокса (1.29), (1.30) [162]. Общий принцип описания процессов характеризуется подходом Эйлера. Слой биомассы рассматривается в виде пористой среды, сквозь которую проходят газообразные продукты. При описании газовой среды используется несколько допущений: изотропность пористости слоя биомассы, сквозь который проходит газ; соблюдается тепловое равновесие

твердой и газовой фазы внутри одного элемента сетки; изначально находящийся в реакторе газ состоит из смеси кислорода и азота и описывается законом идеального газа. Течение жидкости внутри пористого слоя описывается через модель SST (модель турбулентности переноса напряжения сдвига Ментера) [163], которая состоит из двух уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j k)}{\partial x_j} &= P - \beta' \rho \omega k + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\mu + \sigma_k \mu_t) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right], \\ \frac{\partial(\rho \omega)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j \omega)}{\partial x_j} &= \frac{\gamma}{v_t} P - \beta \rho \omega^2 + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\mu + \sigma_\omega \mu_t) \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right] + 2(1 - F) \frac{\partial \rho \sigma}{\omega} \frac{\partial k}{\partial x_j} \frac{\partial \omega}{\partial x_j}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

где γ , β , β' – корректировочные константы модели, P и F – функции генерации возмущения ($\text{м}^2/\text{с}^3$) и диссипации, μ_t – турбулентная вязкость ($\text{Па}\cdot\text{с}$), ω – удельная скорость диссипации (с^{-1}), σ_ω – турбулентное число Прандтля для удельной скорости диссипации. Модель SST была выбрана из-за того, что в ней используются модели k - ω и k - ε в зависимости от заданных условий. Модель Ментера адаптивно применяет соответствующее свободному потоку или пограничному слою уравнение. Для описания сопротивления слоя использовалась подмодель Gidaspow.

В качестве выходных данных модели рассматривались массовые доли Y газовых компонентов, рассчитываемые в соответствии системой уравнений (1.39), так как состав получаемого в ходе конверсии синтез-газа имеет большое значение для работы гибридной микросети в целом. Расчет производился методом конечных объемов, описанном в п.1.2.

В пакетах вычислительной гидродинамики расчеты проводятся специальным блоком – решателем, анализирующим полученные на каждом шаге решения уравнений с помощью показателя RMS, отражающего колебания величин вокруг среднего значения [164]. На Рисунке 3.6 представлен пример графика расчета RMS при моделировании реактора пиролиза для уравнений сохранения масс и энергии. При достижении постоянного и достаточно низкого уровня этой величины расчет считается успешным. При оценке RMS необходимо учитывать, что количество узлов расчетной сетки и количество решаемых в

каждом элементе уравнений напрямую влияют на затраты вычислительных ресурсов и степень сходимости.

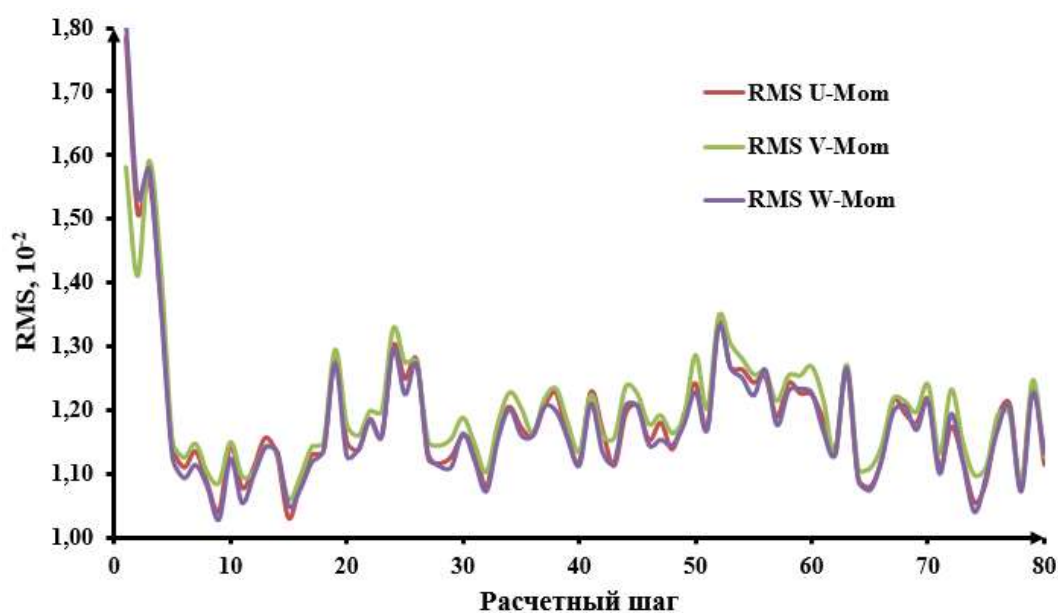


Рисунок 3.6 – Визуализация расчета RMS для различных уравнений моментальной скорости

3.6. Верификация модели

При разработке математических моделей большое значение имеет их верификация, осуществляемая за счет аналитического сравнения с результатами моделируемого эксперимента. Было проведено сравнение расчетных и экспериментальных распределений температуры. Результаты показаны на Рисунке 3.7. Расположение точек для сбора расчетных данных выбрано аналогично положению аналитических термопар в установке. При проведении эксперимента в слой биомассы были внедрены две термопары. Однако, поскольку в моделировании были приняты значительные допущения, эти два сигнала были сведены к одной точке и сравнивались с усредненным значением двух экспериментальных кривых. Общая программа температурных изменений в расчетах аналогична экспериментальной.

Поскольку в процессе моделирования применялись аппроксимации, расчетные и экспериментальные температурные кривые не полностью совпадают, что обуславливает необходимость статистической оценки.

Проведены расчеты коэффициента достоверности аппроксимации:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n [y_i - U_i]^2}{\sum_{i=1}^n [y_i - \bar{y}]^2}, \quad (3.5)$$

где y_i – экспериментальное значение в заданный момент времени, U_i – расчетное значение.

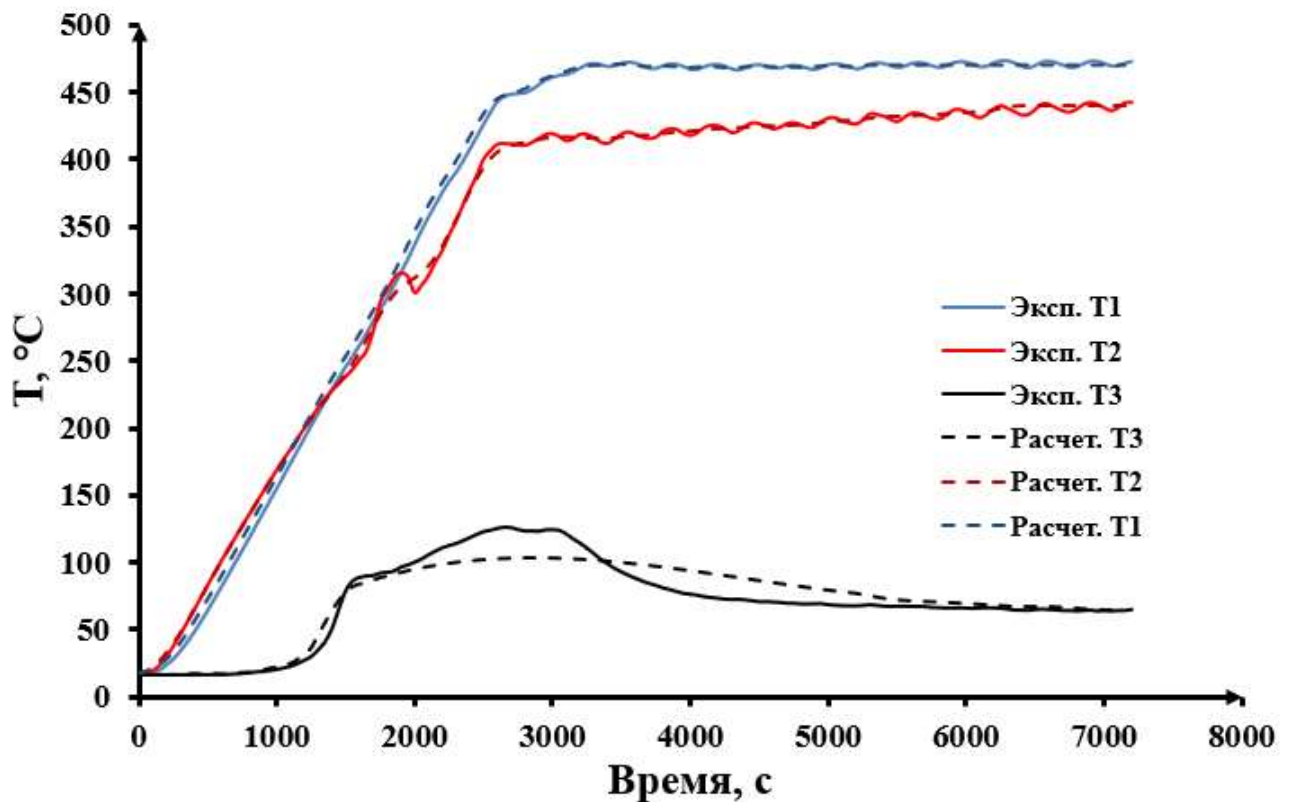


Рисунок 3.7 – Результаты моделирования температуры в реакторе и экспериментальные значения

Сравнение расчетных и экспериментальных данных также осуществлялось с применением критерия Фишера [165], основанного на сопоставлении двух дисперсий:

$$\begin{cases} S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}, \\ F_k = \frac{S_a^2}{S_b^2} \quad a > b, \end{cases} \quad (3.6)$$

где S^2 – дисперсия выборки, n – объем выборки, F_k – критерий Фишера. Полученный критерий подлежит сравнению с табличным значением для степени свободы $k=n-1=145$ и степени значимости 0,05. Результаты расчетов критерия Фишера и коэффициента достоверности приведен в Таблице 3.3. Из представленной таблицы видно, что температурное моделирование можно считать адекватным для слоя биомассы и газовой фазы, расположенной над ним. Однако распределение температуры на выходе из реактора не соответствует экспериментальным данным. Это несоответствие объясняется влиянием смолы, влияние которой не учитывается в качестве приближения, а также другими неучтенными факторами. Данное расхождение можно квалифицировать как систематическую ошибку.

Таблица 3.3 – Результат расчета критерия Фишера и коэффициента достоверности для расчетных термограмм

Термопара/расчетная кривая	T ₁	T ₂	T ₃
Рассчитанный критерий F _k	1,001	1,003	1,246
Табличный критерий F _k	1,21		
Коэффициент достоверности аппроксимации R ²	0,999	0,999	0,885

Рисунок 3.8 демонстрирует распределение температуры в начале процесса (3 минуты от начала нагревания), Рисунок 3.9 – через час. На основании комплексной модели и кинетических коэффициентов были получены расчетные зависимости концентрации от времени, представленные на Рисунках 3.10 и 3.11 в сравнении с нормализованными концентрациями из эксперимента.

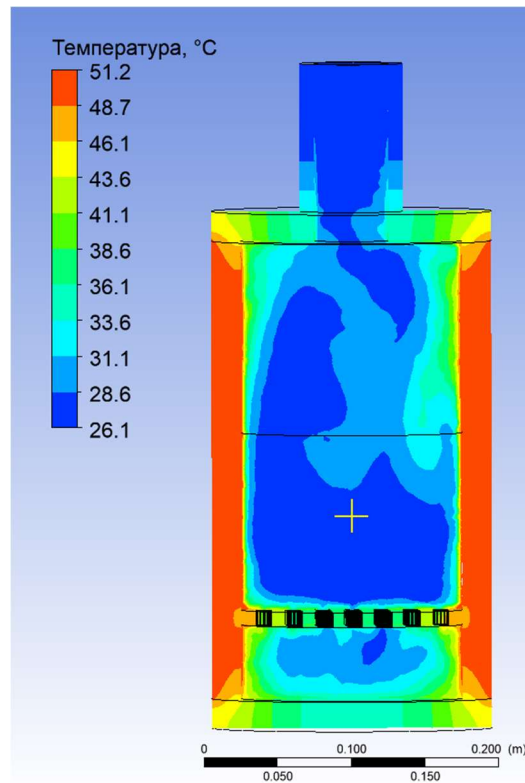


Рисунок 3.8 – Распределение температуры в модели реактора через 180 секунд после начала эксперимента

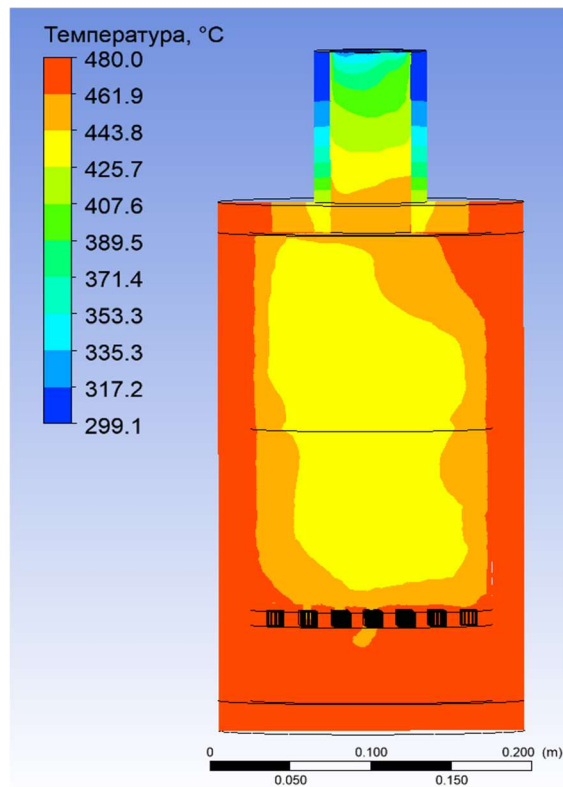


Рисунок 3.9 – Распределение температуры в модели реактора через 3600 секунд после начала эксперимента

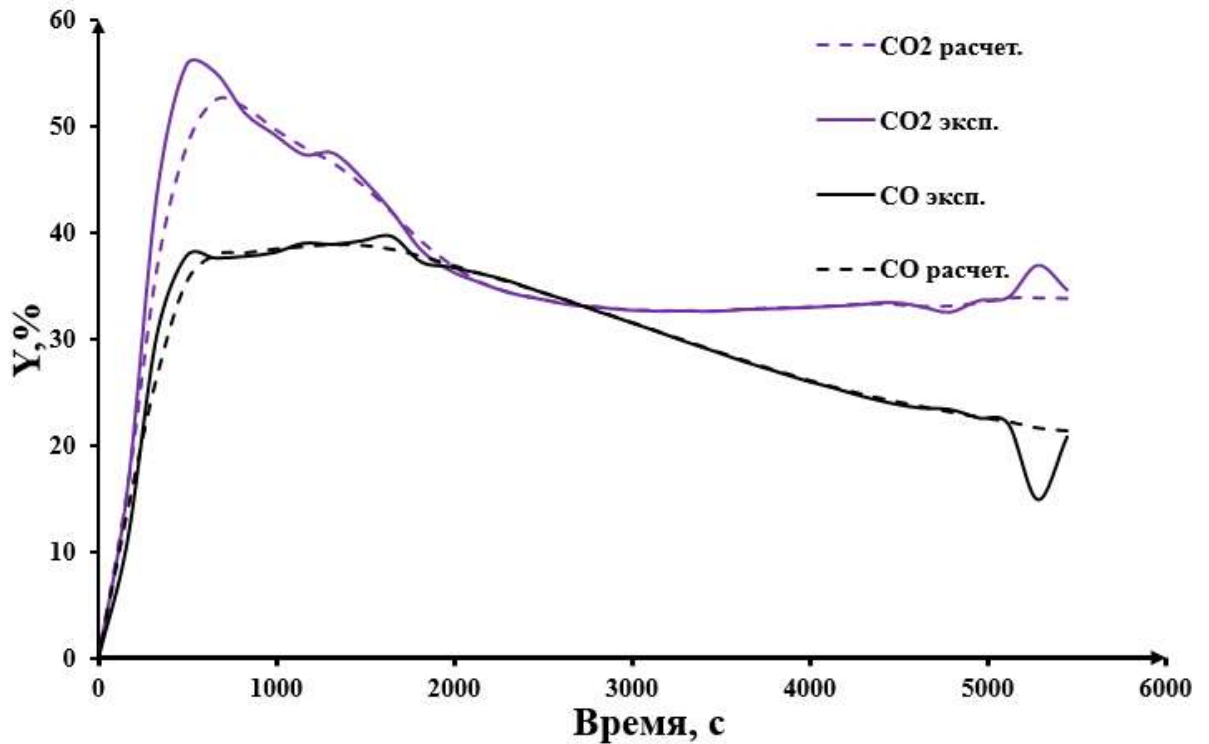


Рисунок 3.10 – Сопоставление результатов моделирования и экспериментальных значений по образованию CO и CO₂ при пиролизе биомассы, где Y – процентное содержание компонента в смеси

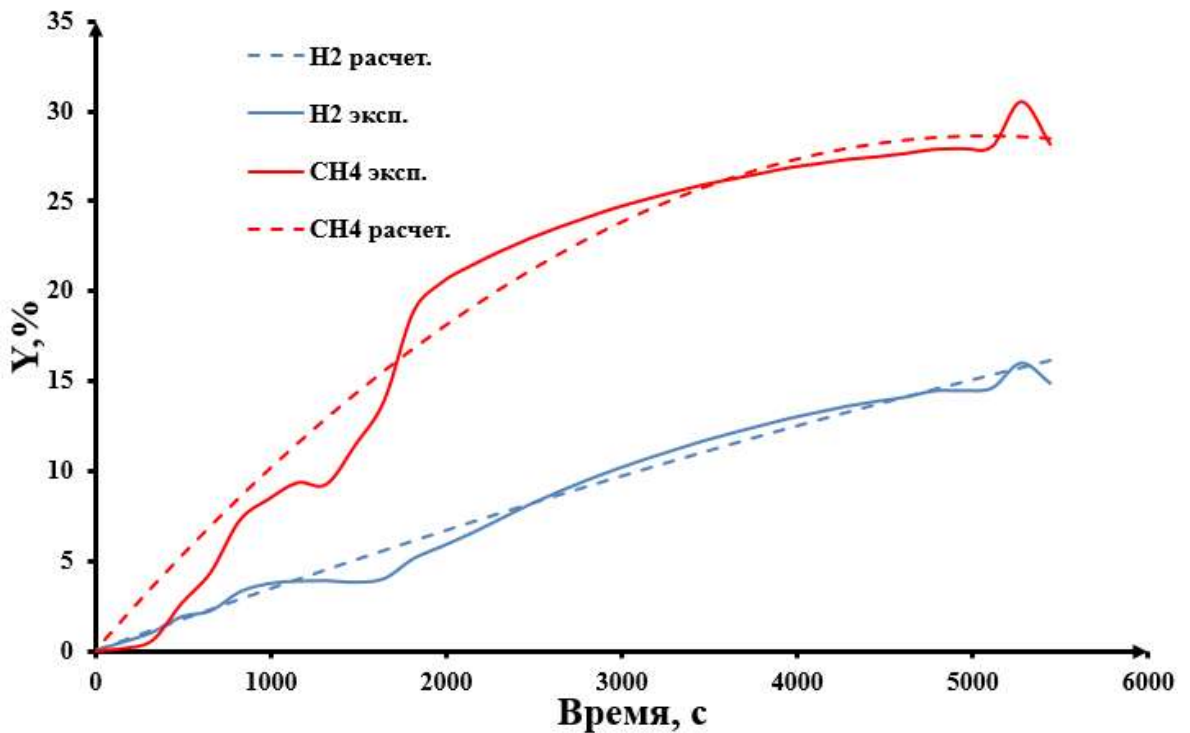


Рисунок 3.11 – Сопоставление результатов моделирования и экспериментальных значений по образованию H₂ и CH₄ при пиролизе биомассы

За счет принятых допущений, отбрасывающих влияние различных факторов, расчетные данные не подвержены флуктуациям и имеют вид гладких кривых (Рисунок 3.10 и 3.11). Учет накопленных экспериментальных данных при создании модели позволил достичь близких к экспериментальным результатов.

В основу модели были положены данные о пиролизе биомассы при температуре 480°C. Однако, в связи с этим, сходимость расчетных данных при других температурных программах значительно ниже (Рисунок 3.12) и требует дальнейших доработок: учет времени начала образования компонента, внесение поправок на нелинейность процессов выделения газовых компонент, уточнения температурных программ в математической модели. Коэффициенты детерминации расчетных кривых лежат в диапазоне $0,85 < R^2 < 0,9$. Такая точность удовлетворительна при использовании модели для оценочного прогнозирования.

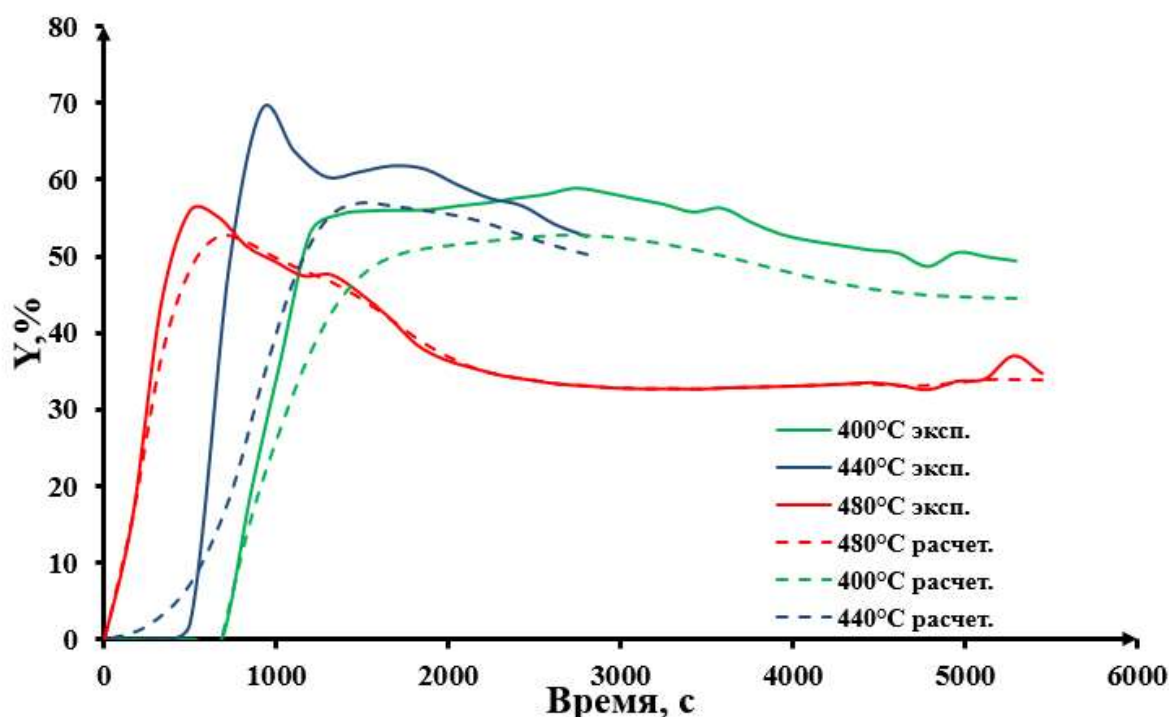


Рисунок 3.12 – Сопоставление результатов моделирования и экспериментальных значений по образованию CO₂ при различных температурных программах

В литературных источниках результаты, отражающие состав газа на выходе из зоны термохимической конверсии, существенно варьируются, так как используются разнообразные композиции сырья, реакторы с собственной спецификой и температурные программы. Расчетные данные, представленные в данной главе, сопоставимы как с экспериментальными данными [166; 167; 168], так и с различными CFD-моделями [169]. Результаты данной главы были опубликованы [170] автором диссертационной работы совместно с коллегами.

3.7. Выводы к главе 3

1. На основе накопленных данных об экспериментах на реакторе пиролиза, проведенных инструментальных и расчетных исследований с применением модифицированного метода Коутса-Редферна была разработана математическая модель реактора пиролиза лигноцеллюлозной биомассы.
2. В результате проведения вычислительного эксперимента на разработанной модели были рассчитаны нормализованные концентрации горючих компонентов синтез-газа. Верификация модели проведена на основе экспериментальных данных с применением статистической оценки. Расчетные данные были сопоставлены с экспериментальными и литературными результатами.
3. Разработанная модель может быть использована при модификации и масштабировании экспериментальных установок пиролиза. Также, разработанная модель может быть применена для решения задачи по поиску оптимальных режимов работы реактора пиролиза с целью получения наибольшего выхода биоугля или синтез-газа с максимальной теплотворной способностью при минимальном образовании смолы.

4. Применение полученной математической модели и ее дальнейшее улучшение необходимы для оптимизации работы установок термохимической конверсии в рамках гибридных энергосистем.

Глава 4. Исследование работы электрогенератора на различном топливе в составе гибридной микросети с применением комплексов программ

Как упоминалось ранее, гибридные микросети могут состоять из комбинации различных возобновляемых источников энергии. Основываясь на оценке условий эксплуатации ветрогенераторных установок, ограничениями по специфическому расположению таких установок, объемам инвестиций, было принято решение не использовать данный вид возобновляемого ресурса в составе микросети. Вместо этого, в микросети используется комбинация из солнечной энергии и конверсии биомассы. Такие энергетические системы имеют высокую актуальность в контексте труднодоступных, не оснащенных подключением к централизованным энергосетям населенным пунктам и индивидуального электроснабжения [171], поскольку при таких условиях сырье находится в широкой доступности, а другие возобновляемые источники энергии могут быть недоступны.

Таким образом, в рамках работы проводилось исследование работы экспериментальной гибридной микросети с газогенераторной электростанцией, работающей на двух видах газового топлива: модельной смеси, предполагающей максимальную калорийность и синтез-газа.

4.1. Описание экспериментальной гибридной микросети

На базе лаборатории 72 в ИСЭМ СО РАН была создана опытная лабораторная установка, являющаяся гибридной микросетью, состоящая из следующих компонентов (Рисунок 4.1): фотоэлектрические преобразователи

(ФЭП); газогенератор; функционирующий на синтез-газе электрогенератор; блок аккумуляторов; комплекс управления; система мониторинга.

Подбор компонентов гибридной микросети продиктован принципами доступности и адекватной стоимости при сохранении необходимой функциональности. Принималось во внимание и уже имеющееся на базе лаборатории оборудование.

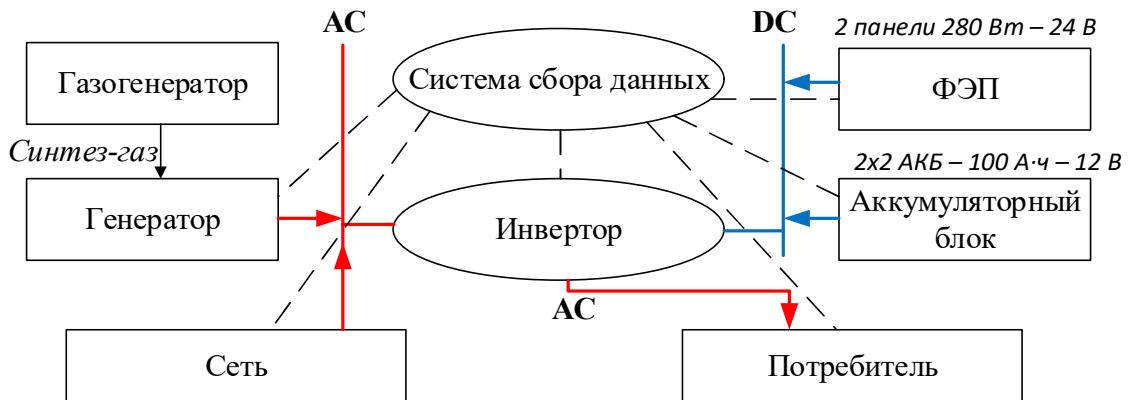


Рисунок 4.1 – Принципиальная схема микросети, где ФЭП – фотоэлектрические преобразователи, АС и DC – линии переменного и постоянного тока, пунктирные линии – информационные потоки

Газогенератор, использующий в качестве сырья биомассу, включает в себя реакторную зону, нагревательные элементы, система смолы улавливания и фильтрации смол, системы подачи газа. В качестве газовой среды может быть подан окислитель, инертный газ или процесс может проводиться без дополнительной подачи газа. Биомасса помещается внутрь реактора на колосниковую решетку. Газ, выделяемый в результате термохимической конверсии, проходит через несколько ступеней очистки и попадает в узел генерации электроэнергии.

В качестве генератора электроэнергии в микросети используется бензиновый электрогенератор KRONWERK LK-1500. Поскольку изначально генератор предназначен для работы на бензиновом топливе, его системы впуска и зажигания были адаптированы под синтез-газ.

В качестве управляющего элемента используется многофункциональный инвертор SILA V 1000P, включающий в себя также функции зарядного устройства и управляющего устройства для фотовольтаических элементов. Мощность устройства – 1 кВт.

Узел управления, состоящий из инвертора и подключенного к нему компьютера, оснащен программным обеспечением Watchpower [172] (Рисунок 4.2). С помощью этого обеспечения осуществляется управление гибридной микросетью. Также имеется возможность регистрации ключевых параметров работы энергосистемы: входного и выходного напряжения, мощности нагрузки на сеть, напряжения фотоэлектрических элементов и др.

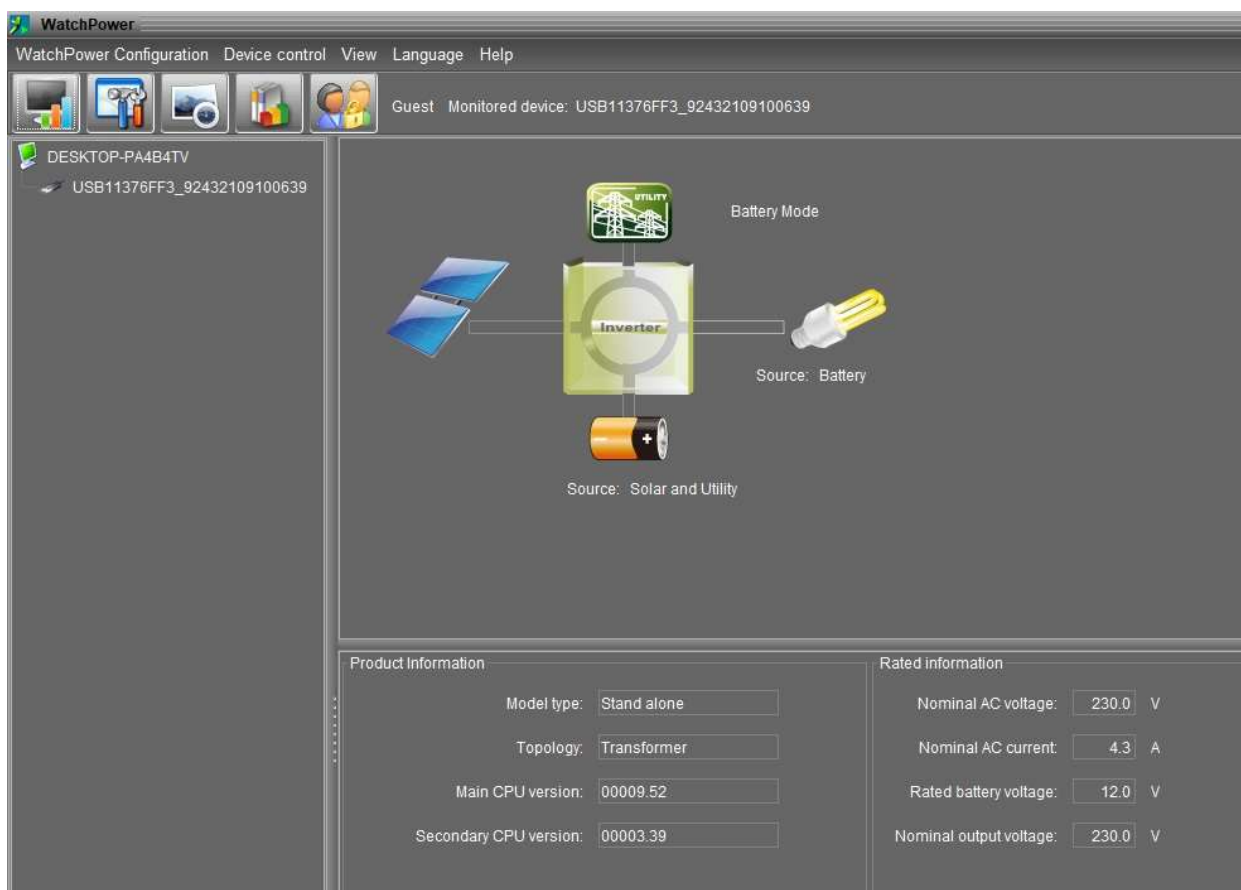


Рисунок 4.2 – Внешний вид интерфейса программы WatchPower

Система хранения энергии состоит из четырех параллельно соединенных аккумуляторов. Рабочее напряжение блока – 11–14 В, емкость – 400 А·ч (емкость каждого аккумулятора – 100 А·ч). Тип аккумуляторов – AGM.

Микросеть также содержит узел, аккумулирующий солнечную энергию. В основе этого узла лежат фотовольтаические элементы SilaSolar SIM280 (5ВВ). Общая выходная мощность элементов – 0,56 кВт. Расположение элементов выбрано с учетом близости к остальным элементам микросети, при достижении наибольшей освещенности в таких условиях. Элементы не оснащены системой изменения угла для поддержания максимально эффективного расположения, поскольку отсутствие такого механизма в масштабах опытной сети не препятствует проведению исследований. Потребителем для микросети являются осветительные приборы и вентиляция служебного помещения.

Поскольку возможность графического представления ключевых параметров микросети имеет большую важность [173], была разработана система мониторинга. Логическая схема взаимодействия с данными показана на Рисунке 4.3. Алгоритм работы системы мониторинга показан на Рисунке 4.4. Описание системы мониторинга было опубликовано [174] автором диссертационной работы совместно с коллегами.

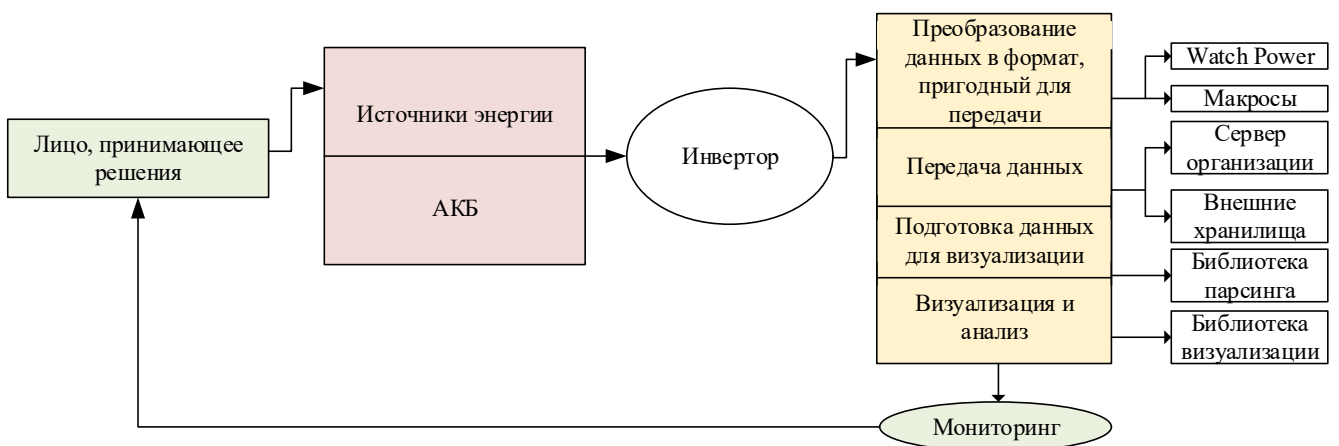


Рисунок 4.3 – Логическая схема взаимодействия с данными

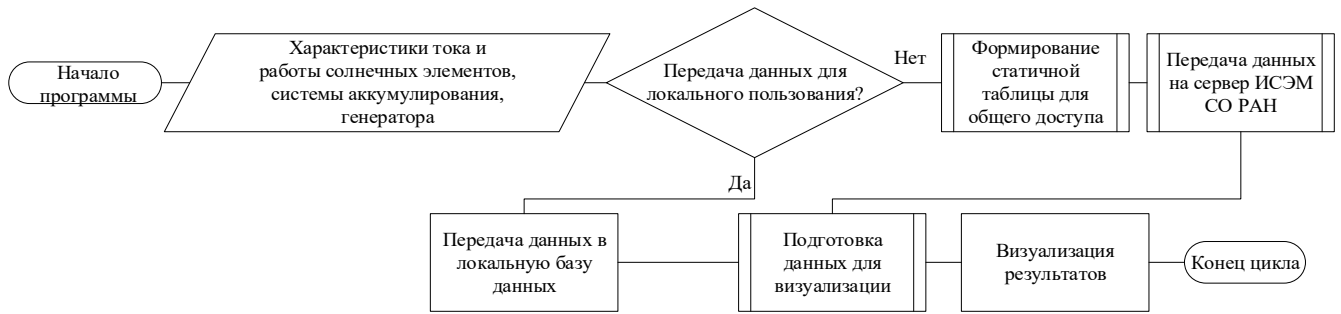


Рисунок 4.4 – Алгоритм работы системы мониторинга

Система передачи данных реализована через внутреннюю сеть организации ИСЭМ СО РАН. Акт о внедрении системы мониторинга представлен в Приложении Г. Также, реализована периодически обновляемая общедоступная копия данных о работе микросети, расположенная на сайте организации [175]. Для преобразования форматов данных, записи в массивы и фильтрации были использованы язык JavaScript и бесплатная библиотека Papaparse. Отражение параметров гибридной микросети осуществляется посредством веб-страницы, реализованной на языке гипертекстовой разметки HTML с применением CSS и JavaScript. Внедренная система мониторинга упростила доступ к данным экспериментальных запусков микросети.

4.2. Экспериментальные исследования работы микросети

4.2.1. Описание методики эксперимента и проведение модельного эксперимента

В ходе проектирования и исследования энергосистем необходимо осуществить сравнение показателей работы системы на исследуемом и модельном (эталонном) топливах. Для этого были осуществлены экспериментальные запуски узла генерации энергии с использованием модельного топлива. В качестве

модельного топлива использовалась пропан-бутановая смесь в соотношении 1:1. Паспортная низшая теплота сгорания смеси 105.35 МДж/м^3 . Подача газа осуществлялась через тракт, оснащенный расходомером Принц G4. Для использования пропан-бутановой смеси система подачи газа была оснащена жиклером с диаметром выходного отверстия 7 мм в целях стабилизации работы. Для синтез-газа данное устройство не применялось из-за низкой калорийности газа. В ходе эксперимента фиксировалась температура выхлопа электрогенератора и температура на радиаторе двигателя с помощью устройства регистрации температуры LabFacility L200-TC. Анализ выхлопных газов осуществлялся через газовый хроматограф Inficon Micro GC. Приборы анализа газа подключались через контур водного охлаждения для улавливания смолы и предотвращения повреждений. Электрические характеристики регистрировались с помощью изготовленного для данной задачи самописца на основе контроллера Arduino. В качестве нагрузки использовалась комбинация электроприборов, суммарной мощностью до 800 Вт. В том числе, электроприборы, обеспечивающие освещение и вентиляцию в служебном помещении, связанные с датчиками движения. Эта нагрузка (150 – 300 Вт) варьировалась отдельно путем активации датчика движения.

Для повышения объективности выборки суммарно было проведено 4 эксперимента, в ходе которых расхождения по измеряемым параметрам составили не более 3%. Для отражения результатов приведены осредненные значения. Длительность экспериментов (от запуска двигателя до полной остановки) составила 90 минут.

Результаты измерений температуры представлены на Рисунке 4.5. Согласно полученным с устройства регистрации температуры данным, температура выхлопа достигла $565 \text{ }^\circ\text{C}$ за 480 секунд и сохранялась в диапазоне $565 - 590 \text{ }^\circ\text{C}$. Температура радиатора сохранялась в диапазоне $60 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$, что указывает на поддержание оптимальной рабочей температуры внутри двигателя. Потенциально, выделяемое тепло может быть использовано для внутренних нужд

энергосистемы. Температура радиатора отслеживается для предотвращения перегрева электрогенератора.

В ходе эксперимента производился анализ выхлопных газов – регистрировалась мольная доля (выраженная в процентах) с помощью газового хроматографа. Ожидается, наблюдается меньшая концентрация данных веществ по сравнению с результатами испытаний стандартного бензинового двигателя, описанного в литературе [176]. Однако, эти данные необходимы для сравнения с экспериментами на синтез-газе.

Необходимо отметить, что представленные результаты анализа газа носят дискретный характер в силу технических ограничений используемых приборов. Результаты измерения мольной доли с помощью газового хроматографа показаны на Рисунке 4.6. Компоненты были разделены на две группы – соединения с малой мольной долей (менее 1%) не анализировались.

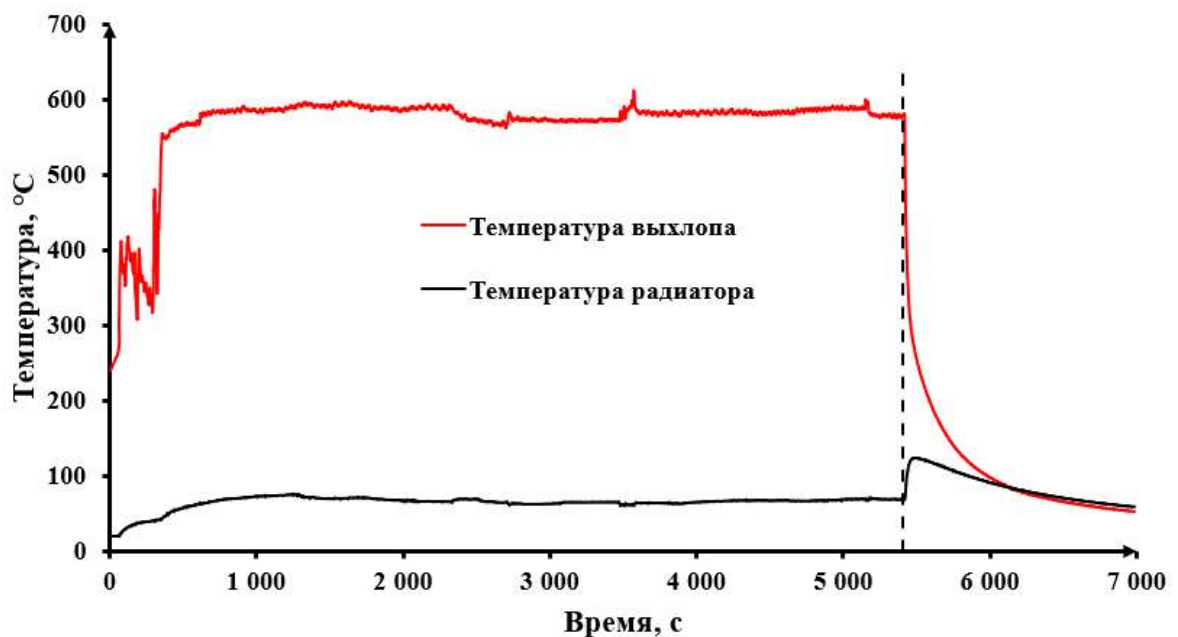


Рисунок 4.5 – Результат измерения температуры выхлопа (красная линия) и температуры радиатора двигателя (черная линия). Момент остановки двигателя показан черной пунктирной линией

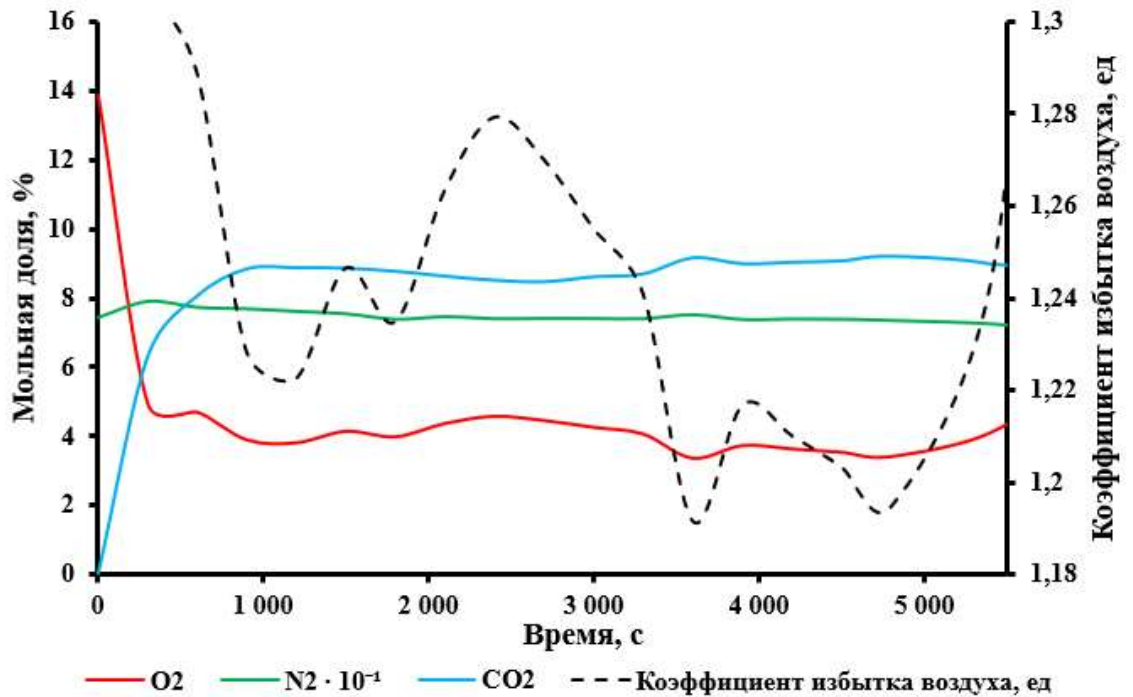


Рисунок 4.6 – Результаты измерения мольной доли различных соединений в выхлопном тракте. Пунктирной линией показан коэффициент избытка воздуха, относящийся к оси справа. Данные для N₂ приведены с множителем 10⁻¹

Мольная доля диоксида углерода в ходе эксперимента не превышала 10%. Измерение мольной доли кислорода в выхлопе необходимо для расчетов коэффициента избытка воздуха, являющегося одним из параметров эффективности процесса. Этот коэффициент в отечественной литературе также обозначается как коэффициент участия воздуха в горении и рассчитывается по формуле [177]:

$$\alpha = \frac{21}{21 - y_{O_2}}, \quad (4.1)$$

где y_{O_2} – мольная доля кислорода. Коэффициент избытка воздуха на пропан-бутановой смеси после выхода на стационарный режим варьировался в диапазоне 1,19 – 1,28. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что состав выхлопных газов стабилен. Уровень мольной доли кислорода и значения коэффициента избытка также указывают на несовершенство системы впуска, что является направлением для дальнейших доработок электрогенератора.

В ходе эксперимента фиксировались выходные электрические характеристики генерации – сила тока и напряжение. Исходя из этих данных была рассчитана электрическая мощность, рассмотренная при обсуждении результатов экспериментов на синтез-газе.

4.2.2. Описание эксперимента на синтез-газе

Поскольку применяемый в исследовании синтез-газ не имеет паспортных характеристик, был проведен расчет низшей теплоты сгорания, исходя из данных объемного содержания компонентов [178]:

$$LHV_m = \sum_i y_i LHV_i. \quad (4.2)$$

где LHV_i – теплота сгорания компонента газовой смеси, взятая из литературных источников [179]; y_i – объемная доля компонента смеси. Результаты расчетов приведены в Таблице 4.1, в которой для наглядности использован множитель 10^6 . При расчетах предполагалось, что азот и диоксид углерода инертны, то есть их теплота сгорания принята нулевой. Из результатов расчета можно сделать вывод, что используемый синтез-газ действительно является низкокалорийным.

Для повышения корректности данных была составлена выборка из 5 экспериментов на синтез-газе, полученном в реакторе конверсии биомассы. Зарегистрированные расхождения параметров составили не более 5%. Для отражения результатов приведены осредненные значения. Длительность экспериментов (от запуска двигателя до полной остановки) составила 30 минут. Такая длительность эксперимента связана с большим расходом топлива. Однако, сокращение длительности эксперимента не повлияло на конечный результат, так как система выходила на режимные показатели значительно раньше.

Результаты измерений температуры представлены на Рисунке 4.7. Согласно полученным с устройства регистрации температуры данным, температура выхлопа достигла 533 °C за 568 секунд и сохранялась в диапазоне 490 – 530 °C на

протяжении всех экспериментов. Снижение температуры выхлопа по сравнению с модельной смесью связано с меньшей калорийностью используемого газа. Температура радиатора сохранялась в диапазоне 90 – 100 °С, что указывает на поддержание рабочей температуры внутри двигателя, превышающей таковую в экспериментах на пропан-бутановой смеси. Превышение температуры связано с тем, что изначально использование низкокалорийного газообразного топлива в электрогенераторе не подразумевалось.

Таблица 4.1. Характеристики используемых топлив

Компонент синтез-газа	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	N ₂
Объемная доля, %	0,964	0,959	17,26	4,26	17,28	13,09	46,187
Низшая теплота сгорания синтез-газа, Дж/м ³ · 10 ⁶	6,68						
Низшая теплота сгорания пропан-бутановой смеси, Дж/м ³ · 10 ⁶	105,35						

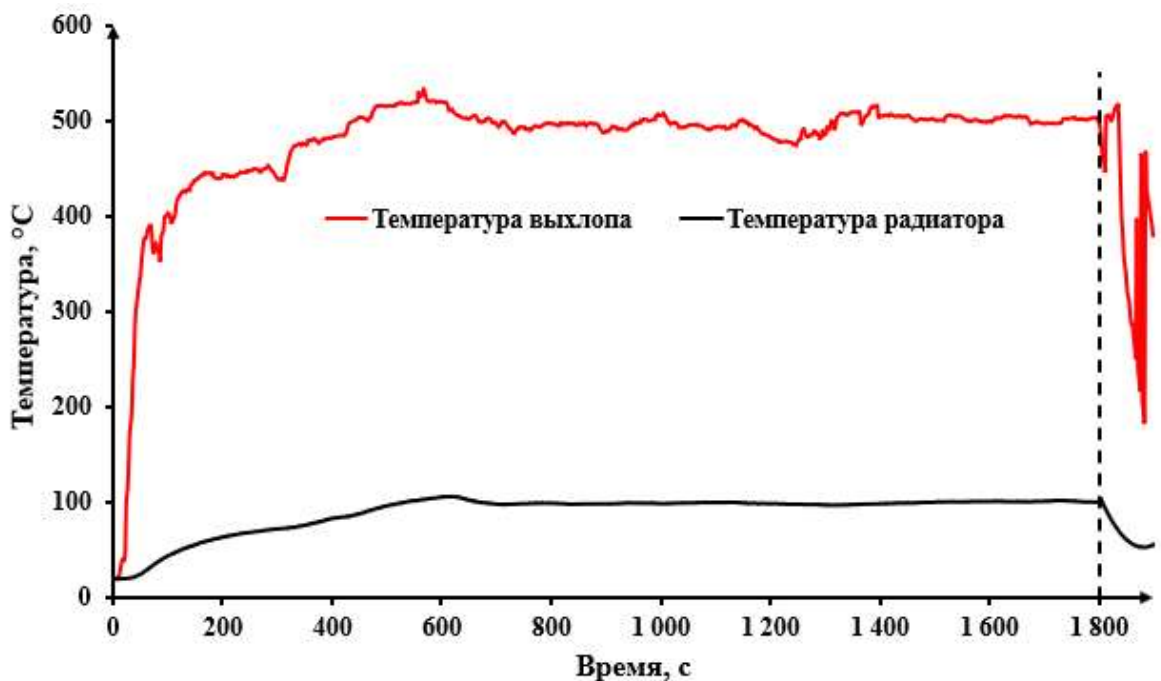


Рисунок 4.7 – Результат измерения температуры выхлопа (красная линия) и температуры радиатора двигателя (черная линия) в эксперименте на синтез-газе, остановка показана черной пунктирной линией

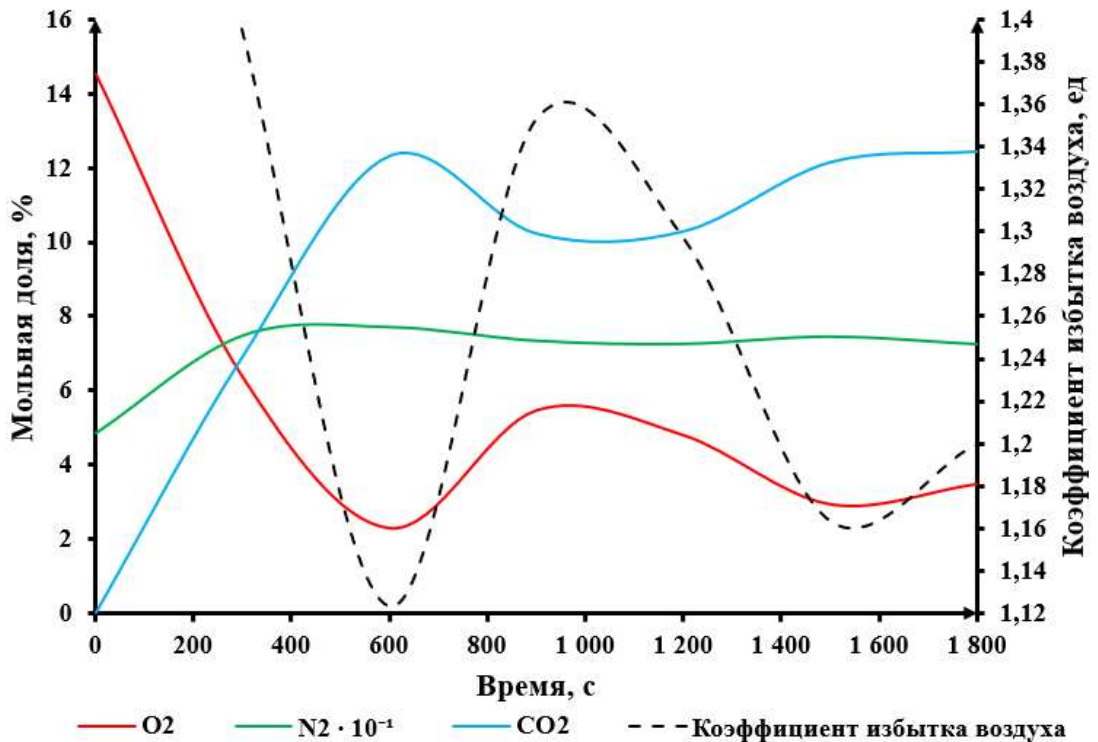


Рисунок 4.8 – Результаты измерения мольной доли кислорода, диоксида углерода и азота в выхлопном тракте в эксперименте на синтез-газе. Пунктирной линией показан коэффициент избытка воздуха, относящийся к оси справа.

Данные для N₂ приведены с множителем 10⁻¹

В ходе эксперимента была осуществлена регистрация мольной доли выхлопных газов с помощью газового хроматографа. Результаты приведены на Рисунке 4.8. По сравнению с экспериментами на пропан-бутановой смеси наблюдается повышение уровня диоксида углерода в выхлопных газах на 1 – 2 %, остальные тенденции сохраняются – стабильные показатели по составу выбрасываемых газов и температуре. Коэффициент избытка воздуха после выхода на режимные показатели варьировался в диапазоне 1,12 – 1,35.

Одним из ключевых показателей при анализе энергосистем является электрический КПД. Для измерения полного коэффициента полезного действия необходимо обладать полнотой информации о выделяемых тепловых потоках и потерях в системе. Однако, электрический КПД, опирающийся только на параметры генерации может служить оценочной характеристикой в рамках экспериментов. Результаты измерения электрической мощности как основного параметра генерации и сопутствующий коэффициент избытка воздуха для

пропан-бутановой смеси и синтез газа показаны на Рисунках 4.9 и 4.10 соответственно.

Электрический КПД рассчитывался по формуле:

$$\vartheta = \frac{P}{B \cdot Q}, \quad (4.2)$$

где P (Вт) – суммарная электрическая мощность, B ($\text{м}^3/\text{с}$) – расход газа, Q – низшая теплота сгорания ($\text{Дж}/\text{м}^3$). Этот показатель характеризует эффективность генерации относительно затраченного газа. Для пропан-бутановой смеси средний показатель электрического КПД составил 27,99%, а для синтез-газа 22,59%.

Данные об рассчитанной мощности электрогенератора, работающего на пропан-бутановой смеси на Рисунке 4.9 разделены на пять этапов, обозначенных римскими цифрами. Первый и пятый этапы отражают запуск экспериментальной установки и завершение работы соответственно. Этапы II – IV отражают варьирование нагрузки и их влияние на коэффициент избытка воздуха. На этапах II и IV наблюдается постепенное снижение и повышение мощности, связанное с разрядкой и зарядкой аккумуляторных батарей в составе микросети.

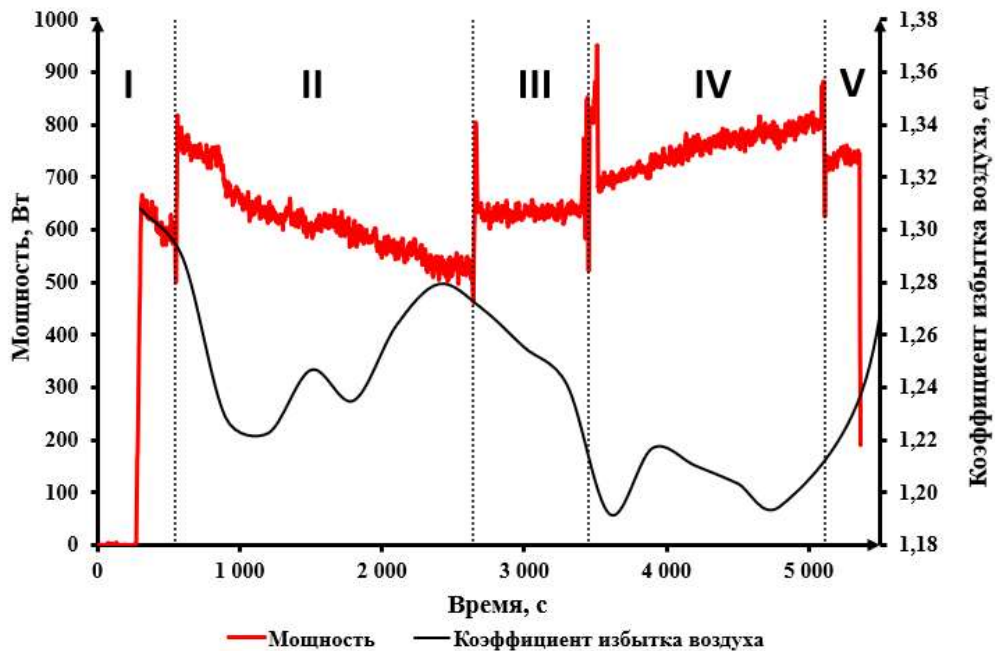


Рисунок 4.9 – Результаты расчета электрической мощности (красная линия) и коэффициента избытка воздуха (черная линия) для пропан-бутановой смеси

Для эксперимента на синтез-газе (Рисунок 4.10) произведено деление на четыре сегмента, где первый и последний отражают запуск и остановку. Сегмент II отражает работу системы при нагрузке в 700 Вт, а сегмент III – при минимальной. Сравнение данных о работе генератора на двух разных топливах позволяет оценить максимально возможную нагрузку. Учитывая большой расход ($1,99 \text{ м}^3/\text{ч}$ для пропан-бутановой смеси и $2,23 \text{ м}^3/\text{ч}$ для синтез-газа) и разницу в калорийности, темой для дальнейших исследований является подбор состава исходной биомассы и условий проведения конверсии, при которых обеспечивается наибольшая энергоэффективность. Данные о работе на пропан-бутановой смеси выступают как верхний предел возможностей энергоэффективности, с которым можно производить сравнение того или иного состава биомассы.

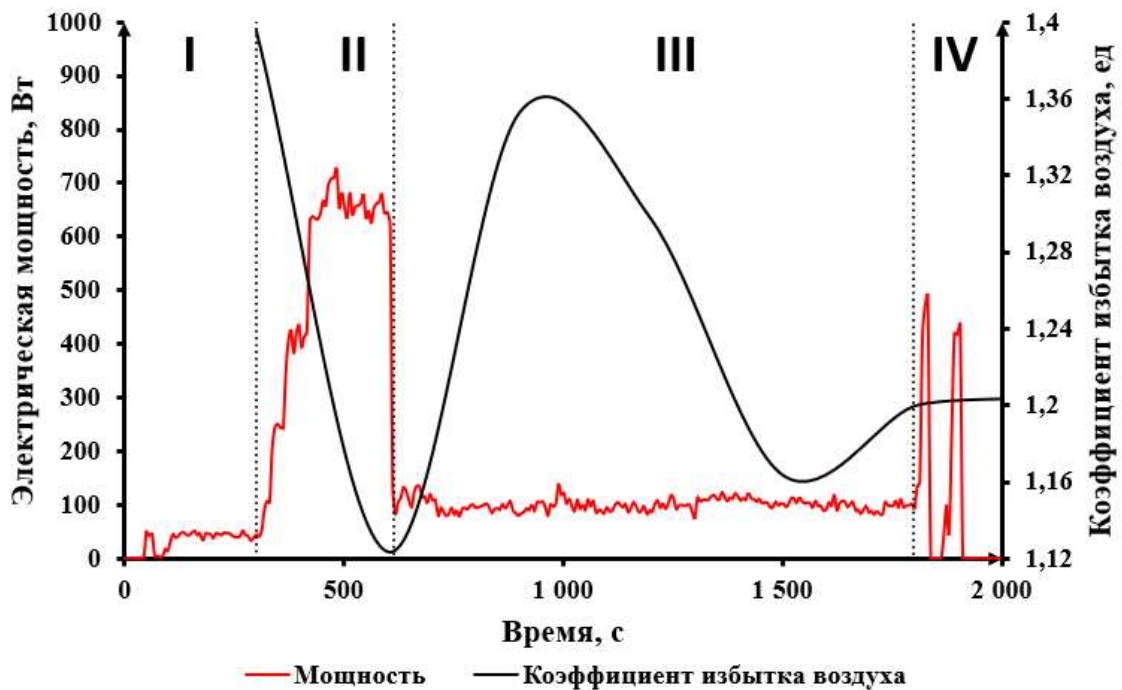


Рисунок 4.10 – Результаты расчета электрической мощности (красная линия) и коэффициента избытка воздуха (черная линия) для синтез-газа

Рассмотренные экспериментальные данные характеризуют генератор электроэнергии как отдельный компонент энергосистемы. Однако, данные о работе энергосистемы в целом или данные о взаимодействии компонентов

системы также представляют большой интерес. На Рисунке 4.11 представлены результаты измерений напряжения и мощности, отражающие поведение энергосистемы.

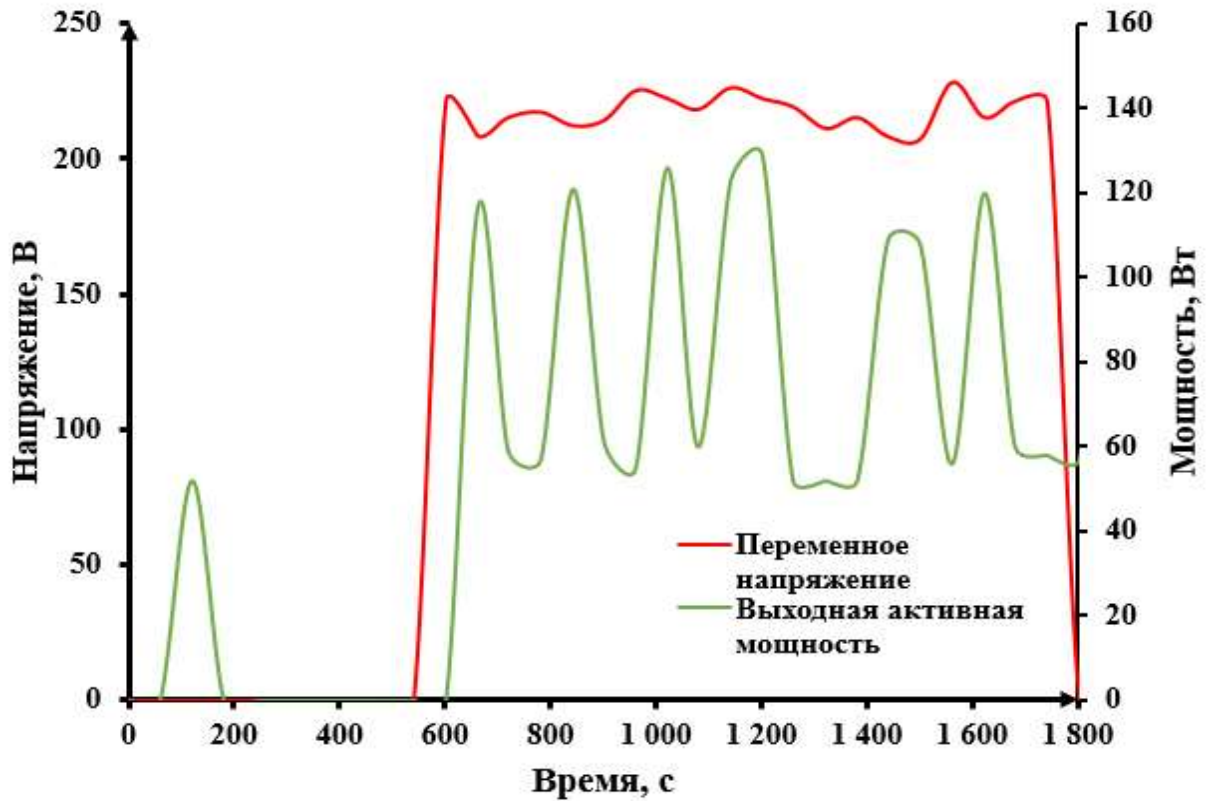


Рисунок 4.11 – Результаты измерения переменного напряжения и выходной активной мощности

При исчерпании энергии, накопленной в аккумуляторном блоке (540 с. после начала эксперимента), электрогенератор покрывает нагрузку и подзаряжает аккумуляторные батареи, что находит отражение в показателе выходной активной мощности. В свою очередь фотоэлектрические преобразователи и накопленная ими энергия полностью расходуется на покрытие нагрузки потребителей, после чего коэффициент входной мощности падает (Рисунок 4.12).

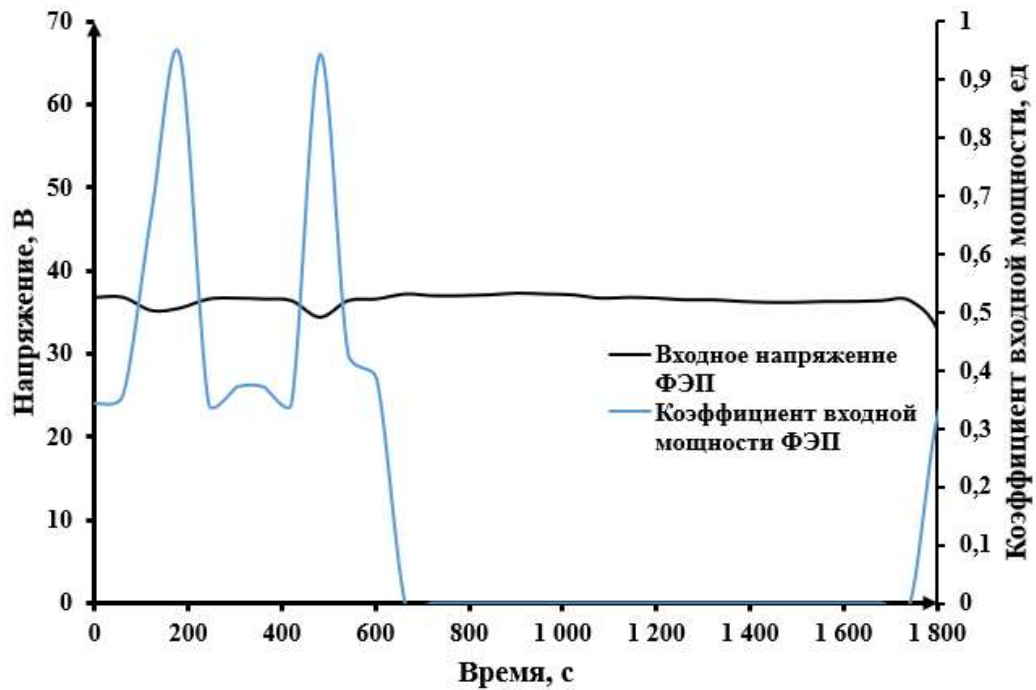


Рисунок 4.12 – Результаты измерения напряжения и коэффициента входной мощности ФЭП

Таким образом, были проведены тестовые эксперименты на установке с генератором электроэнергии с использованием синтез-газа, полученного путем термохимической конверсии биомассы, содержащей фотоэлектрические преобразователи. Были проведены запуски системы как на модельной пропан-бутановой смеси, так и на синтез-газе. Проанализировано поведение узла генерации на основе газовых топлив, поведение ФЭП и основные электрические характеристики системы. Рассматриваемая система, не смотря на низкий КПД преобразования газового топлива, имеет ряд преимуществ – использование ВИЭ для генерации энергии, независимость от внешних условий, неограниченную сырьевую базу, доступность для населенных зон с децентрализованным энергоснабжением. Применение комбинации солнечной энергии и конверсии биомассы позволяет восполнить недостатки обоих источников энергии и повысить стабильность энергосистемы.

4.3. Выводы к главе 4

1. Проведены экспериментальные исследования работы гибридной микросети лабораторного масштаба, состоящей из фотоэлектрических преобразователей, реактора термохимической конверсии и адаптированного под газ электрогенератора. Произведены и проанализированы запуски с использованием двух различных топлив: синтез-газа и пропан-бутановой смеси.
2. Получены новые данные о работе электрогенератора как компонента энергосистемы: температуры выхлопа и двигателя, предельная нагрузка, коэффициент избытка воздуха, электрический КПД, состав выхлопных газов. Коэффициент избытка воздуха для пропан-бутановой смеси зафиксирован в диапазоне 1,19 – 1,28; для синтез-газа 1,12 – 1,35. Электрический КПД работы генератора электроэнергии для пропан-бутановой смеси составил 27,99%, а для синтез-газа 22,59%. Результаты исследования показывают оптимальные режимы работы газогенератора и оптимальные значения качества газа. Энергосистема продемонстрировала автономную и стабильную работу.
3. Более точная корректировка топливно-воздушной смеси повышает эффективность работы электрогенератора: надежность, расход топлива, энергоэффективность, тем самым повышая эффективность работы энергосистемы в целом.
4. Разработана система мониторинга для гибридной микросети лабораторного масштаба, позволяющая осуществлять контроль и аналитические исследования, на основе которых лицо, принимающее решение может осуществлять регулирование работы микросети.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Разработана модификация метода Коутса-Редферна, предназначенная для анализа кинетических коэффициентов для реакций образования отдельных газообразных компонентов при термохимической конверсии образцов биомассы. Модифицированный метод объединяет данные термогравиметрического исследования и данные масс-спектрометрии с кинетическим анализом и позволяет получить новые данные о кинетике термохимической конверсии.
2. Сформирована математическая модель реактора пиролиза биомассы на базе пакета вычислительной гидродинамики, использующая новые данные, полученные модифицированным методом Коутса-Редферна и экспериментальные данные.
3. Проведено экспериментальное исследование, в ходе которого получены новые данные о работе генератора с использованием низкокалорийного синтез-газа, которые отражают оптимальные режимы работы электрогенератора и диапазон значений качества газа (состав, теплота сгорания).
4. Разработано программное обеспечение для проведения аналитических исследований на основе данных о функционировании гибридной микросети лабораторного масштаба, использующей возобновляемые источники энергии, в том числе газогенераторную электростанцию на древесных отходах.
5. Разработано программное обеспечение, направленное на оптимизацию процесса исследования свойств термохимической конверсии биомассы с помощью комплексов термического анализа путем предобработки и постобработки данных.

В работе рассмотрены технологии термохимической конверсии биомассы, их особенности и целевые продукты. Также рассмотрен крайне актуальный инструмент исследования в области термохимической конверсии – синхронный термический анализ. Описаны компоненты и принципы использования этого инструмента, а также показаны примеры его применения. Рассмотрены методы решения обратной задачи кинетики.

Приведенные в работе математические модели процессов термохимической конверсии биомассы – как в рамках модифицированного численного метода, так и в рамках модели на основе вычислительной гидродинамики, могут быть использованы для определения оптимальных режимов работы, масштабирования и модификации опытных реакторов. Кинетические данные, полученные в работе, могут быть применены для моделирования термохимических процессов конверсии биомассы и их отдельных этапов.

Разработан программно-вычислительный комплекс, направленный на обработку данных термогравиметрии и масс-спектрометрии с помощью модифицированного метода Коутса-Редферна. Разработанное программное решение может быть использовано для повышения эффективности работы с массивами экспериментальных данных при кинетическом анализе свойств твердых топлив, в том числе биомассы. Также решена практическая задача по разработке системы мониторинга опытной гибридной микросети, включающей в себя реактор термохимической конверсии и фотоэлектрические преобразователи.

В работе рассмотрены мультиэнергетические системы малого масштаба – гибридные микросети, основанные на возобновляемых источниках энергии, в том числе биомассе. Представленные экспериментальные данные об использовании низкокалорийного синтез-газа, являющегося продуктом конверсии биомассы, в качестве топлива для компонента гибридной микросети и влияния на остальную энергосистему могут быть использованы для повышения энергоэффективности и масштабирования таких систем. Накоплению массивов данных и их аналитическому исследованию способствует разработанная система мониторинга.

Дальнейшие направления развития работы заключаются в следующем:

1. Создание базы данных кинетических коэффициентов, полученных в ходе термогравиметрического исследования, совмещенного с масс-спектрометрией, посредством применения модифицированного метода Коутса-Редферна, с целью выявления закономерностей характеристик топлив, а также с целью уточнения и улучшения численного метода.
2. Уточнение и расширение разработанной математической модели посредством замены аппроксимаций на соответствующие описательные уравнения, повышение устойчивости модели. Разработка аналогичной модели для других масштабов установок конверсии.
3. Повышение энергоэффективности гибридной микросети и исследование экономических показателей ее масштабированных модификаций.
4. Расширение программного комплекса по обработке данных термогравиметрии посредством добавления различных методов кинетического анализа для проведения сравнительных исследований.
5. Дополнение системы мониторинга гибридной микросети расширенными функциями.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ВИЭ	Возобновляемые источники энергии
ГЭС	Гидроэлектростанция
ГеоГЭС	Гидротермальная электростанция
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
МС	Масс-спектрометрия
ПЭС	Приливная электростанция
СТА	Синхронный термический анализ
ТГА	Термогравиметрический анализ
ФЭП	Фотоэлектрический преобразователь
ЭВМ	Электронная вычислительная машина
CFD	Computational fluid dynamics (вычислительная гидродинамика)
m/z	Отношение массы иона в атомных единицах массы к его заряду
RANS	Reynolds-averaged Navier–Stokes (уравнения Навье-Стокса, осреднённые по Рейнольдсу)
RMS	Root mean square (среднеквадратичное значение)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Указ Президента Российской Федерации от 18.06.2024 г. № 529 «Об утверждении приоритетных направлений научно-технологического развития и перечня важнейших наукоемких технологий» / Официальное опубликование правовых актов [Электронный ресурс] // URL: <http://publication.pravo.gov.ru/document/0001202406180018> (дата обращения: 07.12.25).
2. Kirkels, A. F. Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview / A. F. Kirkels, G. P. J. Verbong // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2011. – Vol. 15, no. 1. – pp. 471-481.
3. Ryzhkov, A. F. Ignition and combustion features of biofuels / A. F. Ryzhkov, V. E. Silin, T. F. Bogatova, S. M. Nadir // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2011. – Vol. 84, no. 4. – pp. 888-897.
4. Ryzhkov, A. F. Development of entrained-flow gasification technologies in the Asia-Pacific region (review) / A. F. Ryzhkov, T. F. Bogatova, Z. Lingyan, P. V. Osipov // Thermal Engineering. – 2016. – Vol. 63, no. 11. – pp. 791-801.
5. Кейко, А. В. Управляемость процессов слоевой термохимической конверсии твердого топлива / А. В. Кейко, Д. А. Свищев, А. Н. Козлов, И. Г. Донской // Газогенераторные технологии в энергетике / Под ред. А. Ф. Рыжкова. – Екатеринбург: Сократ, 2010. – С. 483-495.
6. Донской, И. Г. Расчет режимов слоевой газификации угля с помощью термодинамической модели с макрокинетическими ограничениями / И. Г. Донской, А. В. Кейко, А. Н. Козлов, Д. А. Свищев, В. А. Шаманский // Теплоэнергетика. – 2013. – № 12. – С. 56-61.
7. Dorokhov, V. V. Thermal decomposition and combustion of interior design materials / V. V. Dorokhov, G. V. Kuznetsov, S. S. Kropotova, A. S. Sviridenko, P. A. Strizhak // Thermochemica Acta. – 2024. – Vol. 738. – P. 179786.

8. Мунц, В. А. Горение и газификация органических топлив: учеб. пособие / В. А. Мунц, Е. Ю. Павлюк. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. – 148 с.
9. Kuznetsov, G. V. The thermal decomposition and combustion of building and finishing materials / G. V. Kuznetsov, S. S. Kropotova, N. P. Kopylov, V. I. Novikova, E. Yu. Sushkina, P. A. Strizhak, V. V. Yashin // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2023. – Vol. 173. – P. 106070.
10. Bridgwater, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass / A. V. Bridgwater // *Chemical Engineering Journal*. – 2003. – Vol. 91, no. 2. – pp. 87-102.
11. Bridgwater, A. V. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation / A. V. Bridgwater // *Fuel*. – 1995. – Vol. 74, no. 5. – pp. 631-653.
12. Di Blasi, C. Kinetic and Heat Transfer Control in the Slow and Flash Pyrolysis of Solids / C. Di Blasi // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1996. – Vol. 35, no. 1. – pp. 37-46.
13. Di Blasi, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis / C. Di Blasi // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2008. – Vol. 34, no. 1. – pp. 47-90.
14. Vyazovkin, S. Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in Activation Energy / S. Vyazovkin // *Journal of Computational Chemistry*. – 2001. – Vol. 22. – pp. 178-183.
15. Vyazovkin, S. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations / S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M. Di Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli, J. Suñol // *Thermochemica Acta*. – 2014. – Vol. 590. – pp. 1-23.
16. Vyazovkin, S. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics / S. Vyazovkin, A. Burnham, L. Favergeon, N. Koga, E. Moukhina, L. Perez-Maqueda, N. Sbirrazzuoli // *Thermochemica Acta*. – 2020. – Vol. 689. – P. 178597.

17. Levenspiel, O. Chemical reaction engineering / O. Levenspiel. – New York: John Wiley & Sons, 1998.
18. Ashok, S. Optimised model for community-based hybrid energy system / S. Ashok // *Renewable Energy*. – 2007. – Vol. 32, no. 7. – pp. 1155-1164.
19. Nema, P. A current and future state of art development of hybrid energy system using wind and PV-solar: A review / P. Nema, R. K. Nema, S. Rangnekar // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2009. – Vol. 13, no. 8. – pp. 2096-2103.
20. Afgan, N. H. Sustainability assessment of a hybrid energy system / N. H. Afgan, M. G. Carvalho // *Energy Policy*. – 2008. – Vol. 36, no. 8. – pp. 2893-2900.
21. Воропай, Н. И. Интегрированные интеллектуальные энергетические системы / Н. И. Воропай, В. А. Стенников // *Известия Российской академии наук. Энергетика*. – 2014. – № 1. – С. 64-73.
22. Воропай, Н. И. Системные исследования проблем энергетики / Н. И. Воропай, Л. С. Беляев, В. А. Савельев и др. – Новосибирск: Новосибирский филиал Федерального государственного унитарного предприятия «Академический научно-издательский и книгораспространительский центр "Наука"», 2000. – 558 с.
23. Клер, А. М. Особенности оптимизации состава оборудования и режимов работы локальных систем энергоснабжения / А. М. Клер, П. В. Жарков, С. Н. Сушко // *iPolytech Journal*. – 2015. – № 10 (105). – С. 188-194.
24. Гамм, А. З. Методы прогнозирования параметров режима электроэнергетических систем для целей мониторинга и управления / А. З. Гамм, А. М. Глазунова, Ю. А. Гришин, В. Г. Курбатский, Д. Н. Сидоров, В. А. Спиряев, Н. В. Томин // *Электричество*. – 2011. – № 5. – С. 17-26.
25. Щеклеин, С. Е. Применение водорода, полученного воздушной конверсией моторного дизельного топлива в электрохимическом генераторе / С. Е. Щеклеин, А. М. Дубинин // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*. – 2023. – № 2. – С. 82-92.

26. Mlonka-Medrala, A. Laboratory studies on the influence of biomass particle size on pyrolysis and combustion using TG GC/MS / A. Mlonka-Medrala, A. Magdziarz, T. Dziok, M. Sieradzka, W. Nowak // *Fuel*. – 2019. – Vol. 252. – pp. 635-645.
27. van der Stelt, M. J. C. Chemistry and Reaction Kinetics of Biowaste Torrefaction / M. J. C. van der Stelt. – Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2011. – 246 p.
28. Li, S. Recent advances in hydrogen production by thermo-catalytic conversion of biomass / S. Li, H. Zheng, Y. Zheng, J. Tian, T. Jing, J.-S. Chang, S.-H. Ho // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, no. 28. – pp. 14266-14278.
29. Mohan, D. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review / D. Mohan, C. Pittman Jr, P. Steele // *Energy & fuels*. – 2006. – Vol. 20, no. 3. – pp. 848-889.
30. Darmawan, A. Hydrothermally-treated empty fruit bunch cofiring in coal power plants: a techno-economic assessment / A. Darmawan, D. Budianto, M. Aziz, K. Tokimatsu // *Energy Procedia*. – 2017. – Vol. 105. – pp. 297-302.
31. Wang, L. New Problems of Boiler Corrosion after Coupling Combustion of Coal and Biomass and Anti-Corrosion Technologies / L. Wang, Z. Ma, C. Zhao, J. Zhou, H. Wang, G. Li, N. Zhou // *Journal of Renewable Materials*. – 2024. – Vol. 12, no. 4. – P. 799.
32. Schönnenbeck, C. Combustion of hydrolysis lignin in a drop tube furnace and subsequent gaseous and particulate emissions / C. Schönnenbeck, P. Maryandyshev, G. Trouvé, A. Brillard, V. Lyubov, J.-F. Brilhac // *Bioresource Technology*. – 2019. – Vol. 288. – P. 121498.
33. Antunes, E. A circular economy approach for phosphorus removal using algae biochar / E. Antunes, A. Vuppaladadiyam, R. Kumar, V. Vuppaladadiyam, A. Sarmah, M. Islam, T. Dada // *Cleaner and Circular Bioeconomy*. – 2022. – Vol. 1. – P. 100005.

34. Volpe, M. Sustainable production of bio-combustibles from pyrolysis of agro-industrial wastes / M. Volpe, C. D'Anna, S. Messineo, R. Volpe, A. Messineo // *Sustainability*. – 2014. – Vol. 6, no. 11. – pp. 7866-7882.
35. Liu, L. Recent advances of research in coal and biomass co-firing for electricity and heat generation / L. Liu, M. Memon, Y. Xie, S. Gao, Y. Guo, J. Dong, Y. Gao, A. Li, G. Ji // *Circular Economy*. – 2023. – Vol. 2, no. 4. – P. 100063.
36. Troiano, M. Physical modelling and hydrodynamic characterization of an internally circulating fluidized bed for biomass fast pyrolysis / M. Troiano, S. Padula, A. Cammarota, R. Solimene, P. Salatino // *Powder Technology*. – 2024. – Vol. 438. – P. 119596.
37. Ojha, D. K. Fast pyrolysis kinetics of lignocellulosic biomass of varying compositions / D. K. Ojha, D. Viju, R. Vinu // *Energy Conversion and Management: X*. – 2021. – Vol. 10. – P. 100071.
38. Pardo, R. Exploring the potential of conventional and flash pyrolysis methods for the valorisation of grape seed and chestnut shell biomass from agri-food industry waste / R. Pardo, L. Taboada-Ruiz, E. Fuente, B. Ruiz, M. Díaz-Somoano, L. F. Calvo, S. Paniagua // *Biomass and Bioenergy*. – 2023. – Vol. 177. – P. 106942.
39. Babu, K. K. B. S. Production of biochar from waste biomass using slow pyrolysis: Studies of the effect of pyrolysis temperature and holding time on biochar yield and properties / K. K. B. S. Babu, M. Nataraj, M. Tayappa, Y. Vyas, R. Mishra, B. Acharya // *Materials Science for Energy Technologies*. – 2024. – Vol. 7. – pp. 318-334.
40. Prins, M. J. More efficient biomass gasification via torrefaction / M. J. Prins, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen // *Energy*. – 2006. – Vol. 31, no. 15. – pp. 3458-3470.
41. Зайченко, В. М. Перспективные направления развития энергетики России в условиях перехода к новым энергетическим технологиям / В. М. Зайченко, Д. А. Соловьев, А. А. Чернявский // *Окружающая среда и энерговедение*. – 2020. – № 1. – С. 33-47.

42. Kostyniuk, A. Wet torrefaction of biomass waste into high quality hydrochar and value-added liquid products using different zeolite catalysts / A. Kostyniuk, B. Likozar // *Renewable energy*. – 2024. – Vol. 227. – P. 120509.
43. McKendry, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies / P. McKendry // *Bioresource technology*. – 2002. – Vol. 83, no. 1. – pp. 47-54.
44. Monteiro, E. Fundamental designs of gasification plants for combined heat and power / E. Monteiro, A. Ramos, A. Rouboa // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2024. – Vol. 196. – P. 114305.
45. Kuttin, K. W. Experimental and numerical modeling of carbonized biomass gasification: A critical review / K. W. Kuttin, H. Yu, M. Yang, L. Ding, X. Chen, G. Yu, F. Wang // *Green Carbon*. – 2024. – Vol. 2, no. 2. – pp. 176-196.
46. Solarte-Toro, J. C. Thermochemical processing of woody biomass: A review focused on energy-driven applications and catalytic upgrading / J. C. Solarte-Toro, J. González-Aguirre, J. Giraldo, C. Alzate // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Vol. 136. – P. 110376.
47. Mingaleeva, G. The integration of hybrid mini thermal power plants into the energy complex of the republic of Vietnam / G. Mingaleeva, O. Afanaseva, D. Nguen, D. Pham, P. Zunino // *Energies*. – 2020. – Vol. 13, no. 21. – pp. 5848.
48. Богомолов, А. Р. Термический анализ углей казахстанских месторождений / А. Р. Богомолов, И. Я. Петров, У. К. Жалмагамбетова // *Теплоэнергетика*. – 2020. – № 3. – С. 24-32.
49. Saitta, F. Thermal analysis on parchments II: Micro-DSC approach to assess and rank heat damages at a molecular level / F. Saitta, M. Signorelli, D. Fessas // *Thermochimica Acta*. – 2023. – Vol. 724. – P. 179490.
50. Zou, X. Impact of high-temperature biomass pyrolysis on biochar formation and composition / X. Zou, P. Debiagi, M. Amjed, M. Zhai, T. Faravelli // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2024. – Vol. 179. – P. 106463.
51. Sieradzka, M. Comprehensive investigation of the CO₂ gasification process of biomass wastes using TG-MS and lab-scale experimental research / M. Sieradzka, A. Mlonka-Medrala, A. Magdziarz // *Fuel*. – 2022. – Vol. 330. – P. 125566.

52. Rossi, T. M. An evaluation of calcined hydrocalumite as carbon dioxide adsorbent using thermogravimetric analysis / T. M. Rossi, J. C. Campos, M. M. V. M. Souza // *Applied Clay Science*. – 2019. – Vol. 182. – P. 105252.
53. Kaisersberger, E. Practical aspects for the coupling of gas analytical methods with thermal-analysis instruments / E. Kaisersberger, E. Post // *Thermochimica Acta*. – 1997. – Vol. 295, no. 1. – pp. 73-93.
54. Baqain, M. TG-MS analysis and kinetic study of co-combustion of ca-rich oil shale with biomass in air and oxy-like conditions / M. Baqain, D. Neshumayev, A. Konist // *Carbon Capture Science & Technology*. – 2024. – Vol. 10. – P. 100162.
55. Du, J. Non-isothermal kinetics of biomass waste pyrolysis by TG-MS/DSC / J. Du, B. Dou, H. Zhang, K. Wu, D. Gao, Y. Wang, H. Chen, Y. Xu // *Carbon Capture Science & Technology*. – 2023. – Vol. 6. – P. 100097.
56. El-Sayed, S. A. Effect of heating rate on the chemical kinetics of different biomass pyrolysis materials / S. A. El-Sayed, M. Khairy // *Biofuels*. – 2015. – Vol. 6, no. 3-4. – pp. 157-170.
57. Magdziarz, A. Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS / A. Magdziarz, S. Werle // *Waste Management*. – 2014. – Vol. 34, no. 1. – pp. 174-179.
58. Qiao, Y. Pyrolysis of chitin biomass: TG--MS analysis and solid char residue characterization / Y. Qiao, S. Chen, Y. Liu, H. Sun, S. Jia, J. Shi, C. Pedersen, Y. Wang, X. Hou // *Carbohydrate Polymers*. – 2015. – Vol. 133. – pp. 163-170.
59. Salema, A. A. Pyrolysis of blend (oil palm biomass and sawdust) biomass using TG-MS / A. A. Salema, R. Ting, Y. Shang // *Bioresource Technology*. – 2019. – Vol. 274. – pp. 439-446.
60. Simon, P. Thermoanalytical and kinetic degrees of conversion in the application of general rate equation / P. Simon, P. Skrdla, T. Dubaj, Z. Cibulková // *Thermochimica Acta*. – 2025. – Vol. 745. – P. 179933.
61. Korobeinichev, O. P. Combustion Chemistry and Decomposition Kinetics of Forest Fuels / O. P. Korobeinichev, A. A. Paletsky, M. B. Gonchikzhapov, I. K.

- Shundrina, H. Chen, N. Liu // *Procedia Engineering*. – 2013. – Vol. 62. – pp. 182-193.
62. Mustapha, S. I. Biomass conversion for sustainable hydrogen generation: A comprehensive review / S. I. Mustapha, I. M. Anekwe, S. O. Akpasi, K. B. Muritala, E. K. Tetteh, A. S. Joel, Y. M. Isa // *Fuel Processing Technology*. – 2025. – Vol. 272. – P. 108210.
63. Sinha, S. Modelling of pyrolysis in wood: a review / S. Sinha, A. Jhalani, M. Ravi, A. Ray et al. // *SESI Journal*. – 2000. – Vol. 10, no. 1. – pp. 41-62.
64. Козлов, А. Н. Кинетический анализ термохимической конверсии твердых топлив (обзор) / А. Н. Козлов, Д. А. Свищев, Г. И. Худякова, А. Ф. Рыжков // *Химия твердого топлива*. – 2017. – № 4. – С. 12-21.
65. Menzinger, M. The Meaning and Use of the Arrhenius Activation Energy / M. Menzinger, R. Wolfgang // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1969. – Vol. 8, no. 6. – pp. 438-444.
66. Vyazovkin, S. Variation of the Effective Activation Energy Throughout the Glass Transition / S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, I. Dranca // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2004. – Vol. 25, no. 19. – pp. 1708-1713.
67. Piskulich, Z. A. Activation Energies and Beyond / Z. A. Piskulich, O. O. Mesele, W. H. Thompson // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2019. – Vol. 123, no. 33. – pp. 7185-7194.
68. Kohout, J. Modified Arrhenius Equation in Materials Science, Chemistry and Biology / J. Kohout // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26, no. 23. – pp. 7162.
69. Friedman, H. L. New methods for evaluating kinetic parameters from thermal analysis data / H. L. Friedman // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*. – 1969. – Vol. 7, no. 1. – pp. 41-46.
70. Koga, N. Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves / N. Koga // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2013. – Vol. 113, no. 3. – pp. 1527-1541.
71. Kissinger, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis / H. E. Kissinger // *Analytical Chemistry*. – 1957. – Vol. 29, no. 11. – pp. 1702-1706.

72. Coats, A. W. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data / A. W. Coats, J. P. Redfern // *Nature*. – 1964. – Vol. 201, no. 4914. – pp. 68-69.
73. Aboyade, A. O. Model fitting kinetic analysis and characterisation of the devolatilization of coal blends with corn and sugarcane residues / A. O. Aboyade, M. Carrier, E. L. Meyer, J. H. Knoetze, J. F. Görgens // *Thermochimica Acta*. – 2012. – Vol. 530. – pp. 95-106.
74. Munir, S. Thermal and kinetic performance analysis of corncobs, Falsa sticks, and Chamalang coal under oxidizing and inert atmospheres / S. Munir, H. Sattar, A. Nadeem, M. Azam // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2017. – Vol. 39, no. 8. – pp. 775-782.
75. Chen, J. Pyrolysis of oil-plant wastes in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and products characterization / J. Chen, X. Fan, B. Jiang, L. Mu, P. Yao, H. Yin, X. Song // *Bioresource Technology*. – 2015. – Vol. 192. – pp. 592-602.
76. Anyalebechi, P. N. The solubility of hydrogen in liquid binary Al-Li alloys / P. N. Anyalebechi, D. E. J. Talbot, D. A. Granger // *Metallurgical Transactions B*. – 1988. – Vol. 19, no. 2. – pp. 227-232.
77. Flynn, J. H. The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates / J. H. Flynn // *Journal of thermal analysis*. – 1983. – Vol. 27, no. 1. – pp. 95-102.
78. Raza, M. Lignocellulose-based insulation materials: A review of sustainable and biodegradable solutions for energy efficiency / M. Raza, A. Farhan, B. Abu-Jdayil // *International Journal of Thermofluids*. – 2024. – Vol. 24. – P. 100844.
79. Campostrini, R. Potentialities of mass spectrometry on activation energy and secondary reactions determination of calcium oxalate thermal decomposition / R. Campostrini, M. Grigante, M. Brighenti // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2021. – Vol. 53, no. 10. – pp. 1082-1100.
80. Yu, Z. Essential aspects of the CFD software modelling of biomass gasification processes in downdraft reactors / Z. Yu, Z. Wang, H. Zhong, K. Cheng // *RSC Advances*. – 2024. – Vol. 14, no. 39. – pp. 28724-28739.

81. Volk, A. Effect of grid type and refinement method on CFD-DEM solution trend with grid size / A. Volk, U. Ghia, C. Stoltz // Powder Technology. – 2017. – Vol. 311. – pp. 137-146.
82. Islas, A. Biomass dust explosions: CFD simulations and venting experiments in a 1 m³ silo / A. Islas, A. Fernández, C. Betegón, E. Martínez-Pañeda, A. Pandal // Process Safety and Environmental Protection. – 2023. – Vol. 176. – pp. 1048-1062.
83. Eymard, R. Finite volume methods / R. Eymard, T. Gallouët, R. Herbin // Handbook of Numerical Analysis. Vol. 7: Solution of Equation in R (Part 3), Techniques of Scientific Computing (Part 3). – 2000. – pp. 713-1018.
84. Boisneault, A. An adaptive space-time algorithm for the incompressible Navier-Stokes equations / A. Boisneault, S. Dubuis, M. Picasso // Journal of Computational Physics. – 2023. – Vol. 493. – P. 112457.
85. Liu, Z. Algebraic decay of weak solutions to 3D Navier-Stokes equations in general unbounded domains / Z. Liu // Journal of Mathematical Analysis and Applications. – 2020. – Vol. 491, no. 1. – P. 124300.
86. Schmitt, F. G. About Boussinesq's turbulent viscosity hypothesis: historical remarks and a direct evaluation of its validity / F. G. Schmitt // Comptes Rendus Mécanique. – 2007. – Vol. 335, no. 9. – pp. 617-627.
87. Zhang, Z. Evaluation of Various Turbulence Models in Predicting Airflow and Turbulence in Enclosed Environments by CFD: Part 2---Comparison with Experimental Data from Literature / Z. Zhang, W. Zhang, Z. Zhai, Q. Chen // HVAC&R Research. – 2007. – Vol. 13, no. 6. – pp. 871-886.
88. Fox, R. O. CFD Models for Analysis and Design of Chemical Reactors / R. O. Fox // Advances in Chemical Engineering. Vol. 31: Computational Fluid Dynamics. – 2006. – pp. 231-305.
89. Chalermsoonsin, B. Two- and three-dimensional CFD modeling of Geldart A particles in a thin bubbling fluidized bed: Comparison of turbulence and dispersion coefficients / B. Chalermsoonsin, D. Gidaspow, P. Piumsomboon // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol. 171, no. 1. – pp. 301-313.

90. Li, H. DNS and RANS for core-annular flow with a turbulent annulus / H. Li, M. Pourquié, G. Ooms, R. Henkes // *International Journal of Multiphase Flow*. – 2024. – Vol. 174. – P. 104733.
91. Adrian, R. J. Analysis and interpretation of instantaneous turbulent velocity fields / R. J. Adrian, K. T. Christensen, Z.-C. Liu // *Experiments in Fluids*. – 2000. – Vol. 29, no. 3. – pp. 275-290.
92. Tominaga, Y. CFD simulations of turbulent flow and dispersion in built environment: A perspective review / Y. Tominaga // *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*. – 2024. – Vol. 249. – P. 105741.
93. Yang, X. L. A shear stress transport incorporated elliptic blending turbulence model applied to near-wall, separated and impinging jet flows and heat transfer / X. L. Yang, Y. Liu, L. Yang // *Computers & Mathematics with Applications*. – 2020. – Vol. 79, no. 12. – pp. 3257-3271.
94. Fantozzi, F. CFD Simulation of Biomass Pyrolysis Syngas vs. Natural Gas in a Microturbine Annular Combustor / F. Fantozzi, P. Laranci, G. Bidini // *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2010: Power for Land, Sea, and Air. Volume 1: Aircraft Engine; Ceramics; Coal, Biomass and Alternative Fuels; Education; Electric Power; Manufacturing Materials and Metallurgy*. – 2010. – pp. 649-658.
95. Versteeg, H. K. *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method* / H. K. Versteeg, W. Malalasekera. – 2007. – 503 p.
96. Wilcox, D. C. Formulation of the $k-\omega$ Turbulence Model Revisited / D. C. Wilcox // *AIAA Journal*. – 2008. – Vol. 46. – pp. 2823-2838.
97. Das, S. Direct numerical simulation for flow and heat transfer through random open-cell solid foams: Development of an IBM based CFD model / S. Das, N. G. Deen, J. A. M. Kuipers // *Catalysis Today*. – 2016. – Vol. 273. – pp. 140-150.
98. Teodosiu, C. CFD modeling of buoyancy driven cavities with internal heat source---Application to heated rooms / C. Teodosiu, F. Kuznik, R. Teodosiu // *Energy and Buildings*. – 2014. – Vol. 68. – pp. 403-411.

99. Markus, E. Application of the thermal pyrolysis model to predict flame spread over continuous and discrete fire load / E. Markus, A. Snegirev, E. Kuznetsov, L. Tanklevskiy // *Fire Safety Journal*. – 2019. – Vol. 108. – P. 102825.
100. Marshall, E. M. Computational Fluid Mixing / E. M. Marshall, A. Bakker // *Handbook of Industrial Mixing*. – 2003. – pp. 257-343.
101. Voller, V. R., Prakash, C. A fixed grid numerical modelling methodology for convection-diffusion mushy region phase-change problems // *International journal of heat and mass transfer*. – 1987. – Vol. 30, no. 8. – pp. 1709-1719.
102. Patankar, S. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow / S. Patankar. – 1980. – 214 p.
103. Magnussen, B. F. On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion / B. F. Magnussen, B. H. Hjertager // *Symposium (International) on Combustion*. – 1977. – Vol. 16, no. 1. – pp. 719-729.
104. Teng, H. An extension of Darcy's law to non-Stokes flow in porous media / H. Teng, T. S. Zhao // *Chemical Engineering Science*. – 2000. – Vol. 55, no. 14. – pp. 2727-2735.
105. Hubbert, M. K. Darcy's law and the field equations of the flow of underground fluids / M. K. Hubbert // *International Association of Scientific Hydrology. Bulletin*. – 1957. – Vol. 2, no. 1. – pp. 23-59.
106. Girault, V. Numerical discretization of a Darcy--Forchheimer model / V. Girault, M. F. Wheeler // *Numerische Mathematik*. – 2008. – Vol. 110, no. 2. – pp. 161-198.
107. Смирнов, Е. М. Метод конечных объемов в приложении к задачам гидрогазодинамики и теплообмена в областях сложной геометрии / Е. М. Смирнов, Д. К. Зайцев // *Научно-технические ведомости СПбГТУ*. – 2004. – Т. 2, № 36. – С. 70-81.
108. He, W. Integration of renewable hydrogen in light-duty vehicle: Nexus between energy security and low carbon emission resources / W. He, Q. Abbas, M.

- Alharthi, M. Mohsin, I. Hanif, X. Vinh Vo, F. Taghizadeh-Hesary // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45, no. 51. – pp. 27958-27968.
109. Sathish, T. Waste to fuel: Synergetic effect of hybrid nanoparticle usage for the improvement of CI engine characteristics fuelled with waste fish oils / T. Sathish, Ü. Ağbulut, S. George, K. Ramesh, R. Saravanan, K. Roberts, P. Sharma, M. Asif, A. Hoang // *Energy*. – 2023. – Vol. 275. – P. 127397.
110. Abdin, Z. Feasibility of hydrogen hybrid energy systems for sustainable on- and off-grid integration: An Australian REZs case study / Z. Abdin, N. Al Khafaf, B. McGrath // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol. 57. – pp. 1197-1207.
111. Харченко, В. В. Микросети на основе ВИЭ: концепция, принципы построения, перспективы использования / В. В. Харченко // *Энергия: экономика, техника, экология*. – 2014. – № 5. – С. 20-27.
112. Sepasi, S. A practical solution for excess energy management in a diesel-backed microgrid with high renewable penetration / S. Sepasi, S. Toledo, J. Kobayashi, L. Roose, M. Matsuura, Q. Tran // *Renewable Energy*. – 2023. – Vol. 202. – pp. 581-588.
113. Stevanato, N. Planning third generation minigrids: Multi-objective optimization and brownfield investment approaches in modelling village-scale on-grid and off-grid energy systems / N. Stevanato, G. Pellicchia, I. Sangiorgio, D. Shendrikova, A. Soares, R. Mereu, E. Colombo // *Renewable and Sustainable Energy Transition*. – 2023. – Vol. 3. – P. 100053.
114. Сейфуллин, А. Ю. Задачи и стратегия управления конфигурацией сельской микросети, содержащей возобновляемые источники энергии / А. Ю. Сейфуллин, А. В. Виноградов, А. В. Виноградова // *Вестник Казанского ГАУ*. – 2021. – № 3 (63). – с. 90-97.
115. Законьшек, Я. Моделирование микросети с подключением силового оборудования в реальном масштабе времени / Я. Законьшек, Ф. А. Иванов, М. А. Шамис // *Энергия единой сети*. – 2019. – № 1. – С. 58-67.

116. Bansal, A. K. Sizing and forecasting techniques in photovoltaic-wind based hybrid renewable energy system: A review / A. K. Bansal // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – Vol. 369. – P. 133376.
117. Afonaa-Mensah, S. Evaluating the impact of industrial loads on the performance of solar PV/diesel hybrid renewable energy systems for rural electrification in Ghana / S. Afonaa-Mensah, F. Odoi-Yorke, I. Babatunde Majeed // *Energy Conversion and Management: X*. – 2024. – Vol. 21. – P. 100525.
118. Суслов, К. В. Развитие систем электроснабжения изолированных территорий России с использованием возобновляемых источников энергии / К. В. Суслов // *iPolytech Journal*. – 2017. – № 21 (124). – С. 132-143.
119. Kang, H. Multi-objective sizing and real-time scheduling of battery energy storage in energy-sharing community based on reinforcement learning / H. Kang, S. Jung, H. Kim, J. Hong, J. Jeoung, T. Hong // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2023. – Vol. 185. – P. 113655.
120. Abbaspour, A. Techno-economic analysis of PV--wind--diesel--battery hybrid power systems for industrial towns under different climates in Spain / A. Abbaspour, A. Jahed, A. Ahmadi // *Energy Science & Engineering*. – 2023. – Vol. 11, no. 8. – pp. 2831-2850.
121. Sánchez-del Rey, A. Online Wind-Atlas Databases and GIS Tool Integration for Wind Resource Assessment: A Spanish Case Study / A. Sánchez-del Rey, I. C. Gil-García, M. S. García-Cascales, Á. Molina-García // *Energies*. – 2022. – Vol. 15, no. 3. – pp. 852.
122. Коршунова, Н. Н. Изменение характеристик облачности на территории России / Н. Н. Коршунова, Т. В. Дементьева // *Гидрометеорологические исследования и прогнозы*. – 2023. – № 3 (389). – С. 139-151.
123. Ivanova, I. Y. Feasible Capacity of Renewable Energy Sources in the Irkutsk Region / I. Y. Ivanova, T. F. Tuguzova, N. A. Khalgaeva // *Energy Systems Research*. – 2024. – Vol. 7, no. 28. – pp. 32-38.

124. Ланьшина, Т. Несубсидируемый рынок солнечной энергетики в России: в ожидании взрывного роста / Т. Ланьшина. – М.: Ассоциация «Цель номер семь», 2021.
125. Мокшин, М. Ю. Рынок ветроэнергетики в России и за рубежом: проблемы и перспективы развития / М. Ю. Мокшин, А. В. Путилов, О. Н. Римская // Стратегические решения и риск-менеджмент. – 2024. – № 15 (4). – С. 338-347.
126. Sahoo, U. Energy, exergy, economic analysis and optimization of polygeneration hybrid solar-biomass system / U. Sahoo, R. Kumar, S. K. Singh, A. K. Tripathi // Applied Thermal Engineering. – 2018. – Vol. 145. – pp. 685-692.
127. Значение солнечной инсоляции в г. Иркутск (Иркутская область) / Betaenergy [Электронный ресурс] // URL: <https://www.betaenergy.ru/insolation/irkutsk/> (дата обращения: 10.06.2024).
128. Sengül, Ü. Fuzzy TOPSIS method for ranking renewable energy supply systems in Turkey / Ü. Sengül, M. Eren, S. Eslamian Shiraz, V. Gezder, A. B. Şengül // Renewable Energy. – 2015. – Vol. 75. – pp. 617-625.
129. Халицкая, К. Выбор технологий с помощью метода TOPSIS / К. Халицкая // Форсайт. – 2020. – № 14 (1). – С. 85-96.
130. Papathanasiou, J. Topsis. Multiple criteria decision aid: Methods, examples and python implementations. / J. Papathanasiou, N. Ploskas – Cham: Springer International Publishing, 2018. – pp. 1-30.
131. Esfandiary Abdolmaleki, D. Evaluating Renewable Energy and Ranking 17 Autonomous Communities in Spain: A TOPSIS Method / D. Esfandiary Abdolmaleki, S. Faraji Abdolmaleki, P. Bello Bugallo // Sustainability. – 2023. – Vol. 15, no. 16. – pp. 12259.
132. Welahettige, P. Comparison of OpenFOAM and ANSYS FLUENT / P. Welahettige, K. Vaagsaether // Proceedings of the 9th EUROSIM Congress on Modelling and Simulation, EUROSIM. – 2016. – pp. 1005-1012.
133. Brunner, D. CFD modelling of pressure and shear rate in torsionally vibrating structures using ANSYS CFX and COMSOL Multiphysics / D. Brunner, H.

- Khawaja, M. Moatamedi, G. Boiger // *The International Journal of Multiphysics*. – 2018. – Vol. 12, no. 4. – pp. 349-358.
134. García Sánchez, G. F. Biomass Combustion Modeling Using OpenFOAM: Development of a Simple Computational Model and Study of the Combustion Performance of *Lippia origanoides* Bagasse / G. F. García Sánchez, J. L. Chacón Velasco, D. A. Fuentes Díaz, Y. J. Rueda-Ordóñez, D. Patiño, J. J. Rico, J. R. Martínez Morales // *Energies*. – 2023. – Vol. 16, no. 6. – pp. 2932.
135. Zajemska, M. Application of CHEMKIN and COMSOL Programs in the Calculations of Chemical Composition of Natural Gas Combustion Products / M. Zajemska, D. Musiał, A. Poskart // *Combustion Science and Technology*. – 2014. – Vol. 186, no. 2. – pp. 153-172.
136. Ayeni, A. O. Advanced Manufacturing in Biological, Petroleum, and Nanotechnology Processing: Application Tools for Design, Operation, Cost Management, and Environmental Remediation / A. O. Ayeni, O. Oladokun, O. D. Orodu – Springer, 2022. – pp. 335-353.
137. Prilepova, O. Design of a GIS-Based Web Application for Simulating Biofuel Feedstock Yields / O. Prilepova, Q. Hart, J. Merz, N. Parker, V. Bandaru, B. Jenkins // *ISPRS International Journal of Geo-Information*. – 2014. – Vol. 3, no. 3. – pp. 929-941.
138. Ishaka, N. S. i-Methodology Development for Compositional Analysis of Lignocellulosic Biomass Using Visual Basic Application / N. S. Ishaka, S. Haruna // *Jurnal Kejuruteraan SI*. – 2018. – Vol. 1, no. 4. – pp. 65-73.
139. Zavarukhin, S. G. Mathematical Modeling of the Catalyst Deactivation Process inside a Grain Using Mathcad / S. G. Zavarukhin // *Kinetics and Catalysis*. – 2017. – Vol. 58, no. 6. – pp. 839-842.
140. Pérez, I. G. Monitoring of electric power systems: Application to self-sufficient hybrid renewable energy systems / I. G. Pérez, A. J. C. Godoy, M. C. Godoy, J. L. H. Agustín // *2015 9th International Conference on Compatibility and Power Electronics (CPE)*. – 2015. – pp. 560-565.

141. Liu, N. A. Kinetic modeling of thermal decomposition of natural cellulosic materials in air atmosphere / N. A. Liu, W. Fan, R. Dobashi, L. Huang // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2002. – Vol. 63, no. 2. – pp. 303-325.
142. Badenko, V. Kinetic and quantitative analysis of gaseous products of thermochemical biomass conversion based on thermogravimetric and mass-spectrometric data / V. Badenko, I. Sosnovsky, A. Kozlov, M. Penzik, S. Zhang // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. – 2024. – Vol. 18, no. 5. – pp. 1254-1266.
143. Collazo, J. Determination of the specific heat of biomass materials and the combustion energy of coke by DSC analysis / J. Collazo, J. Pazó, E. Granada, Á. Saavedra, P. Eguía // *Energy*. – 2012. – Vol. 45, no. 1. – pp. 746-752.
144. Амосов, А. А. Вычислительные методы / А. А. Амосов, Ю. А. Дубинский, Н. В. Копченова. – СПб.: Лань, 2014. – 672 с.
145. Izzo, F. Corrected trapezoidal rules for singular implicit boundary integrals / F. Izzo, O. Runborg, R. Tsai // *Journal of Computational Physics*. – 2022. – Vol. 461. – P. 111193.
146. Самарский, А. А. Введение в численные методы / А. А. Самарский. – СПб.: Лань, 2005. – 288 с.
147. Conesa, J. A. Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data / J. A. Conesa, A. Marcilla, J. A. Caballero, R. Font // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2001. – Vol. 58-59. – pp. 617-633.
148. Ozsin, G. TGA/MS/FT-IR study for kinetic evaluation and evolved gas analysis of a biomass/PVC co-pyrolysis process / G. Ozsin, A. E. Pütün // *Energy Conversion and Management*. – 2019. – Vol. 182. – pp. 143-153.
149. Barzegar, R. TGA and kinetic study of different torrefaction conditions of wood biomass under air and oxy-fuel combustion atmospheres / R. Barzegar, A. Yozgatligil, H. Olgun, A. Atimtay // *Journal of the Energy Institute*. – 2020. – Vol. 93, no. 3. – pp. 889-898.
150. Idris, S. S. Combustion characteristics of Malaysian oil palm biomass, sub-bituminous coal and their respective blends via thermogravimetric analysis

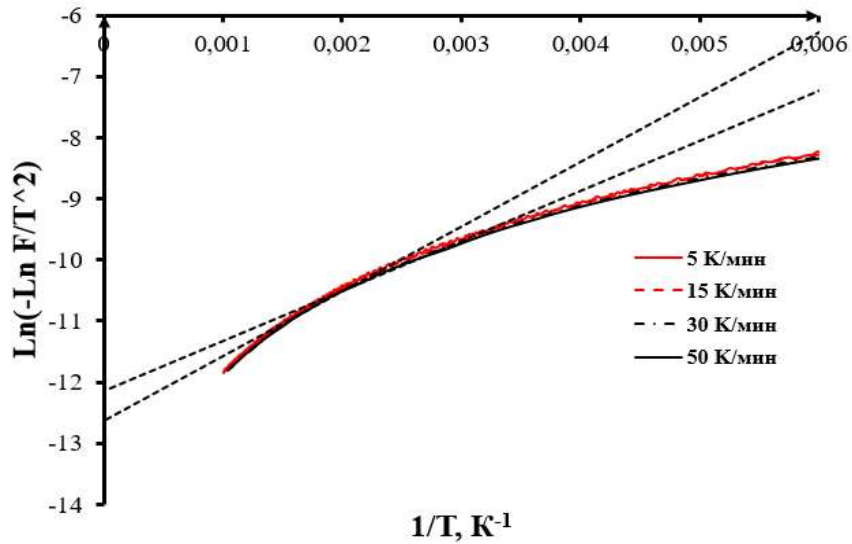
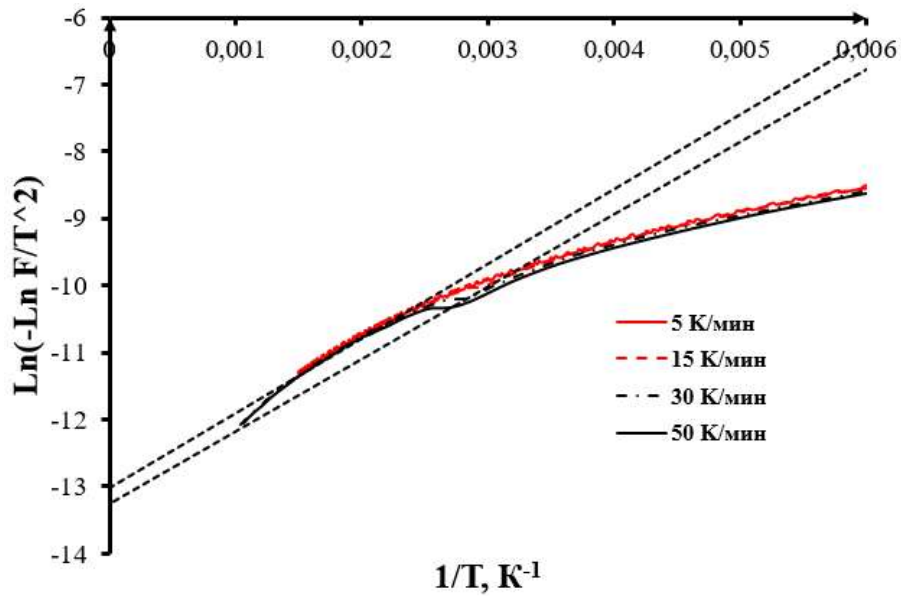
- (TGA) / S. S. Idris, N. Rahman, K. Ismail // *Bioresource Technology*. – 2012. – Vol. 123. – pp. 581-591.
151. Yang, H. Hemicellulose pyrolysis mechanism based on functional group evolutions by two-dimensional perturbation correlation infrared spectroscopy / H. Yang, S. Li, B. Liu, Y. Chen, J. Xiao, Z. Dong, M. Gong, H. Chen // *Fuel*. – 2020. – Vol. 267. – P. 117302.
152. Ding, Y. Comparative pyrolysis behaviors and reaction mechanisms of hardwood and softwood / Y. Ding, O. Ezekoye, S. Lu, C. Wang, R. Zhou // *Energy Conversion and Management*. – 2017. – Vol. 132. – pp. 102-109.
153. Jakab, E. Thermogravimetric-mass spectrometric study on the low temperature oxidation of coals / E. Jakab, F. Till, G. Várhegyi // *Fuel Processing Technology*. – 1991. – Vol. 28, no. 3. – pp. 221-238.
154. Mian, I. Combustion kinetics and mechanism of biomass pellet / I. Mian, X. Li, O. Dacres, J. Wang, B. Wei, Y. Jian, M. Zhong, J. Liu, F. Ma, N. Rahman // *Energy*. – 2020. – Vol. 205. – P. 117909.
155. Ebrahimi, M. Biochar-amended food waste compost: A review of properties / M. Ebrahimi, S. Gholipour, G. Mostafaii, F. Yousefian // *Results in Engineering*. – 2024. – Vol. 24. – P. 103118.
156. Bournet, P. E. Advances of Computational Fluid Dynamics (CFD) applications in agricultural building modelling: Research, applications and challenges / P. E. Bournet, F. Rojano // *Computers and Electronics in Agriculture*. – 2022. – Vol. 201. – P. 107277.
157. Moyo, D. S. TGA investigation of the volatilisation of fipronil at elevated temperatures / D. S. Moyo, A. B. Mapossa, M. Rademeyer, E. van der Merwe, W. W. Focke // *Thermochimica Acta*. – 2022. – Vol. 718. – P. 179379.
158. Sun, Z. Thermogravimetric and kinetics investigation of pine wood pyrolysis catalyzed with alkali-treated CaO/ZSM-5 / Z. Sun, B. Xu, A. Rony, S. Toan, S. Chen, K. Gasem, H. Adidharma, M. Fan, W. Xiang // *Energy Conversion and Management*. – 2017. – Vol. 146. – pp. 182-194.

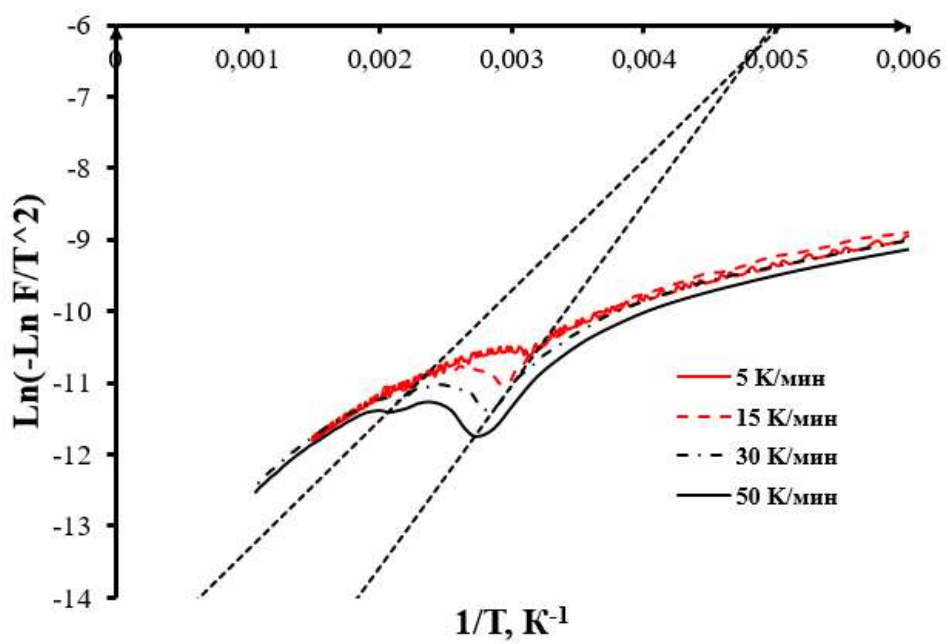
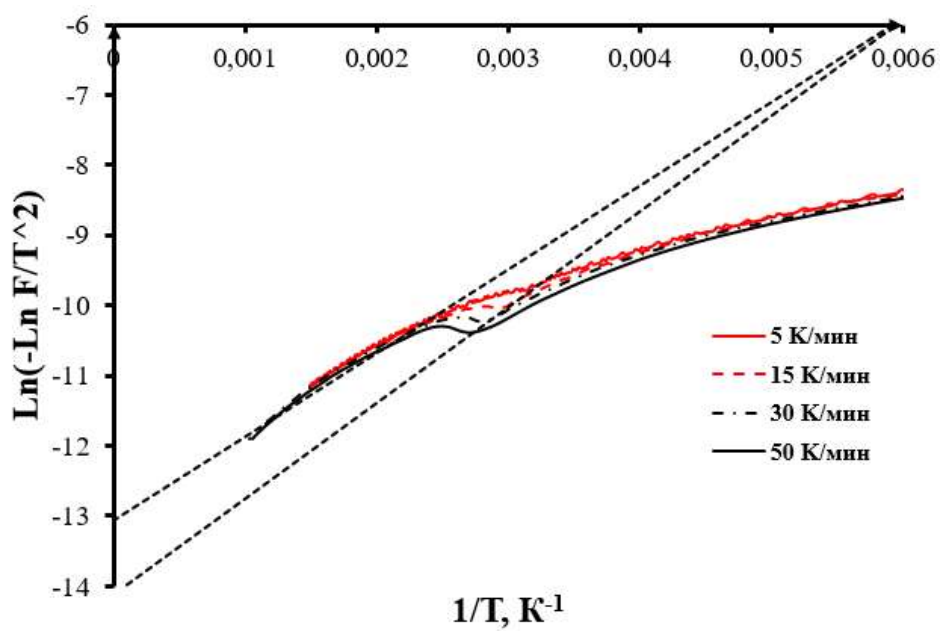
159. Channiwala, S. A. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels / S. A. Channiwala, P. P. Parikh // *Fuel*. – 2002. – Vol. 81, no. 8. – pp. 1051-1063.
160. Laidler, K. J. The development of the Arrhenius equation / K. J. Laidler // *Journal of Chemical Education*. – 1984. – Vol. 61, no. 6. – pp. 494.
161. Modi, N. Impact of key parameters on the numerical modelling of Phase-Changing phenomena in horizontal latent heat thermal energy storage / N. Modi, X. Wang, V. Kumar, D. Milani, M. Negnevitsky, K. Choon Ng // *Applied Thermal Engineering*. – 2024. – Vol. 257. – P. 124419.
162. Сумбатян, М. А. Итерационный метод для уравнений навье -- стокса в задаче обтекания тонкой пластинки потоком вязкой несжимаемой жидкости / М. А. Сумбатян, Я. А. Бердник, А. А. Бондарчук // *Вестник Томского государственного университета. Математика и механика*. – 2020. – № 66. – С. 132-142.
163. Menter, F. R. Ten years of industrial experience with the SST turbulence model / F. R. Menter, M. Kuntz, R. Langtry // *Turbulence, heat and mass transfer*. – 2003. – Vol. 4, no. 1. – pp. 625-632.
164. Dehbi, A. A CFD model for particle dispersion in turbulent boundary layer flows / A. Dehbi // *Nuclear Engineering and Design*. – 2008. – Vol. 238, no. 3. – pp. 707-715.
165. Кобзарь, А. И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников / А. И. Кобзарь. – М.: Физматлит, 2006. – 816 с.
166. Chen, T. High-temperature pyrolysis modeling of a thermally thick biomass particle based on an MD-derived tar cracking model / T. Chen, X. Ku, T. Li, B. Karlsson, J. Sjöblom, H. Ström // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 417. – P. 127923.
167. Matamba, T. A review on biomass as a substitute energy source: Polygeneration influence and hydrogen rich gas formation via pyrolysis / T. Matamba, A. Tahmasebi, J. Yu, A. Keshavarz, H. Abid, S. Iglauer // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2023. – Vol. 175. – P. 106221.

168. Yang, H. High-purity syngas production by cascaded catalytic reforming of biomass pyrolysis vapors / H. Yang, Y. Cui, T. Han, L. Sandström, P. Jönsson, W. Yang // *Applied Energy*. – 2022. – Vol. 322. – P. 119501.
169. Mlonka-Mędrala, A. Pyrolysis of agricultural waste biomass towards production of gas fuel and high-quality char: Experimental and numerical investigations / A. Mlonka-Mędrala, P. Evangelopoulos, M. Sieradzka, M. Zajemska, A. Magdziarz // *Fuel*. – 2021. – Vol. 296. – P. 120611.
170. Баденко, В. В. Валидация CFD-модели реактора пиролиза с использованием данных термогравиметрического анализа и масс-спектрометрии / В. В. Баденко, А. Н. Козлов, М. В. Пензик // *Информационные и математические технологии в науке и управлении*. – 2025. – № 2 (38). – С. 90-102.
171. Смоляков, А. С. Методика оценки потенциальных потребителей и выбора оптимальных площадок в изолированных и труднодоступных населенных пунктах Дальнего Востока для развития распределенной генерации / А. С. Смоляков, А. В. Горбенко, В. К. Лозенко // *Экономика: вчера, сегодня, завтра*. – 2024. – Т. 14, № 9А. – С. 407-418.
172. Acresto / Informer Technologies [Электронный ресурс] // URL: <https://acresso.software.informer.com/> (дата обращения: 08.01.2026).
173. Иванов, Р. А. Организация мониторинга параметров экспериментального стенда солнечных панелей / Р. А. Иванов, Н. В. Максаков // *Информационные и математические технологии в науке и управлении*. – 2021. – № 4 (24). – С. 77-87.
174. Баденко, В. В. Первичный анализ работы гибридной микросети лабораторного масштаба с использованием системы мониторинга / В. В. Баденко, А. Н. Козлов // *Информационные и математические технологии в науке и управлении*. – 2024. – № 3 (35). – С. 73-81.
175. Данные о работе микросети / ИСЭМ СО РАН [Электронный ресурс] // URL: <https://isem.irk.ru/microgrid/> (дата обращения: 03.02.2026).

176. Kilicarslan, A. Exhaust Gas Analysis of an Eight Cylinder Gasoline Engine Based on Engine Speed / A. Kilicarslan, M. Qatu // Energy Procedia. – 2017. – Vol. 110. – pp. 459-464.
177. Малинин, В. Р. Теория горения и взрыва: Учеб. для вузов МЧС России по специальности 280104.65 / В. Р. Малинин, В. И. Климкин, С. В. Аникеев. – 2011. – 292 с.
178. Rahmouni, C. Determination of the combustion properties of natural gases by pseudo-constituents / C. Rahmouni, M. Tazerout, O. Le Corre // Fuel. – 2003. – Vol. 82, no. 11. – pp. 1399-1409.
179. Беликов, С. Е. Котлы тепловых электростанций и защита атмосферы / С. Е. Беликов, В. Р. Котлер. – М.: Аква-Терм, 2008. – 209 с.

Приложение А. Графическое представление определения кинетических параметров для реакций образования газообразных веществ на основании масс-спектрометрических данных и ТГА при различной крупности биомассы

а) H₂б) CH₄

в) H_2O г) NO

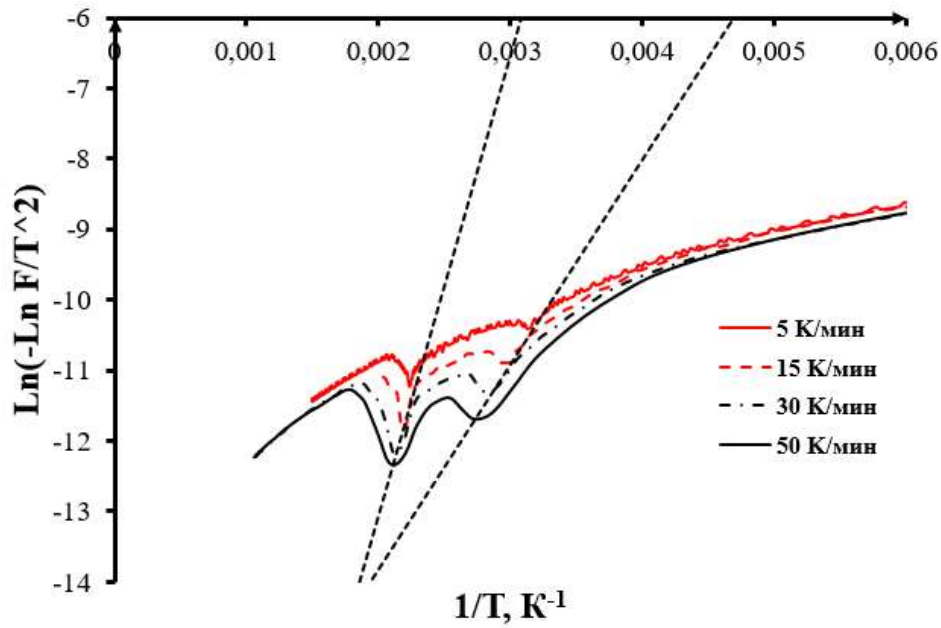
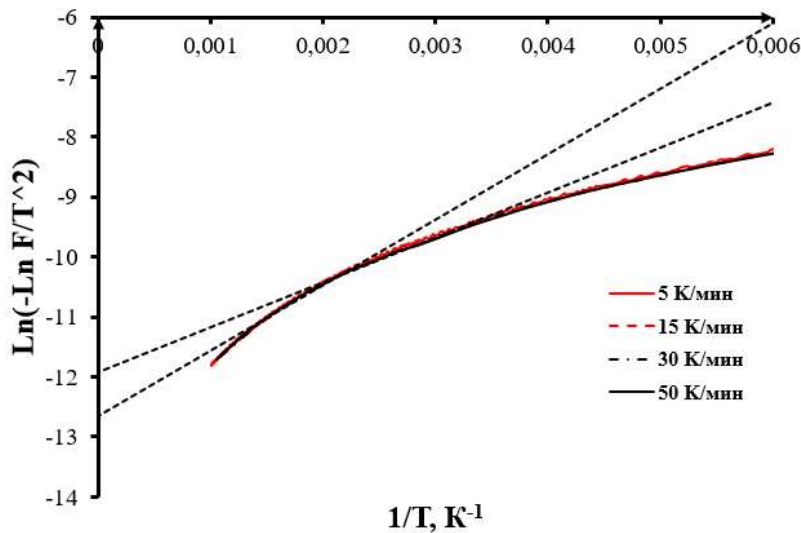
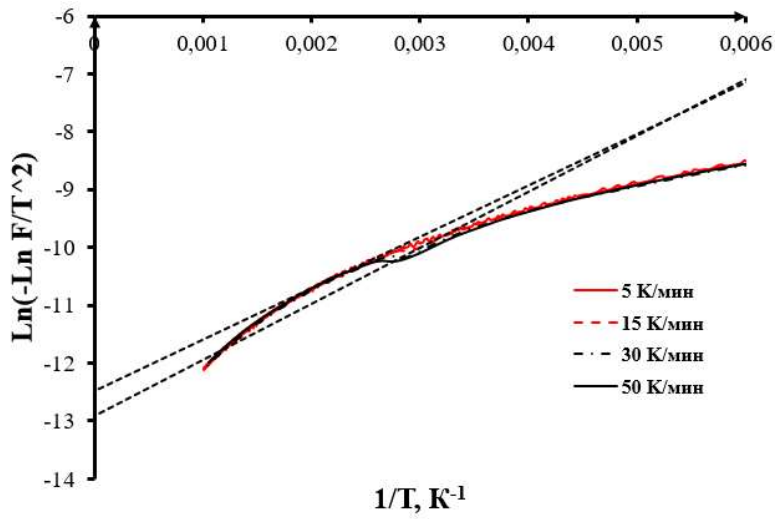
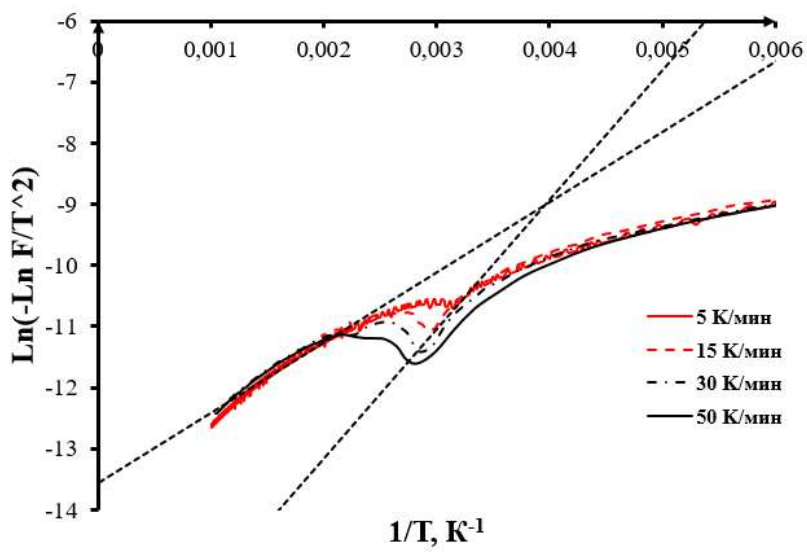
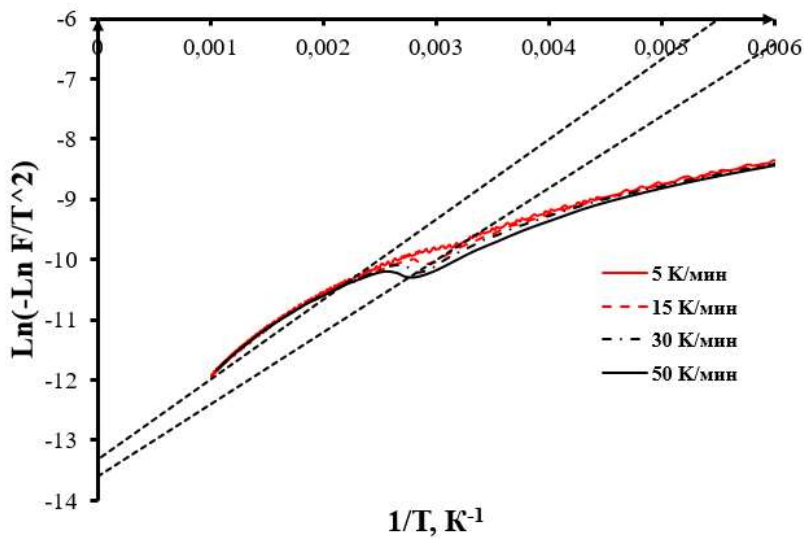
д) CO₂

Рисунок А.1 – Определение кинетических параметров для реакций образования газообразных веществ графическим методом на основании масс-спектрометрических данных и ТГА (крупность исследуемых образцов 0,315 мм). Черной прерывистой линией обозначены вспомогательные прямые

а) H₂

б) CH_4 в) H_2O г) NO

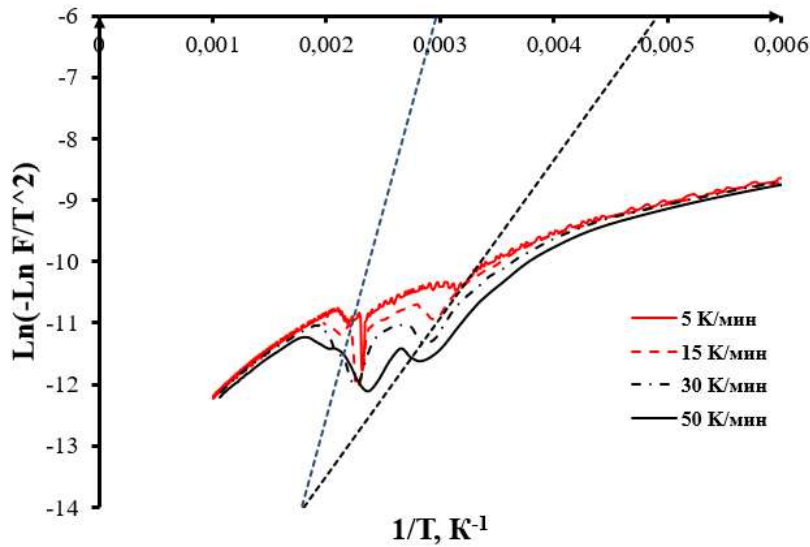
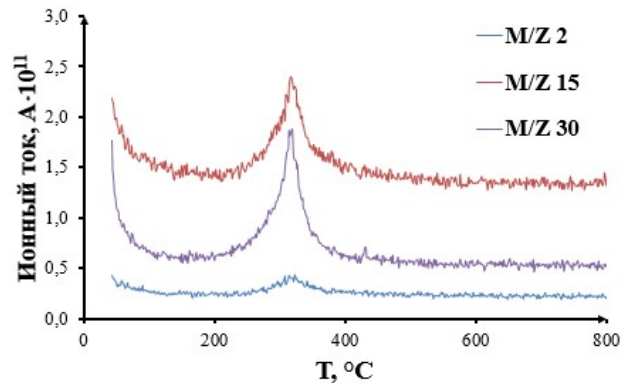
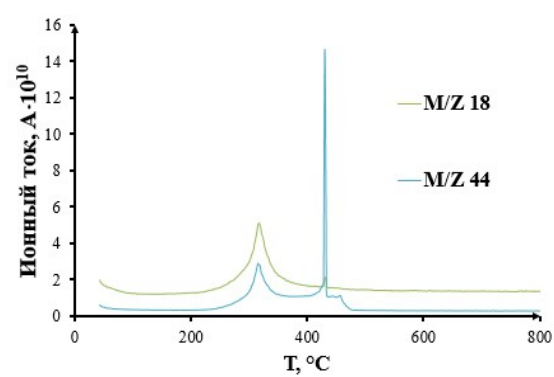
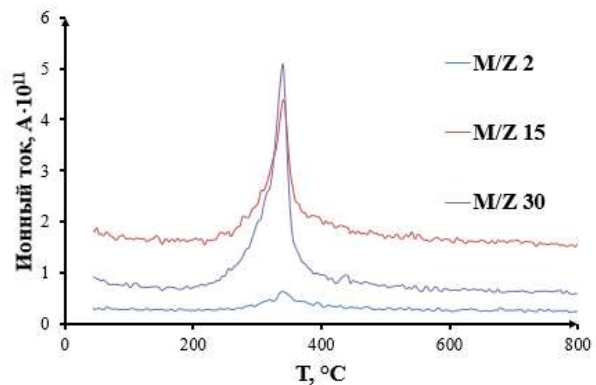
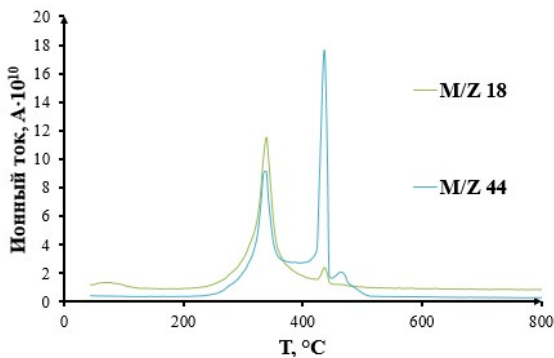


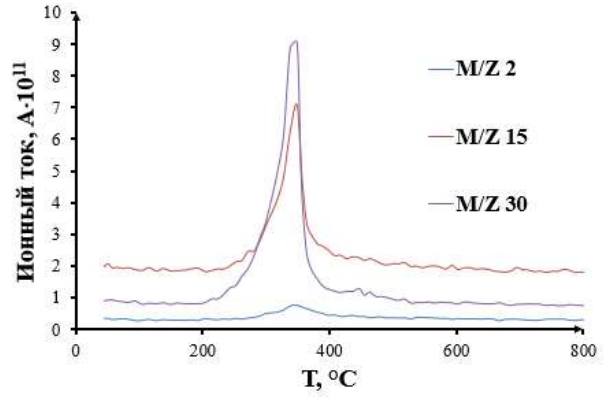
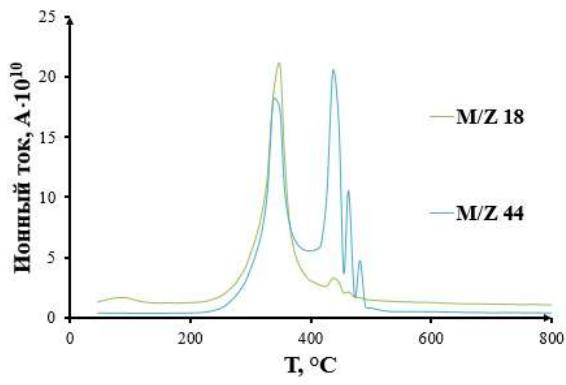
Рисунок А.2 – Определение кинетических параметров для реакций образования газообразных веществ графическим методом на основании масс-спектрометрических данных и ТГА (крупность исследуемых образцов 2 мм). Черной прерывистой линией обозначены вспомогательные прямые.



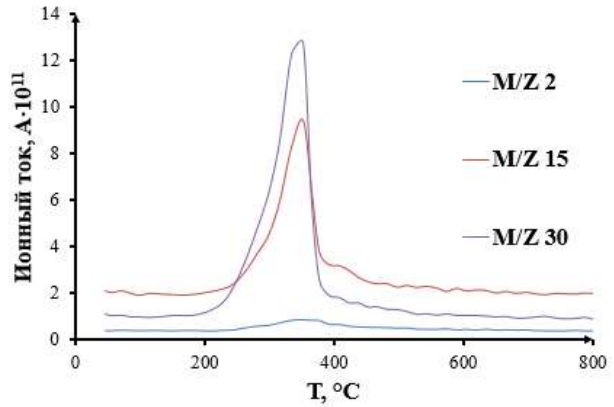
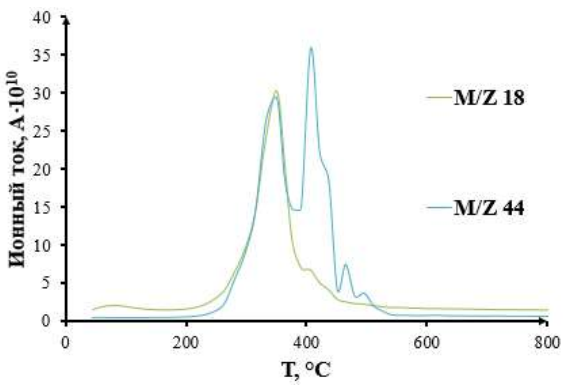
а)



б)

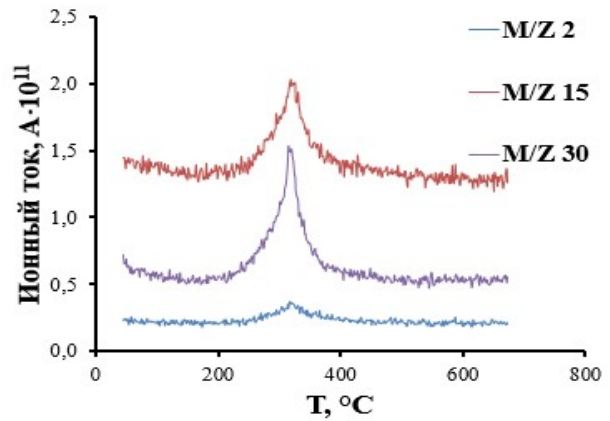
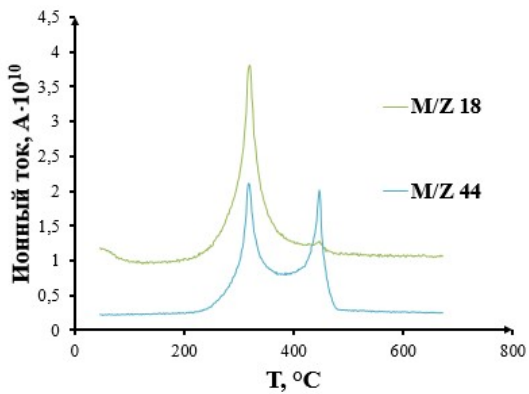


в)



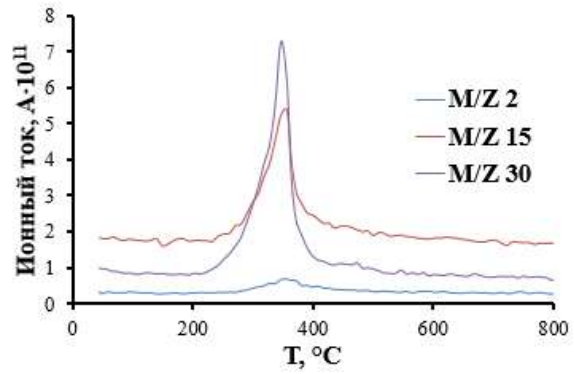
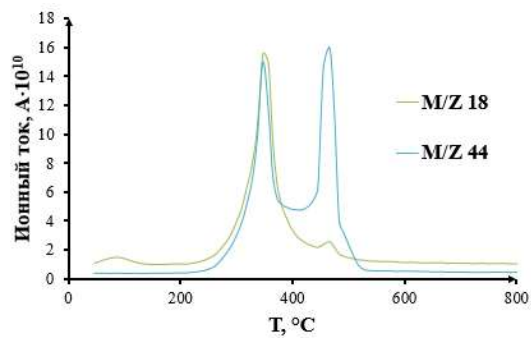
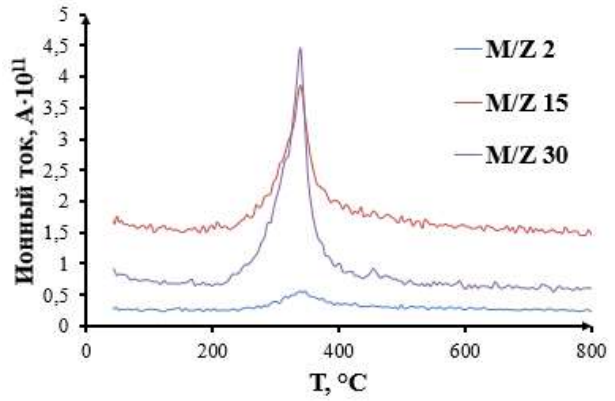
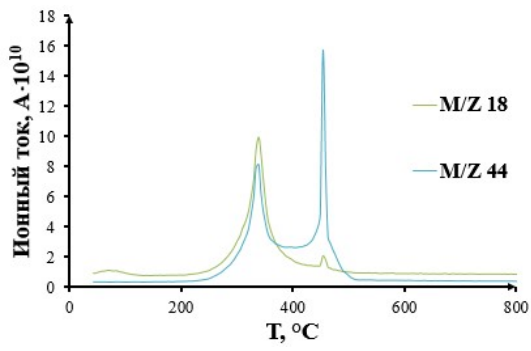
г)

Рисунок А.3 – Данные масс-спектрометрии для образцов крупностью 2 – 3 мм при различных скоростях нагрева: а) 5 К/мин б) 15 К/мин в) 30 К/мин г) 50 К/мин

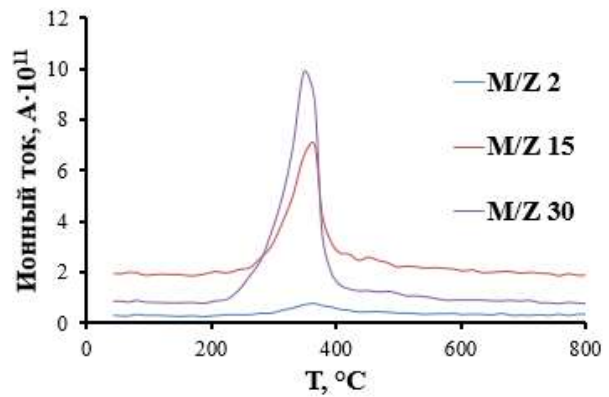
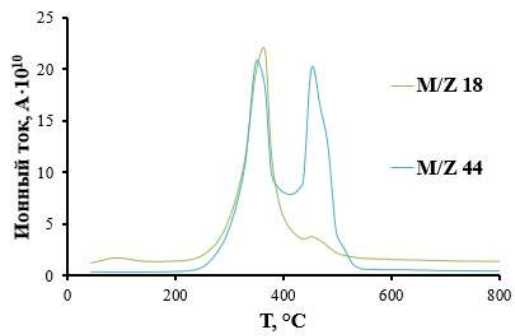


а)

б)



в)



г)

Рисунок А.4 – Данные масс-спектрометрии для образцов крупностью 0,315 мм при различных скоростях нагрева: а) 5 К/мин б) 15 К/мин в) 30 К/мин г) 50 К/мин

Приложение Б. Кинетические коэффициенты, полученные методом Коутса-Редферна

Таблица Б.1 – Кинетические коэффициенты для различных образцов биомассы в двух разных средах, полученные применением метода Коутса-Редферна, реализованного в виде программного алгоритма

№ п/п	Образец	Газовая среда	Стадия конверсии (температурный интервал, °С)	Кинетические коэффициенты	
				E_a , кДж/моль	$A \cdot 10^{-3}$, с ⁻¹
1	Опилки	Углекислота	Первая стадия (257–375)	111,4	11,2
			Вторая стадия (60–190)	47,3	1,2
			Третья стадия (699–900)	120,2	4,8
2	Солома	Углекислота	Первая стадия (238–334)	95,1	9,5
			Вторая стадия (60–185)	46,2	0,042
			Третья стадия (676–902)	114,4	4,3
3	Лузга подсолнечника	Углекислота	Первая стадия (229–340)	96,2	8,9
			Вторая стадия (70–190)	43,4	0,018
			Третья стадия (655–903)	118,2	4,7
4	Лузга подсолнечника 25% Солома 75%	Углекислота	Первая стадия (238–340)	96,0	9,6
			Вторая стадия (70–190)	46,4	0,9
			Третья стадия (676–905)	123,6	5,1

Продолжение таблицы Б.1

№ п/п	Образец	Газовая среда	Стадия конверсии (температурный интервал, °С)	Кинетические коэффициенты	
				E_a , кДж/моль	$A \cdot 10^{-3}$, с ⁻¹
5	Опилки	Азот	Первая стадия (238–383)	90,8	7,9
			Вторая стадия (64–189)	49,4	1,7
			Третья стадия (718–894)	119,0	4,5
6	Солома	Азот	Первая стадия (240–335)	91,4	8,8
			Вторая стадия (45–191)	61,7	4,4
			Третья стадия (647–895)	91,7	2,2
7	Лузга подсолнечника	Азот	Первая стадия (241–343)	98,3	9,3
			Вторая стадия (63–183)	57,8	3,4
			Третья стадия (648–897)	103,4	3,3
8	Лузга подсолнечника 25% Солома 75%	Азот	Первая стадия (243–338)	91,1	8,6
			Вторая стадия (48–193)	61,1	4,1
			Третья стадия (644–898)	94,4	2,4

Приложение В. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ



Рисунок В.1 – Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ

Приложение Г. Акт о внедрении результатов диссертационной работы

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СИСТЕМ ЭНЕРГЕТИКИ
им. Л.А. МЕЛЕНТЬЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИСЭМ СО РАН)



664033, Иркутск-33, ул. Лермонтова, 130
Тел. (395-2) 42-47-00
Факс (395-2) 42-67-96

E-mail: info@isem.irk.ru

от 15.05.2023 № 283/01-200
на № _____ от _____

АКТ

О внедрении результатов диссертационной работы Баденко Владислава Вадимовича «Разработка методов и инструментов для кинетического анализа и математическое моделирование термохимической конверсии биомассы в гибридных энергетических системах»

Настоящий акт составлен в том, что с декабря 2023 г. в ИСЭМ СО РАН были успешно внедрены результаты диссертационной работы Баденко В.В., в части комплекса проблемно-ориентированных программ для мониторинга работы гибридной микроэнергосистемы. Существующая гибридная микроэнергосистема с возобновляемыми источниками энергии (солнечные панели, газогенератор на биомассе, система аккумулирования) обеспечивает электроэнергией подсобное помещение института.

Разработанный комплекс обеспечивает сбор данных с инвертора, анализирует эффективность работы системы с небольшим запаздыванием по времени, формирует отчеты и визуализирует данные. Таким образом, обеспечена стабильность энергоснабжения объекта, повышена эффективность использования возобновляемых источников энергии, снижены эксплуатационные затраты за счет оптимизации работы системы и обеспечена возможность контроля и диагностики (<https://isem.irk.ru/microgrid/>).

Результаты диссертационной работы успешно внедрены в эксплуатацию и подтвердили свою практическую значимость.

ВРИО директора, академик РАН



В.А. Степанов

Главный инженер

О.В. Бондарен

Рисунок Г.1 – Акт о внедрении результатов диссертационной работы