

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПИРОЛИЗА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ «ГЕНЕТИЧЕСКОГО» АЛГОРИТМА

Козначеев И.А., Добрего К.В., Шевель А.А.

Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, Минск

Истощение легкоизвлекаемых запасов традиционных топливно-энергетических ресурсов, таких как нефть и природный газ, приводит к повышению актуальности использования в малой и средней энергетике, а также в химической промышленности возобновляемых и местных видов топлива, таких как торф, биомасса, ТБО и другие. При этом возникает задача численного моделирования энергетических установок, использующих эти виды топлива. В то же время местные виды топлива зачастую оказываются недостаточно исследованными для такого моделирования, в частности, неизвестными оказываются кинетики их пиролиза, газификации, горения.

Можно получить кинетику термического разложения косвенным путём, используя экспериментальные данные о характеристиках энергетических установок и моделирование с решением обратной задачи. Однако такой подход обладает существенным недостатком: необходимо создать энергетическую установку, в которой было бы достаточно просто варьировать параметры, и которую возможно было бы адекватно промоделировать. Применение термогравиметрических методов (контролируемый нагрев образца с непрерывным измерением веса и температуры) позволяет максимально упростить моделируемое устройство и стандартизовать процедуру варьирования параметров, важных для кинетики разложения (размер частиц сырья, скорость нагрева, атмосфера процесса).

Для определения макрокинетических параметров однокомпонентных топлив из дериватограмм существует множество безмодельных изоконверсионных методов [1–4], основанных на применении Аррениусовской кинетики к кривым убыли массы при линейном росте температуры. Результатом применения этих методов является зависимость энергии активации реакции разложения от степени превращения.

Эти методы применимы и для многокомпонентных топлив, если области разложения отдельных компонентов не перекрываются. На (рис. 1) приведен результат применения метода КАС [1, 2] для идеального случая двухкомпонентного разложения по реакциям первого порядка. Для расчёта использовались следующие значения параметров: начальные массы компонентов в составе топлива $m_{10} = 0,6 m_0$, $m_{20} = 0,6 m_0$, энергии активации реакций разложения $E_1 = 87$ кДж/моль, $E_2 = 59$ кДж/моль, предэкспоненциальные множители в реакциях разложения $k_1 = 5 \cdot 10^5$ мин⁻¹, $k_2 = 10$ мин⁻¹. Разложение каждого из компонентов описывалось уравнением вида

$$dm_i/dt = -k_i m_i \exp(-E_i/RT). \quad (1)$$

Постоянная скорость нагрева β в расчётах варьировалась в диапазоне 1,25–20 К/мин. На (рис. 2) показана типичная кривая убыли массы.

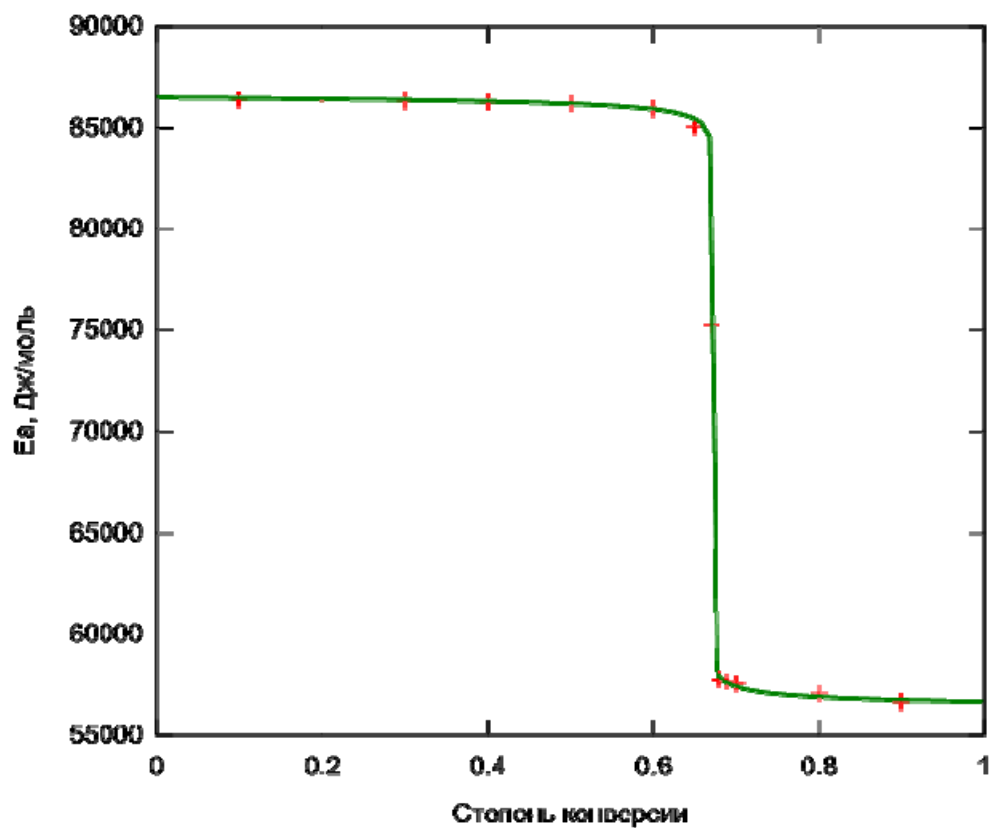


Рис. 1. Зависимость энергии активации от наблюдаемой степени конверсии $\alpha = 1 - (m_1 + m_2)/(m_{10} + m_{20})$ в модельном случае.

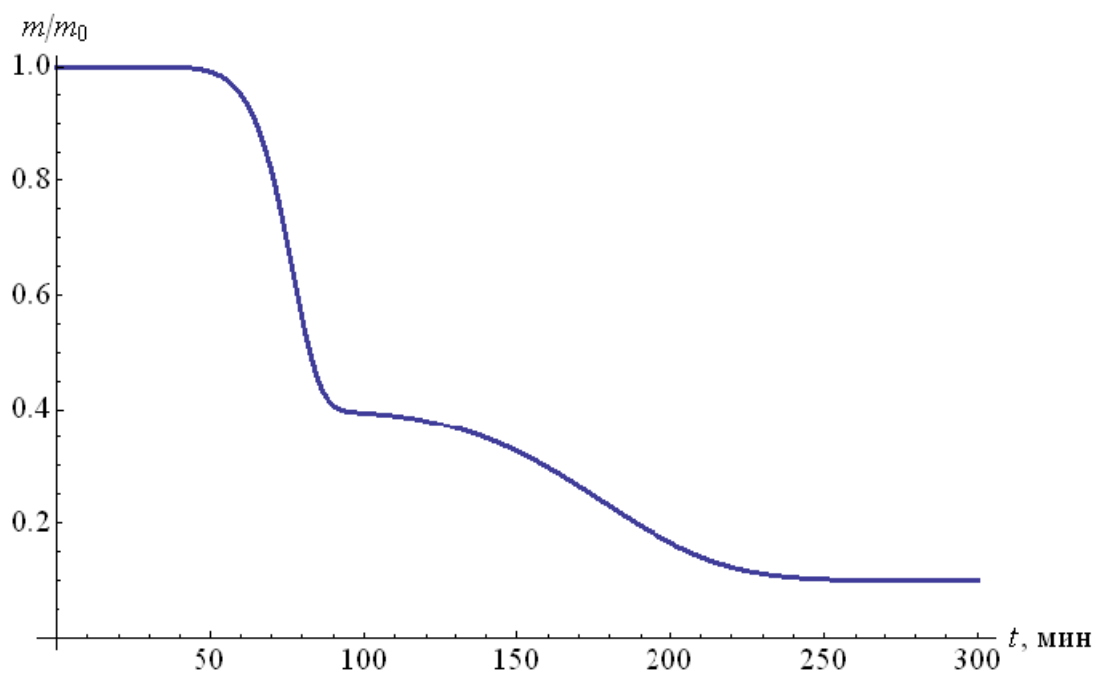


Рис. 2. Зависимость массы образца от времени в модельном случае при скорости нагрева 5 К/мин.

Как видно из (рис. 1), в этом случае энергии активации разделяются достаточно чётко, точно так же как довольно чётко разделяются участки превращений отдельных компонентов на кривой убыли массы на (рис. 2).

Восстановление кинетики для многокомпонентных топлив в случае перекрытия областей разложения возможно осуществлять решением обратной кинетической задачи. Ранее проводились такие расчёты для одиночных дериватограмм, однако использование одиночной дериватограммы для определения кинетических параметров приводит к тому, что кинетика становится применимой только для той же скорости нагрева, которая использовалась при снятии дериватограммы. Дело в том, что есть так называемый кинетический компенсационный эффект [5]: одна и та же кривая ТГА может описываться набором связанных значений энергий активации и предэкспоненциальных множителей. Для восстановления кинетики, пригодной для разных условий, нужно использовать несколько кривых разложения, снятых при различных условиях, в частности, при различных скоростях нагрева.

В данном докладе представляется методика определения макрокинетических параметров пиролиза многокомпонентных топлив по серии дериватограмм методом решения обратной кинетической задачи.

В разработанной методике при восстановлении кинетики из дериватографических данных используется обобщенная кинетика Шестака-Берггрена $SB(l_i, n_i)$ [5] описываемая уравнением вида

$$dm_i/dt = -k_i m_{i0} \exp(-E_i/RT + l_i \ln(m_i/m_{i0}) + n_i \ln(1 - m_i/m_{i0})), \quad (2)$$

частным случаем которой при $l_i = 1$, $n_i = 0$ является кинетика первого порядка (1).

При использовании кинетики Шестака-Берггрена для каждого компонента нужно определить значения пяти параметров: m_{i0} , k_i , E_i , l_i , n_i . Это приводит к тому, что даже при сравнительно небольшом числе компонентов подбор значений кинетических параметров наилучшим возможным образом соответствующих экспериментальным кривым убыли массы становится достаточно сложным. Для обеспечения многопараметрической оптимизации было решено использовать генетический алгоритм, применение которого позволяет определять макрокинетические параметры моделей с десятками и сотнями параметров.

Каждому набору значений параметров присваивается значение целевой функции. На каждом шаге генетического алгоритма из начального множества таких наборов путём скрещивания образуются новые наборы, причём вероятность скрещивания тем больше, чем лучше значения целевой функции для скрещиваемых наборов. Скрещивание осуществляется путём усреднения значений параметров для двух наборов с добавлением небольшого случайного разброса, зависящего от разброса значений параметров в целом по множеству наборов. После этого для новых наборов вычисляются значения целевой функции. Эти наборы добавляются к исходному множеству, и происходит отсев худших наборов. После этого начинается новый шаг генетического алгоритма. За некоторое число поколений, зависящее от конкретной задачи, генетический алгоритм, как правило, фиксируется в определённой точке пространства параметров.

Целевой функцией для подбора кинетических параметров являлась сумма среднего квадрата отклонения расчётной кривой убыли массы от экспериментальной для всего набора кривых, которые имеются для образца данного вида.

Для решения уравнений (2) за основу был взят код, сгенерированный программным пакетом XMDS (eXtensible Multi-Dimensional Simulator) [6]. XMDS генерирует из XML-скрипта готовый к использованию C-код, что снимает необходимость реализации численного метода (в данном случае адаптивного алгоритма Рунге-Кутты 4-го порядка ARK45). Для целей данной работы в сгенерированный C-код были внесены модификации: добавлено чтение из файлов зависимостей массы образца $m(t)$ и его температуры $T(t)$ от времени, кусочно-линейная интерполяция этих зависимостей, расчёт для набора кривых и вывод интегральной величины по комплексу кривых, последовательный расчёт при разных значениях параметров, считываемых из файла строками.

Первая реализация была сделана на локальном компьютере, затем, чтобы ускорить расчёт были использованы вычислительные ресурсы белорусской национальной грид-сети [7]. Для этого программа была адаптирована для многопроцессорных вычислений. Сценарий расчёта на вычислительном кластере показан на (рис. 3).

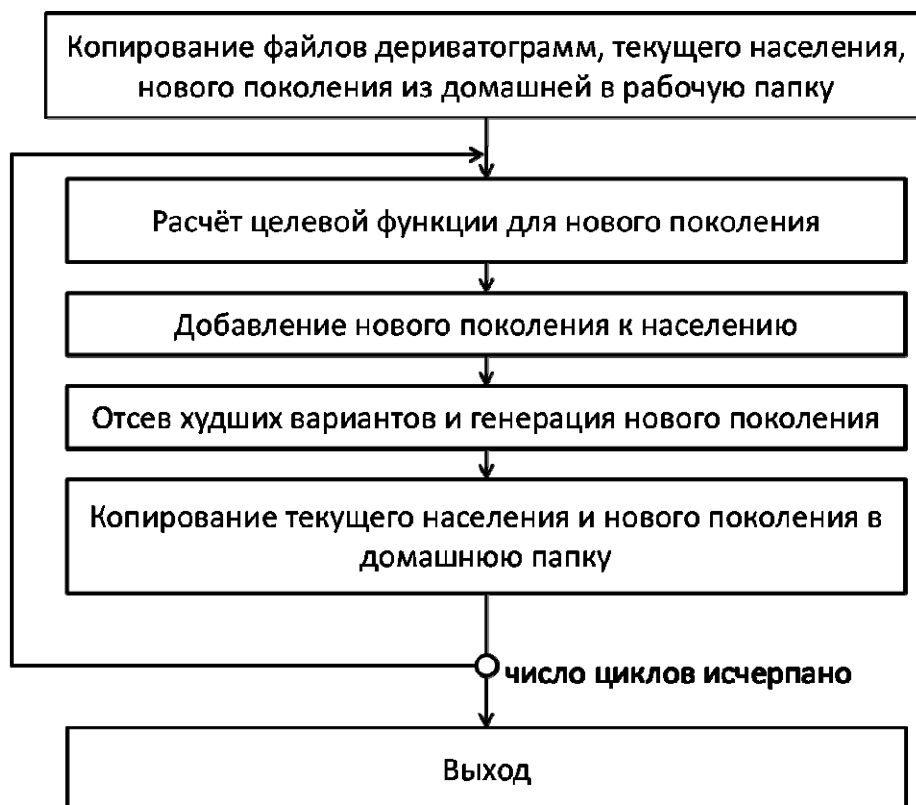


Рис. 3. Сценарий расчёта на вычислительном кластере.

В многопроцессорном режиме протекает только расчёт целевой функции, поскольку именно этот этап занимает основное время работы сценария. Схема взаимодействия процессов во время расчёта целевой функции показана на (рис. 4).

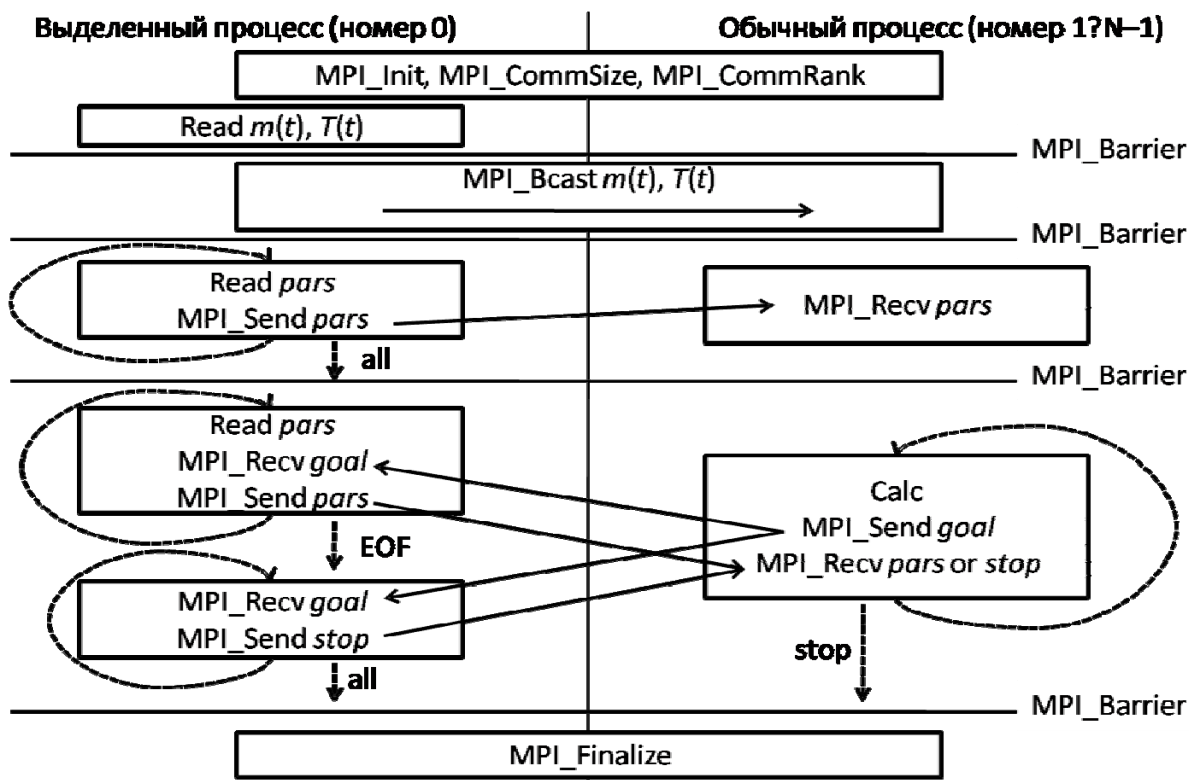


Рис. 4. Схема взаимодействия процессов при расчёте целевой функции. Пересылаемые данные: $m(t), T(t)$ – дериватограммы, $pars$ – набор параметров, $goal$ – целевая функция, $stop$ – сигнал о завершении вычислений. Условия завершения цикла: all – перебраны все процессы, EOF – конец файла с параметрами, stop – получен сигнал $stop$.

На результат оптимизации при использовании генетического алгоритма существенно влияет начальное поколение. Оно должно быть достаточно представительным. Кроме того, важна величина случайного разброса. При слишком малом случайном разбросе есть опасность, что результат зафиксирован не в оптимальной точке. При слишком большом разбросе может происходить рассеивание множества наборов параметров без оптимизации. Для того, чтобы избежать рассеяния с ухудшением набора необходимо, чтобы уровень значения целевой функции, по которому происходит отсечка худших наборов не повышался.

С использованием разработанной методики были определены значения макрокинетических параметров для сухих твёрдых бытовых отходов. По дериватограммам, снятым в квазиизотермическом режиме, можно было судить о наличии в составе отходов четырёх макрокомпонентов. Расчётные и экспериментальные дериватограммы исследуемых отходов для нескольких скоростей нагрева показаны на (рис. 5).

Основным источником погрешности при определении кинетических параметров для данного вида топлива является неоднородный по пробам состав образца (одна кривая снимается при одном составе, другая — при другом). Можно предположить, что при тщательной подготовке образцов и снятии нескольких дериватограмм при каждой скорости нагрева влияние неоднородности состава сгладится.

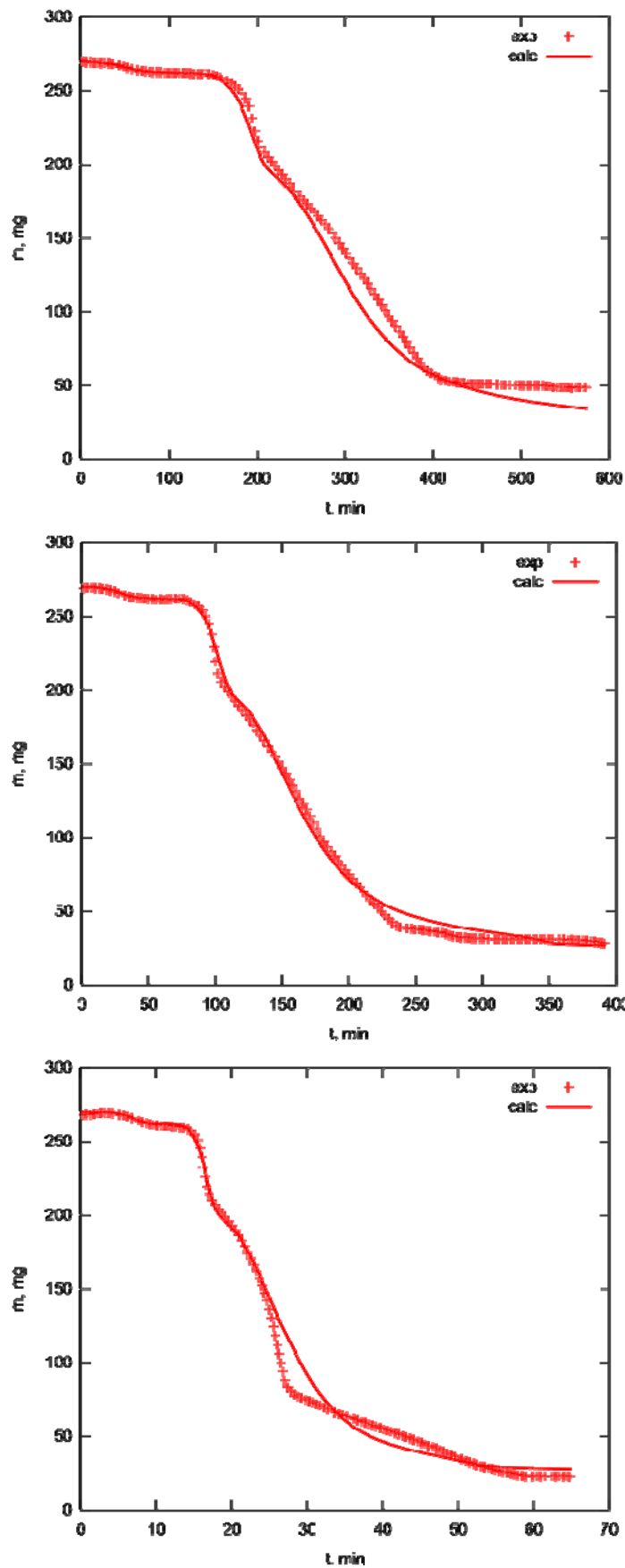


Рис. 5. Экспериментальные и расчётные кривые убыли массы твёрдых бытовых отходов при скоростях нагрева 1,25, 2,5 и 20 К/мин (сверху вниз).

Предполагается, что разработанная методика будет использована для создания базы данных макрокинетических параметров термического разложения местных видов твёрдых топлив, включая смесевые.

Литература

1. Kissinger H. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis // Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1956, Vol. 57, No. 4, pp. 217–221.
2. Akahira T., Sunose T. Joint convention of four electrical institutes // Science Technology, 1971, Vol. 16, pp. 22–31.
3. Flynn J., Wall L. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1966, Vol. 4, No. 5, pp. 323–328.
4. Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data // Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, Vol. 38, pp. 1881–1886.
5. Koga N., Málek J., Šestak J., Tanaka H. Data treatment in non-isothermal kinetics and diagnostic limits of phenomenological models // Netsu Sokutei, 1993, Vol. 20, No. 4, pp. 210–223.
6. XMDS2. <http://www.xmds.org/>
7. Операционный центр национальной грид-сети Республики Беларусь <http://noc.grid.by>