

На правах рукописи



Крапивницкая Татьяна Олеговна

**ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЙ
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ
ПРОЦЕСС ПЕРЕРАБОТКИ ТОРФА
МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

2.6.13. – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа – 2024

Работа выполнена на кафедрах «Нефтехимия и химическая технология» и «Информатика, математика и физика» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор РАН
Песков Николай Юрьевич

Официальные
оппоненты:

Голованчиков Александр Борисович,
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Волгоградский государственный технический
университет» / кафедра «Процессы и аппараты
химических и пищевых производств», профессор

Титов Евгений Юрьевич,
кандидат технических наук,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Нижегородский государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева» / кафедра
«Технология электрохимических производств и химия
органических веществ», доцент

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Защита диссертации состоится «25» сентября 2024 г. в 16:00 часов на
заседании диссертационного совета 24.2.428.02 при ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064,
Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат разослан «____» 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Бадикова Альбина Дарисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В условиях сокращения и усложнения процессов добычи нефти всё больший интерес приобретают поиски альтернативных видов сырья. В связи с этим возникает потребность в новых методах переработки твердых горючих полезных ископаемых (каустобиолитов), а также получении из них низкомолекулярных органических соединений (например, топливного газа), различных видов топлива, сорбентов и других продуктов для высокотехнологичных производств, широко востребованных современной индустрией. Этим обусловлена актуальность исследований в области физико-химической переработки органического сырья и разработки новых технологий и аппаратов для химической промышленности.

Одним из материалов, которые в последнее время привлекают к себе интерес исследователей, является торф. Из общего числа мировых запасов на долю торфа в Российской Федерации приходится примерно треть. Однако в настоящий момент используется не более 5% запасов в качестве топлива. Рациональная переработка торфа может решить ряд экономических, экологических и ресурсосберегающих проблем как на региональном, так и на федеральном уровне.

В современной химической промышленности все более широкие перспективы развития открывает применение мощного электромагнитного излучения различных частотных диапазонов. Одним из новых и быстро развивающихся методов конверсии природного сырья является его переработка в результате управляемого воздействия микроволнового излучения (СВЧ-пиролиз).

В рамках диссертации проведен цикл теоретических и экспериментальных работ, направленных на развитие физико-химических методов СВЧ-воздействия на торф, исследование процессов его глубокой переработки в нефтепоглощающий сорбент и низкомолекулярные продукты и создание на этой основе энергоэффективных экологически чистых технологий и микроволновых комплексов, ориентированных на лабораторные и промышленные применения.

Степень разработанности темы исследования

Широко используемые в настоящее время термические методы создания высоких температур (за счет механизмов теплопроводности, конвекции и др.) в промышленных в пиролизных реакторах по переработке природных ископаемых каустобиолитов (прямое сжигание топлива, электронагрев, нагрев газомазутными горелками) в подавляющем числе реализованных установок (подобные установки здесь и далее называются установками термического пиролиза) являются не оптимальными в технологическом, экологическом и экономическом аспекте, что мотивирует поиск новых инженерных и технических решений. Микроволновая переработка разных видов органических материалов обсуждается в литературе на протяжении нескольких десятилетий,

однако подобные реализованные комплексы с использованием СВЧ-технологий в России в настоящее время отсутствуют. В первую очередь, это связано с необходимостью решения, с одной стороны, задач оптимизации многопараметрического процесса фрагментации органического вещества сложной структуры при СВЧ-воздействии и, с другой, комплекса инженерно-технических проблем, возникающих при разработке сложной сверхразмерной электродинамической системы реактора и ее эксплуатации в условиях использования СВЧ-излучения высокой интенсивности с учетом специфики различных видов органического топлива. В результате, много различных методов и подходов, направленных на развитие технологий обработки каустобиолитов, разрабатывается в настоящее время разными научными группами в лабораторных исследованиях. Однако, особенности предлагаемых до настоящего времени СВЧ-установок не позволяют осуществить их масштабирование до реакторов большой загрузки и высокой мощности, необходимых для промышленного применения.

Исследованием воздействия микроволнового излучения на биоорганические вещества, разработкой пиролитических реакторов и технологий разложения биомассы посвящены работы зарубежных и отечественных ученых: Eleanor R. Binner, Quan Bu, Chongwei Cui, Табакаев Р.Б. и др.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствует формуле специальности 2.6.13.: Методы и способы интенсификации химико-технологических процессов, в том числе с помощью физико-химических воздействий на перерабатываемые материалы. Методы изучения, совершенствования и создания ресурсо- и энергосберегающих процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности. Область исследования: исследование процессов деструкции торфа под воздействием микроволнового излучения в реакторах пиролиза.

Целью работы является разработка методов расчета и конструкции СВЧ-реактора, обеспечивающих эффективную переработку торфа и создающих возможность ее масштабирования для достижения промышленных объемов переработки, выявление особенностей физических и химических процессов при деструкции торфа под воздействием микроволнового излучения и реализация на этой основе энергоэффективного экологически безопасного процесса получения нефтепоглощающего сорбента. Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

- разработка математической модели и проведение расчетов температурных полей и скорости химических превращений с учетом пространственно-временного распределения энергии электромагнитного поля в реакторе;
- анализ физико-химических процессов и определение химических (термических, массообменных) и физических (электродинамических,

термодинамических) условий, необходимых для эффективной переработки торфа в процессе микроволнового пиролиза с учетом его специфических свойств;

– установление особенностей деструкции торфа под воздействием СВЧ-излучения, а именно, состава компонентов жидкой и газообразной фракций, твердого остатка, пригодного для изготовления нефтепоглощающего сорбента;

– создание опытных лабораторных СВЧ-установок и оптимизация их конструкции для эффективной конверсии торфа в продукты переработки;

– исследование возможности масштабирования разработанных СВЧ-реакторов и оценка параметров для создания промышленного прототипа.

Научная новизна

На основе уравнений Максвелла, уравнения теплопроводности и уравнения Аррениуса разработана оригинальная самосогласованная пространственно-временная модель, позволяющая описать динамику процесса переработки торфа, а именно: распределение высокочастотного поля в объеме реактора, диэлектрические параметры обрабатываемого материала с учетом меняющихся во времени свойств и расход вещества во время реакции.

На основе теоретического анализа и результатов численного моделирования разработаны и реализованы новые конструкции реакторов с большим объемом загрузки материала для эффективной переработки ископаемых каустобиолитов (в частности, торфа) под воздействием СВЧ-излучения с получением газовой, жидкой фракций и углеродистого остатка. Продемонстрированы преимущества микроволновой технологии по качеству переработки материала и энергоэффективности процесса.

На основе детального анализа структуры и морфологии твердофазного продукта микроволнового пиролиза торфа, впервые продемонстрированы существенные различия в составе газообразной и жидкой фракций, полученных при термическом и СВЧ-воздействии. Показано, что при СВЧ-обработке углеродистый остаток обладает более развитой поверхностью, сорбционной ёмкостью и высокой пористостью.

Теоретическая значимость

Полученные в работе результаты теоретического анализа и численного моделирования представляют интерес для развития исследований в области физико-химической переработки природных органических материалов. Разработанная модель позволяет выполнить детальное исследование динамики процесса пиролиза каустобиолитов под действием СВЧ-излучения. Моделирование позволило сформулировать оптимальные физико-химические условия для эффективного протекания реакций пиролиза, развить инженерно-технологические подходы в создании микроволновых установок для переработки органических материалов различных типов. Результаты, полученные с использованием созданных теоретических моделей хорошо

согласуются с экспериментальными данными проведенных соискателем исследований.

Практическая значимость

Разработаны, реализованы и протестированы в ходе проведенных экспериментов оригинальные конструкции лабораторных СВЧ-реакторов для эффективной переработки ископаемых каустобиолитов (в частности, торфа) в процессе пиролиза. Получен патент на изобретение № 2020121462 (РФ) МПК Н05B6/64 «Комплекс для микроволнового пиролиза органических материалов».

Предложена методика масштабирования разработанных микроволновых комплексов до промышленного объема переработки при пропорциональном увеличении мощности и/или числа источников СВЧ-излучения, обеспечивающих однородное распределение энергии электромагнитного поля, достаточное для реализации химических превращений.

Разработан прототип промышленного микроволнового комплекса для переработки торфа в эффективный экологически чистый нефтепоглощающий сорбент с объемом производства ~ 500 кг/сутки. Получен патент на изобретение № 2023126269 (РФ) МПК Н05B6/64 «Универсальный микроволновый комплекс для переработки каустобиолитов».

Результаты работы могут быть положены в основу новой высокоеффективной экологически чистой СВЧ-технологии переработки торфа для получения нефтепоглощающих углеродных сорбентов.

Методология и методы исследования

При выполнении работы использовался междисциплинарный подход к решению поставленных задач, который основана сочетании методов современного физического анализа, включая численное трехмерное моделирование термодинамических и электродинамических процессов, сопровождающих деструкцию органического сырья, и химических исследований с использованием как аналитических подходов, так и современных экспериментальных методов: сканирующей электронной микроскопии, элементного анализа, хромато-масс-спектрометрии, ртутной порометрии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Теоретическое и экспериментальное определение оптимальных значений температуры, давления, удельной мощности излучения, скорости нагрева для переработки торфа в процессе СВЧ-пиролиза.

2. Особенности переработки торфа под воздействием микроволнового излучения по сравнению с термическим воздействием: более высокая энергоэффективность и качество переработки.

3. Компонентный состав жидкой, газообразной фракций и твердого остатка в процессе микроволновой переработки торфа. Возможность заметного (более 2.3 раза) увеличения энергоэффективности СВЧ-переработки за счет рекуперации энергии при сжигании газообразных продуктов реакции.

4. Структура и морфология поверхности твердофазного продукта СВЧ-пиролиза торфа. Технологические свойства углеродистого остатка (развитая поверхность, высокая пористость и сорбционная ёмкость), которые позволяют использовать его в качестве эффективного нефтепоглощающего сорбента.

5. Конструкции реакторов микроволнового пиролиза торфа с разным объемом загрузки и мощностью СВЧ-излучения для лабораторных исследований. Технические решения, обеспечивающие возможность масштабирования разработанных реакторов (при сохранении в них удельной СВЧ-мощности) с перспективой создания промышленных микроволновых установок по переработке торфа и другого органического сырья.

6. Разработанный процесс микроволновой переработки торфа, ориентированный на создание энергоэффективной экологически чистой технологии получения нефтепоглощающего сорбента с высоким дополнительным выходом генераторного газа и жидких органических соединений.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием известных физических и химических закономерностей, современных физико-химических методов исследований, применением апробированных программных продуктов, выполненной серией экспериментов с высокой воспроизводимостью результатов и хорошим совпадением расчетных и экспериментальных данных. Научная обоснованность результатов, изложенных в диссертации, обеспечивается соотнесением полученных экспериментальных результатов с данными, опубликованными в открытой печати, а также разносторонностью и обширностью проведенных исследований.

Результаты исследований опубликованы в рецензируемых российских и иностранных изданиях, и были доложены автором с соавторами и обсуждены на международных и всероссийских конференциях: International Conference “Microwave and Telecommunication Technology” (CriMiCo, Севастополь 2016, 2017, 2018, 2021), International Workshop “Strong Microwaves and Terahertz Waves: Sources and Applications” (Н. Новгород 2017), International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz, Япония/Нагоя 2018, Франция/Париж 2019 и Китай/Чэнду 2021), Всероссийской научно-технической конференции «Электроника и микроэлектроника СВЧ» (Санкт-Петербург 2017, 2018, 2022, 2023), XII International Conference on Chemistry for Young Scientists (Санкт-Петербург 2021), Международных молодежных научных форумах «Ломоносов-2018» и «Ломоносов-2021» (Москва 2018 и 2021), , XII Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2022), XXV Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Н. Новгород 2022), Нижегородских сессиях молодых ученых (Н. Новгород 2017, 2018, 2020), Школе молодых учёных «Актуальные проблемы мощной вакуумной электроники СВЧ: источники и приложения» (Н. Новгород

2020 и 2023). Доклады на конференциях Ломоносов-2018 и CriMiCo-2021 отмечены дипломами за лучшую научную работу молодых ученых.

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете, экспериментальные исследования проведены в Институте прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук (ИПФ РАН) при частичной финансовой поддержке грантов по тематике исследований, выполненных под руководством диссертанта: гранта Нижегородской области в сфере науки, технологий и техники «Разработка эффективной технологии переработки торфа методом СВЧ - пиролиза» и гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «Разработка эффективной экологичной технологии производства высокоактивного сорбента методом СВЧ - пиролиза торфа». При выполнении работы использовалось оборудование ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (Нижегородский государственный университет).

Публикации

По результатам проведенных исследований опубликовано 33 работы по теме диссертации, в том числе 9 статей в рецензируемых научных журналах по специальности, определенных Высшей аттестационной комиссией и индексируемых базами данных Web of Science / Scopus, все в соавторстве, 2 патента на изобретение, 4 статьи в прочих изданиях (индексируемых базой данных РИНЦ) и 18 работ опубликованы в материалах различных научных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, 3 приложений, заключения, списка трудов по материалам диссертации и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 143 страницы, включая 46 рисунков, 12 таблиц, 7 формул и список литературы из 143 источников. Список публикаций автора по теме диссертации содержит 33 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели диссертационной работы, отмечена научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, научная обоснованность и достоверность результатов.

Диссертация посвящена развитию метода переработки торфа в эффективный экологически чистый нефтепоглощающий сорбент в процессе СВЧ-пиролиза, определению специфических особенностей и оптимальных физико-химических условий протекания данной реакции и разработке микроволновых комплексов для ее реализации. В качестве объекта исследования выбран верховой сфагновый торф Греко-Ушаковского месторождения низкой степени разложения. Данный торф имеет влажность не более 65%, содержание

органического вещества не менее 90%, зольность не более 10%, кислотность не менее 2.5%.

Первая глава посвящена систематизации сведений о формировании, строении и свойствах ископаемого торфа, а также аналитический обзор современных технологий по его переработке. Обсуждаются возможные применения торфа и продуктов его физико-химической переработки в промышленности.

Основными группами органических соединений, содержащихся в торфе, являются водорастворимые и легкогидролизуемые соединения, битумы, гуминовые вещества (гуминовые и фульвовые кислоты), гиматомелановые кислоты, целлюлоза, негидролизуемый остаток. Содержание этих веществ варьируется в широких пределах в зависимости от месторождения торфа.

Вторая глава содержит результаты моделирования СВЧ-пиролиза торфа в различных конфигурациях реакторов, сконструированных для реализации данного процесса в зависимости от поставленных задач исследования.

Широко используемый в настоящее время термический метод переработки торфа – высокотемпературный пиролиз, который осуществляется в тепловых установках (печах) на основе теплоэлектронагревателей (ТЭНов) или газовых горелок. Эти установки имеют ряд принципиальных недостатков: большая инерционность, низкая энергоэффективность, высокая неравномерность нагрева и т.д. В настоящей работе разработан новый метод фрагментации торфа, индуцированный СВЧ-излучением. Проведено детальное сравнение микроволнового и термического пиролиза, показаны преимущества СВЧ-пиролиза, такие как объемный характер нагрева, минимизирующий градиент температуры и однородность химических реакций в образце, увеличение скорости реакции и снижение энергопотребления.

Численное моделирование тепловых и электродинамических процессов при СВЧ-пиролизе торфа проводилось для установок с различным объемом загрузки и уровнем мощности (конструкции которых подробно описаны в главе 3). Для анализа физико-химических процессов, происходящих при СВЧ- пиролизе, построена оригинальная самосогласованная пространственно-временная модель с использованием трехмерных уравнений Максвелла и уравнения теплопроводности, учитывающих диэлектрические и термодинамические свойства органического материала, а также уравнения Аррениуса для описания его термической деструкции. На основе развитой модели создан оригинальный компьютерный код, с использованием которого исследована динамика протекания реакции СВЧ–пиролиза, включая пространственное распределение СВЧ- поля, температуры и плотности торфа в реакторе в различные моменты времени. Детальные исследования пространственно-временного распределения электромагнитного поля в сверхразмерных реакторах с учетом электродинамических и термодинамических свойств среды (торфа) выполнены с использованием коммерческого кода CST Studio Suite.

Результаты трехмерного моделирования динамики СВЧ-пиролиза в лабораторном реакторе на основе коаксиального резонатора с использованием развитой пространственно-временной модели представлены на Рисунке 1. Продемонстрировано хорошее совпадение результатов проведенных экспериментов (подробно описанных в главе 3) и моделирования как с точки зрения интегральных физических параметров (температура, скорость нагрева), так и локальных характеристик, определяющих динамику температурного поля и плотности торфа.

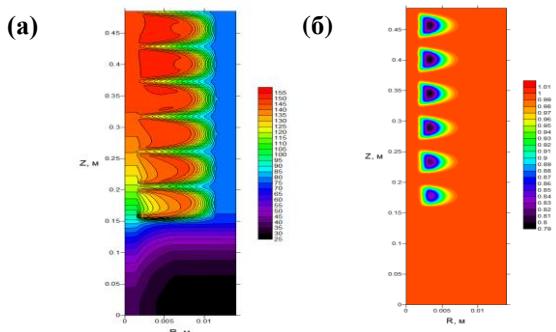


Рисунок 1 – Расчетные распределения температуры $T(r, z)$ (а) и плотности торфа $\beta(r, z)$ (б) в лабораторном коаксиальном СВЧ-реакторе пиролиза в момент времени $t = 10$ мин.

Результаты моделирования процессов распространения тепла при термическом и микроволновом пиролизе в лабораторном реакторе на основе реакционной колбы Вюрца представлены на Рисунке 2.

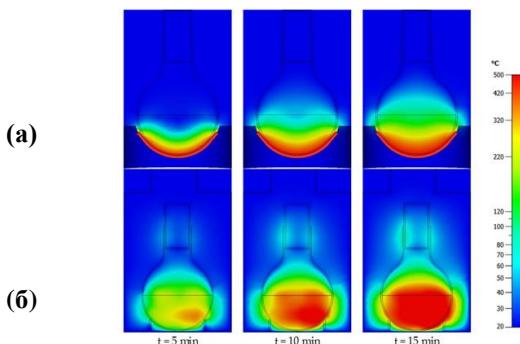


Рисунок 2 - Результаты трехмерного моделирования процессов распространения тепла при термическом (а) и микроволновом (б) пиролизе в лабораторном реакторе на основе колбы Вюрца: показано мгновенное распределение температуры в поперечном сечении

реактора в различные моменты времени (используемая логарифмическая шкала температур показана справа)

Моделирование показывает, что в случае термического нагрева основным механизмом передачи тепла является теплопроводность, что приводит к высокой неоднородности распределения температуры по поперечному сечению реактора и, в итоге, существенному различию условий протекания реакции пиролиза в зонах реактора, находящихся на разном удалении от теплового источника.

Принципиально отличную динамику иллюстрирует СВЧ-нагрев материала: объемный характер СВЧ-поглощения обуславливает практически равномерный нагрев, который не нарушается с течением времени и обеспечивает идентичность протекания реакции пиролиза во всем объеме реактора.

Третья глава посвящена экспериментальным исследованиям по микроволновой переработке торфа. Для проведения этих экспериментов разработана серия оригинальных экспериментальных установок, созданы их лабораторные макеты. Обоснованы цели и задачи экспериментов, методы анализа полученных результатов. Выполнены сравнительные эксперименты по термическому и СВЧ - пиролизу торфа, получены и проанализированы образцы газовой, жидкой и твердой фракций.

Для проведения сравнительных экспериментов разработана лабораторная установка термического пиролиза торфа, в которой в качестве реакционного сосуда использовалась кварцевая колба Вюрца (объем ~500 мл), а в качестве нагревательного элемента – ТЭН. Технологическая блок-схема установки представлена на Рисунке 3.

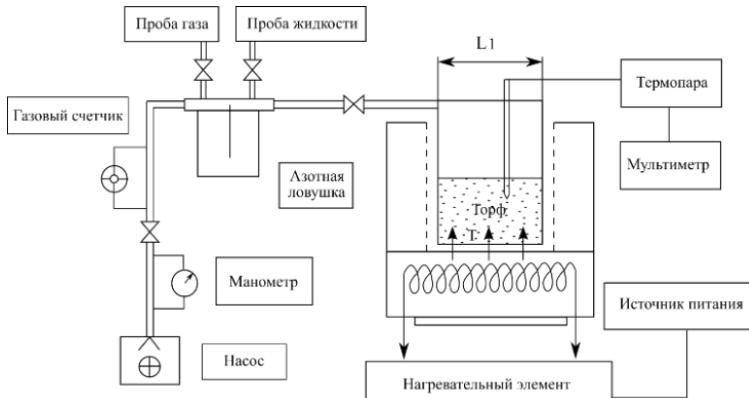


Рисунок 3 -Технологическая блок-схема установки термического пиролиза с использованием электронагревательного элемента (ТЭНа)

Объем загрузки торфа составлял 0.1–0.3 кг, температура в процессе реакции измерялась погруженной в торф термопарой и поддерживалась в интервале 250–

270 °C. Время эксперимента составляло 40 минут. Продукты пиролиза откачивались вакуумным насосом через азотную ловушку, из которой далее отбирались образцы газовой фракции. Образцы жидкой (маслянистой) и твердой фракции собирались в пробоотборники по окончании термического воздействия.

Для проведения корректного сравнения процессов термической и СВЧ-деструкции торфа была разработана лабораторная установка СВЧ-пиролиза, конструкция которой максимально приближена к установке термического пиролиза (Рисунок 4). Эксперименты проводились при аналогичных параметрах (температуре, давлении) и равном объеме загрузки топлива.

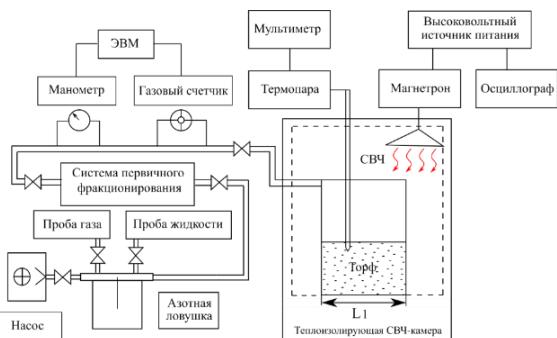


Рисунок 4 - Технологическая блок-схема лабораторного СВЧ-реактора для пиролиза торфа на основе кварцевой колбы Вюрца и промышленного магнетрона

Разница в механизмах нагрева в различных типах установок, продемонстрированная в рамках моделирования, была подтверждена в ходе экспериментов результатами измерений с использованием тепловизионной камеры (Рисунок 2 и 5).

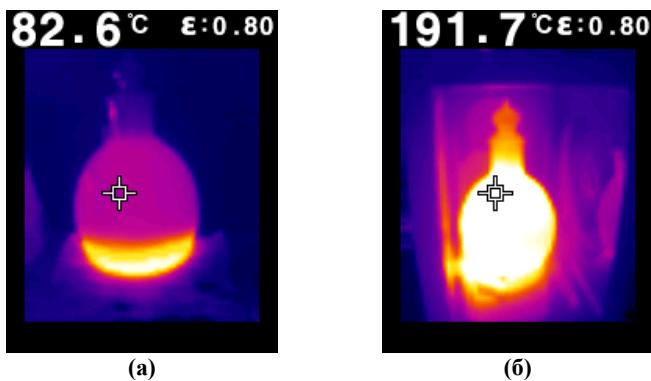


Рисунок 5 - Тепловые карты при термическом (а) и микроволновом (б) нагреве

Для конверсии малых объемов торфа (~ 0.1 кг) был разработан лабораторный реактор СВЧ-пиролиза на основе металлического коаксиального резонатора. Данный реактор предназначен для выявления особенностей пиролиза торфа, инициированного воздействием СВЧ-излучения, определения оптимальных условий протекания данных реакций и других лабораторных исследований. Конструкция и геометрия рабочего объема реактора были оптимизированы в рамках предварительного трехмерного моделирования (описанного в главе 2). В качестве источника СВЧ-излучения использовался промышленный магнетрон с частотой 2.45 ГГц. Передача излучения от магнетрона в реактор осуществлялась с помощью гибкого коаксиального кабеля, уровень СВЧ-мощности на входе реактора составлял около 0.1 кВт. Измерение температуры проводилось на внешней границе торфа (внешней стенке резонатора) с помощью термопары. Продукты пиролиза выводились с противоположной относительно СВЧ-ввода стороны резонатора через откачной порт. Жидкая фракция оседала в системах первичного и вторичного фракционирования, а пиролизный газ осаждался в криогенной ловушке. Для контроля процесса откачки газа использовались манометр и газовый счетчик.

Серия экспериментов, проведенных на разработанных лабораторных установках, позволила выявить специфические особенности реакции СВЧ-пиролиза, а также определить оптимальные физические параметры для эффективной реализации этого процесса. На основании полученных данных была разработана установка, в которой в качестве СВЧ-реактора используется сверхразмерный микроволновый резонатор. Конструкция данного СВЧ-комплекса представлена на Рисунке 6.



Рисунок 6 - Фотография экспериментального СВЧ - реактора: 1 – промышленный 2.45 ГГц / 1 кВт магнетрон; 2 – система сетевого питания; 3 – система воздушного охлаждения магнетрона; 4 – согласующие волноводные элементы; 5 – барьерное окно; 6 – волновод связи; 7 – рабочая камера реактора; 8 – система водяного охлаждения реактора; 9 – термопара; 10 – манометр; 11 – теплообменник для охлаждения газов, выходящих из реактора

Геометрия данного реактора были также оптимизированы на основе проведенного трехмерного моделирования. В качестве источника СВЧ-излучения использовался промышленный 2.45 ГГц / 1 кВт магнетрон со специализированным высоковольтным источником питания, транспортировка излучения в рабочий объем реактора осуществлялась разработанной волноводной линией передачи. В ходе исследований был проведен анализ основных функциональных компонентов комплекса и оптимизация их параметров для обеспечения эффективной длительной безаварийной работы. Важно подчеркнуть, что предлагаемая конструкция СВЧ-реактора позволяет осуществить масштабирование (при сохранении в них удельной СВЧ-мощности) и, таким образом, может рассматриваться в качестве прототипа для создания промышленной СВЧ-установки по переработке широкого класса органического сырья.

Сравнительный материальный баланс по результатам экспериментов с использованием термического и СВЧ-нагрева представлен в Таблице 1.

Проведенные эксперименты показывают, что разработанные СВЧ-реакторы являются более эффективными (по сравнению с термическим реактором) и позволяют снизить энергозатраты на переработку торфа до 1.6-1.8 раза, а также увеличить относительную скорость конверсии торфа в углеродистый остаток более 2.5 раз для лабораторного и около 3 раз для экспериментального СВЧ-реактора. При этом сверхразмерный экспериментальный СВЧ-реактор способен обеспечить переработку существенно большей (до 3 кг) массы органического материала.

Таблица 1 - Сравнительный материальный баланс

Параметры процесса	Термический	Лабораторный СВЧ-реактор	Экспериментальный СВЧ-реактор
Масса образца торфа, кг	0.15	0.21	0.3
Мощность источника, кВт	0.5	0.7	1
Удельная мощность нагрева, Вт/г	3.3	3.3	3.3
Общее время эксперимента, мин	40	22	25
Время поддержания стабильной температуры, мин	20	20	20
Выход газа, % масс	17	20	17
Выход жидкой фазы, % масс	5	11	24
Выход твердого остатка, % масс	78	69	59
Аналитическая влажность твердого остатка, % масс	14.2	10.2	11.3
Относительная скорость конверсии, % масс/мин	0.55	1.4	1.6
Энергозатраты на процесс, МДж/кг	8.2	4.4	4.6
Производительность установки, кг/сутки	1.4	3.1	3.5
Энергозатраты в пересчете на получение 1 кг сорбента, кВт·ч	2.2	1.2	1.4

Высокий выход горючих газов в ходе реакции СВЧ-пиролиза позволяет осуществить дальнейшее повышение эффективности разработанных комплексов. Для расчета энергоэффективности процесса введен коэффициент рекуперации энергии за счет сжигания горючей газовой фракции, полученной при переработке торфа. Проведенный анализ показывает, что при переработке образца торфа заданной массы количество рекуперированной энергии при СВЧ-переработке до 1.2 раза больше, чем при термическом воздействии (см. Таблицу 2), что позволяет увеличить энергоэффективность переработки более, чем в 2.3 раза по сравнению с термическом реакторе при нагреве ТЭНом. Это свидетельствует о высокой перспективности предлагаемого подхода.

Таблица 2 - Энергозатраты на пиролиз с использованием электронагревательного элемента в сравнении с СВЧ-воздействием

Тип обработки	$E_{\text{потр}}(\text{МДж}/\text{кг})$	$K_{\text{рекуп}}$	$E_{\text{рек}}(\text{МДж}/\text{кг})$	$\Delta E = E_{\text{потр}} - E_{\text{рекуп}}$
СВЧ-облучение	4.6	0.4	1.8	2.8
Термический нагрев	8.2	0.2	1.6	6.6

Четвертая глава содержит обсуждение результатов, полученных в экспериментах по СВЧ-пиролизу торфа на основе разработанных установок. Проведено сравнение состава продуктов газовой фракции, полученных на установке с электронагревательным элементом и в сверхразмерном СВЧ-реакторе. Приведены хроматограммы газовой фракции, полученной при нагреве торфа с помощью электронагревательного элемента и при СВЧ-нагреве, определен состав выделившихся газов. Определены классы соединений, идентифицированные в образце газовой фракции, которая получена при использовании источников тепла различных типов. Оценена тепловая и энергетическая эффективность предлагаемого метода СВЧ-пиролиза торфа.

По данным хромато-масс-спектрометрического анализа можно отметить, что при СВЧ - пиролизе в газовой фазе более характерны кислородсодержащие производные, включая гетероциклы (фуран, фурфурол), и значительно меньше непредельных соединений, чем в случае термического аналога, содержание предельных углеводородов сопоставимо. При термическом пиролизе наибольший выход газообразных веществ наблюдается для непредельных соединений и алканов.

Сравнительный анализ проб жидкой фракции показал, что при нагреве с помощью электронагревательного элемента и при СВЧ-облучении основной компонент пиролизата - вода. В жидкой фракции при СВЧ-пиролизе отсутствуют неорганические газы, но наблюдаются следовые количества кислородсодержащих соединений. В то же время, при термическом нагреве имеют место следы неорганических газов, количественное содержание кислородсодержащих соединений, среди которых достаточно много карбоксильных соединений.

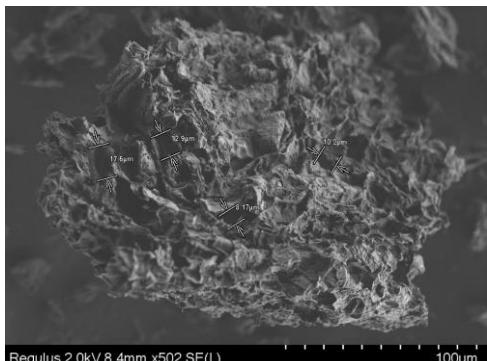
На основании полученных данных в результате хромато-масс-спектрометрического анализа были предложены вероятностные схемы температурной деструкции высокомолекулярных компонентов торфа.

Элементный анализ твердофазного углеродистого остатка в сравнении с торфом приведен в Таблице 3.

Таблица 3 - Сравнительный элементный анализ твердой фазы

Анализируемый объект	Массовая доля, % масс				
	кислород	азот	углерод	водород	серу
Исходный торф	26–30	2–3	60–62	7–8	< 0.3
Твердая фаза в результате СВЧ - пиролиза	6–10	2–3	83–85	4–5	< 0.3
Твердая фаза в результате термического пиролиза	26–30	1–2	64–65	4–6	< 0.3

Рисунок 7 - Морфология поверхности углеродистого остатка после СВЧ-переработки (фотография СЭМ, разрешение 100 мкм). Показаны поры с размером от 8.17 до 17.6 мкм



Морфологию поверхности исходного торфа и образца углеродистого остатка после СВЧ-переработки определили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Согласно данным измерениям (см. Рисунок 7) размер пор исходного образца торфа до облучения колеблется в пределах от 3.5 до 5.5 мкм, в образцах после СВЧ - обработки от 8.2 до 17.7 мкм. В то же время, порометрия показывает, что в образцах также присутствуют поры большего размера (до 100–200 мкм).

Согласно результатам проведенной порометрии частицы продукта СВЧ-пиролиза имеют высокую пористость (~ 45%) в сравнении с исходным образцом торфа (~ 35%) и более развитую поверхность. Углеродистый остаток в основном состоит из агломератов гранул и слоистых структур. Высокая однородность нагреваемого вещества в объеме реактора в результате микроволнового нагрева приводит к формированию внутренней пористой структуры углеродистого остатка с узким интервалом распределения диаметра. Сравнительная характеристика пористой структуры торфа (кривые синего цвета) и углеродного остатка, полученного при СВЧ-пиролизе торфа (кривые красного цвета), представлена на Рисунке 8.

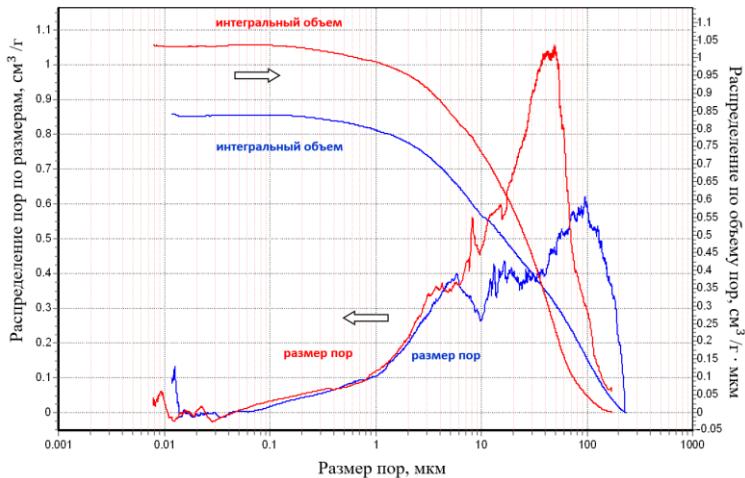


Рисунок 8 - Результаты ртутной порометрии образцов торфа до облучения (кривые синего цвета) и после СВЧ-переработки (кривые красного цвета)

Проведенные исследования показывают, что в процессе микроволновой деструкции торфа размер пор в среднем уменьшается, максимально присутствуют поры с характерным размером около 50 мкм. При этом количество пор существенно возрастает. Наблюдаемый эффект возникает за счет активного газовыделения из объема образца торфа. В результате, имеет место заметное увеличение площади сорбционной поверхности образца.

Таким образом, полученный в проведенных экспериментах в результате СВЧ - пиролиза углеродистый остаток может быть использован в качестве органического нефтепоглощающего сорбента природного происхождения, отличительными особенностями которого является значительная нефтеемкость (6 - 10 г нефти/г сорбента), гидрофобность, плавучесть и относительно низкая себестоимость производства. Сравнительные физико-химические показатели полученного в результате экспериментов сорбента и их соответствие ТУ 2164-001-86023223-2016 представлены в Таблице 4.

Таблица 4 - Физико-химические показатели нефтепоглощающего сорбента

Наименование показателя	Значение по ТУ	Экспериментальные значения
Внешний вид	Сыпучий материал	Сыпучий материал
Цвет	Коричневый	Коричневый
Фракционный состав, мм	0–15	0–10
Органические вещества, % по массе	Не менее 85	87–95
Зольность, % к органическим веществам	13–14	13
Влажность, % по массе	Не более 25	20
Насыпная плотность, кг/м ³	300–400	350
Сорбционная емкость, г/г	9–11	10

В пятой главе обсуждаются перспективы развития технологии СВЧ-пиролиза торфа. Проведен анализ возможного промышленного применения различных продуктов технологии, включая горючие компоненты и углеродистый остаток.

Рассмотрены пути дальнейшей модернизации СВЧ-реакторов с целью повышения мощности и, таким образом, увеличения объема загрузки обрабатываемого вещества, а также достижения более высоких температур и скорости протекания реакции. Проанализирована возможность использования более мощных источников СВЧ-излучения (например, гиротронов), а также увеличения интегральной мощности комплекса за счет использования нескольких магнетронов. Изучены различные способы пространственной и временной связки СВЧ - источников, позволяющие редуцировать их взаимное влияние друг на друга и, таким образом, длительную безаварийную работу, в том числе, (1) временную, (2) поляризационную и (3) «структурную» связку.

Проведено моделирование и конструирование электродинамических компонентов комплексов по СВЧ - переработке органических материалов с большим объемом загрузки. С использованием разработанных компонентов предложена конструкция прототипа промышленного микроволнового комплекса по переработке торфа (Рисунок 9), состоящего из отдельных замкнутых секций (т.е. масштабируемого путем секционирования).

Оценка применимости предлагаемой технологии сделана для верхового торфа низкой степени разложения. Масса разовой загрузки торфа в одну секцию реактора с объемом реакционной камеры 0.3 м^3 составляет 3 кг. При числе используемых моделей 9 и непрерывной работе комплекса полная суточная загрузочная масса достигает 500 кг. Продолжительность одного цикла обработки вместе с предварительной сушкой и откачиванием газов составляет около 30 минут. Данный промышленный комплекс должен производить непрерывную выработку эффективного экологически чистого нефтепоглощающего сорбента при энергопотреблении $\sim 500 \text{ кВт}$ в сутки, что должно обеспечиваться 18 промышленными магнетронами $2.45 \text{ ГГц} / 1 \text{ кВт}$.

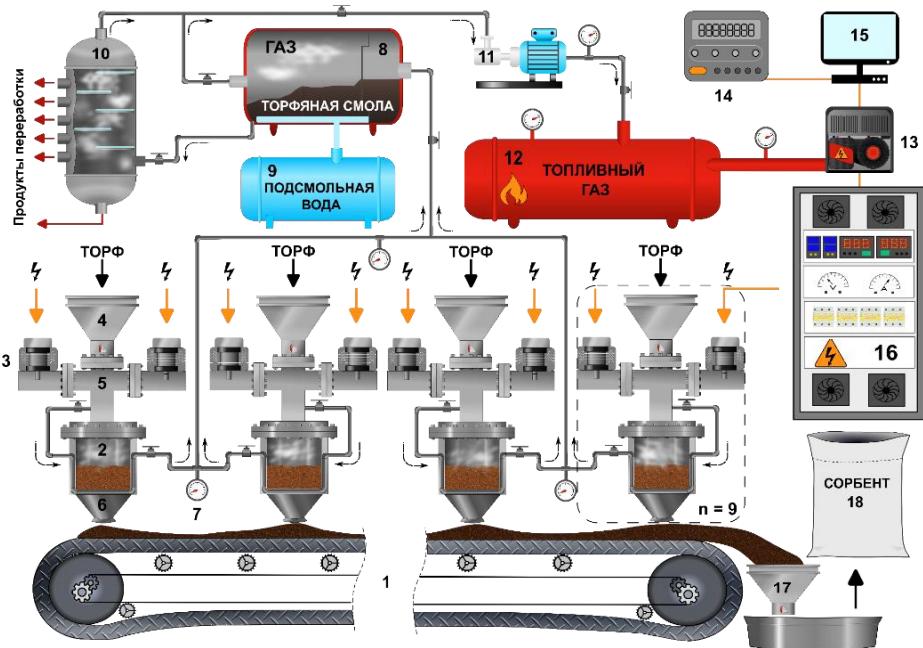


Рисунок 9 –Технологическая схема прототипа промышленного микроволнового комплекса для переработки торфа: 1 – конвейер, 2 – реакторы, 3 – магнетроны, 4 – узлы загрузки, 5 – волноводные системы транспортировки излучения, 6, 17 – узлы выгрузки, 7 – манометры, 8 – сепаратор, 9 – отстойник, 10 – ректификационная колонна, 11 – форвакуумная система, 12 – газогольдер, 13 – газовый электрогенератор, 14 – система контроля параметров, 15 – компьютер, 16 – источник питания, 18 – узел фасовки сорбента

В приложении 1 описан эксперимент по исследованию диэлектрических характеристик торфа.

В приложении 2 приведены хроматограммы и полный состав образцов газовой и жидкой фракции, полученного в результате эксперимента с термическим нагревом торфа и нагревом с помощью СВЧ-излучения на разных установках.

В приложении 3 прикреплены свидетельства удостоверяющие исключительное право, авторство и приоритет на изобретения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана математическая модель и проведено компьютерное моделирование динамики СВЧ-нагрева торфа с непрерывной откачкой в лабораторных реакторах различных типов, включая реакторы на основе кварцевого сосуда и коаксиального резонатора, а также сверхразмерного цилиндрического резонатора средней загрузки. Разработаны и изготовлены лабораторные микроволновые реакторы для переработки торфа. Получены патенты на комплексы для микроволнового пиролиза органических материалов.

2. Установлено, что СВЧ –пиролиз позволяет осуществить деструкцию торфа при относительно низкой температуре ($\sim 150 - 250^{\circ}\text{C}$) в условиях пониженного давления (~ 0.1 атм) при удельном энерговкладе ~ 3.3 кДж/кг. Метод СВЧ–пиролиза обеспечивает эффективную конверсию торфа в газовые, жидкые и твердофазные продукты. Показано, что углеродистый остаток, получаемый в указанных условиях, перспективен для изготовления нефтепоглощающего сорбента.

3. Теоретически и экспериментально продемонстрировано различие в механизмах нагрева торфа, осуществляемого СВЧ-излучением и термическом воздействии при использовании теплонагревательных элементов. Показано, что в отличие от термического воздействия СВЧ-нагрев позволяет обеспечить равномерное распределение и рост температуры в объеме реактора, приводящий к равномерности протекания пиролиза по всему объему реактора и высокому качеству перерабатываемого продукта.

4. Проведена серия сравнительных экспериментов по микроволновому и термическому пиролизу торфа. С использованием хромато-масс-спектрометрии определен состав газовой и жидкой фракций, полученных в процессе пиролиза. Показано, что СВЧ-пиролиз сопровождается более интенсивным выходом горючих газообразных компонентов. В то же время, в газообразной фракции непредельные соединения и их производные присутствуют в меньшем объеме, а содержание предельных углеводородов сопоставимо. В жидкой фракции при СВЧ-переработке в сравнении с термическим воздействием преобладают карбоксильные, карбонильные и фенольные соединения.

5. Проведен сравнительный элементный анализ углеродистого остатка, полученного в процессе низкотемпературного пиролиза при использовании различных видов источников тепла, с исходным образцом торфа. Определено, что массовая доля углерода в смеси после СВЧ-обработки на 22% больше по сравнению с полученным в результате термического воздействия, что свидетельствует о более глубокой карбонизации торфа под воздействием микроволнового излучения.

6. Методами сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа определены морфологический состав (поверхность, структура пор, их размер и количество) твердофазного углеродистого продукта переработки в процессе микроволнового пиролиза в сравнении с исходным образцом торфа. Показано, что в результате СВЧ-переработки количество пор в твердофазном продукте

возрастает до 20 - 25%, что приводит к заметному увеличению площади сорбционной поверхности и пористости. При этом в углеродистом остатке максимально присутствуют поры с размерами в несколько десятков микрометров, а также наблюдаются структуры, образованные агломерированными гранулами и слоистыми включениями. В результате продемонстрировано, что при СВЧ-пиролизе торфа может быть получен сорбент с сорбционной емкостью до 10 г нефти/г сорбента.

7. Определено, что пиролиз с использованием микроволнового излучения позволяет при идентичных условиях увеличить относительную скорость конверсии торфа в углеродистый остаток от 2.5 до 3 раз в зависимости от конструкции СВЧ-реактора и снизить энергозатраты на процесс до 1.6 - 1.8 раза, а за счет рекуперации энергии при сжигании выделяющихся горючих газов более 2.3 раза по сравнению с термическим аналогом.

8. Проанализирована возможность увеличения мощности разработанных СВЧ-установок пиролиза торфа и их масштабирования для увеличения объема переработки. Разработан прототип промышленного микроволнового комплекса для переработки торфа в эффективный экологически чистый нефтепоглощающий сорбент с объемом производства ~ 500 кг/сутки. Предлагаемая конструкция состоит из 9 отдельных замкнутых секций реакторного типа непрерывной переработки, запитываемых 18 промышленными 2.45 ГГц / 1 кВт магнетронами с суммарным энергопотреблением до 500 кВт в сутки.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи в рецензируемых научных журналах (ВАК, Scopus, Web of Science) по специальности:

1. Богдашов, А.А. Экспериментальное исследование СВЧ пиролиза торфа/ А.А. Богдашов, Т.О. Крапивницкая, А.Н. Денисенко, Н.Ю. Песков, М.Ю. Глявин, Л.Л. Семенычева, Д.Л. Ворожцов // Известия вузов Прикладная химия и биотехнология. – 2019. - Т.9. - В.4. – С. 750-758.
2. Крапивницкая, Т.О. Анализ продуктов низкотемпературного СВЧ пиролиза торфа/ Т.О. Крапивницкая, С.А. Булanova, А.А. Сорокин, А.Н. Денисенко, Д.Л. Ворожцов, Л.Л. Семенычева// Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. -2020. - Т.10. - В. -2. -С.339-348.
3. Паршин, В.В. Резонаторный метод исследования диэлектрических характеристик каустобиолитов/ В.В. Паршин, Е.А. Серов, Д.И. Соболев, Т.О. Крапивницкая, А.В. Вахин, С.А. Булanova, Н.Ю. Песков, М.Ю. Глявин// Журнал Сибирского федерального университета. Химия.-2021.- № 14(3). – С. 315–324.
4. Алъяева, А.Б. Получение низкомолекулярных органических компонентов методом микроволнового пиролиза торфа/ А.Б. Алъяева, С. А. Ананичева, М. Ю. Глявин, А. Н. Денисенко, С. В. Зеленцов, Т. О. Крапивницкая, Н. Ю. Песков, А. А. Сачкова//Химия высоких энергий.-2023.- № 57(4). – С. 341-346.

5. Krapivnitskaia, T. Experimental Complex for Peat Fragmentation by Low-Temperature Microwave Pyrolysis/ T. Krapivnitskaia, S. Ananicheva, A. Alyeva, A. Denisenko, M. Glyavin, N. Peskov, D. Sobolev, S. Zelentsov// Processes.- 2023. - N11.-

P. 1924-1934.

6. Krapivnitskaia, T. Theoretical and experimental demonstration of advantages of microwave peat processing in comparison with thermal exposure during pyrolysis/ T. Krapivnitskaia; S. Ananicheva; A. Alyeva; A. Denisenko; M. Glyavin; N. Peskov; A. Vikharev; A. Sachkova; S. Zelentsov; N. Shulaev// Processes.-2024.-N12.-P. 92.

Патенты РФ:

7. Патент 2020121462 Российская Федерация, МПК H05B6/64, Комплекс для микроволнового пиролиза органических материалов / Песков Н.Ю., Крапивницкая Т.О., Соболев Д.И., Глявин М.Ю., Денисенко А.Н., заявители и патентообладатели Песков Н.Ю., Крапивницкая Т.О., Соболев Д.И., Глявин М.Ю., Денисенко А.Н., заявл. 29.06.2020. опубл. 24.11.2020.

8. Патент 2816575 C1 Российская Федерация, МПК H05B6/64, Универсальный микроволновый комплекс для переработки каустобиолитов / Крапивницкая Т.О., Ананичева С.А., Вихарев А.А., Песков Н.Ю., Глявин М.Ю., Зеленцов С.В., заявл. 13.10.2023. опубл. 02.04.2024.

Статьи в других изданиях (РИНЦ, Scopus):

9. Крапивницкая, Т.О. Перспективные приложения мощного СВЧ излучения в задачах воздействия на органические материалы и биологические объекты / Т.О. Крапивницкая, Л.Л. Семенычева, Н.Ю. Песков, М.Ю. Глявин, В.Е. Запевалов, С.В. Кузиков, Ю.К. Калынов // Электроника и микроэлектроника СВЧ. - 2017. - Т.1(1). - С. -133-135.

10. Крапивницкая, Т.О. СВЧ пиролиз торфа: моделирование и экспериментальные результаты / Т.О. Крапивницкая, М.Ю. Глявин, Н.Ю. Песков, Л.Л. Семенычева, А.А. Богдашов, Д.Л. Ворожцов, А.Н. Денисенко // Электроника и микроэлектроника СВЧ. – 2018. - Т. 1(1). - С. 314-318.

11. Khelkhal, M.A., A thermal study on peat oxidation behavior in the presence of an iron-based catalyst/M.A.Khelkhal, S.E. Lapuk, N.E. Ignashev, A.A.Eskin, M.Yu.Glyavin, N.Yu.Peskov, T.O.Krapivnitskaia, A.V.Vakhin// Catalysts. - 2021. -N 11. – P. 1344.

12. Vakhin, A.V. The Role of Nano dispersed Catalysts in Microwave Application during the Development of Unconventional Hydrocarbon Reserves: A Review of Potential Applications/A.V. Vakhin, A. Tajik, M.R. Gafurov, O.G. Morozov, A.R. Nasybullin, A.A. Ponomarev, T.O. Krapivnitskaia, M.Yu. Glyavin, M.A. Khelkhal, S.A. Karandashov, O.V. Slavkina, K.A. Shchekoldin //Processes. - 2021. – N 9(3). –P. 420.

13. Паршин, В.В. Диэлектрические свойства нефти и нефтесодержащих структур в миллиметровых и субмиллиметровых диапазонах длин волн / В.В. Паршин, Е.А. Серов, В.Е. Запевалов, Т.О. Крапивницкая, С.А. Буланова, А.В.

Вахин, М.Р. Гафуров// Электроника и микроэлектроника СВЧ. - 2022. - N.1(1). - С. -541-545.

14. Крапивницкая, Т.О. Сравнительные эксперименты по микроволновой и термической деструкции торфа в лабораторных установках с малым объемом загрузки/ Т.О. Крапивницкая, С.А. Ананичева, А.Б. Алыева, А.А. Вихарев, М.Ю. Глявин, А.Н. Денисенко, Н.Ю. Песков, Н.С. Шулаев// Электроника и микроэлектроника СВЧ. – 2023.- Т.1.- С. 565-568.

Тезисы докладов и материалы конференций:

15. Glyavin, M.Yu. Development of microwave test facility for peat pyrolysis/ M.Yu. Glyavin, Yu.K. Kalynov, T.O. Krapivnitskaia, S.V. Kuzikov, N.YuPeskov, L.L. Semenycheva // Proceedings of the 26th International Conference "Microwave and Telecommunication Technology" (CriMiCo 2016). -2016. - V. 10. - P. 2287-2293.

16. Bogdashov, A.A. Results of initial experiments on high-temperature microwave pyrolysis of peat/ A.A. Bogdashov, M.Yu. Glyavin, D.L. Vorozhtcov, Yu.KKalyanov, T.O. Krapivnitskaia, S.V. Kuzikov, N.Yu. Peskov, L.L. Semenycheva // Proceedings of the 27th International Conference "Microwave and Telecommunication Technology" (CriMiCo 2017). – 2017. - V. 10. - P. 1431-1437.

17. Крапивницкая, Т.О. СВЧ-пиролиз торфа как способ получения жидкого и газообразного топлива/ Т.О. Крапивницкая// Материалы 22-ой Сессии молодых ученых (естественные, математические науки), Арзамас, Россия, 2017. - С.101-103.

18. Krapivnitskaia, T.O.High temperature microwave pyrosis of peat as a method to obtaining liquid and gaseous fuels/ T.O. Krapivnitskaia, A.A. Bogdashov, A.N. Denisenko, M.Yu. Glyavin, Yu.K. Kalynov, S.V. Kuzikov, N.Yu. Peskov, L.L. Semenycheva, A.V. Stricovskiy // EPJ Web of Conferences. -2017. - V. 149. - № 02023.

19. Крапивницкая, Т.О. СВЧ-пиролиз торфа как способ получения высокоактивного сорбента/Т.О. Крапивницкая// Материалы Международного молодежного научного форума «ЛЮМОНОСОВ-2018» - М.: МАКС Пресс, МГУ, Москва, 2018. – С.1

20. Bogdashov, A.A. Simulation of microwave pyrolysis of peat/ A.A. Bogdashov, T.O. Krapivnitskaia, N.Yu. Peskov // Proceedings of the 28th International Conference "Microwave and Telecommunication Technology" (CriMiCo 2018). – 2018. - V.6. - P.1381-1387.

21. Krapivnitckaia, T.O. Microwave pyrolysis of peat: results and prospects/ T.O. Krapivnitckaia, N.Yu. Peskov, A.A. Bogdashov, A.N. Denisenko, M.Yu. Glyavin, L.L. Semenycheva, D.L.Vorozhtcov// Proceedings of the 28th International Conference "Microwave and Telecommunication Technology" (CriMiCo 2018). – 2018. - V.6. - P. 1394-1399.

22. Крапивницкая, Т.О. Переработка торфа методом СВЧ-пиролиза/Т.О. Крапивницкая// Материалы 23-й Сессии молодых ученых, Нижний Новгород, 2018. - С. 183-184.

23. Peskov, N.Yu. Microwave pyrolysis of peat: simulation and experimental results/ N.Yu. Peskov, T.O. Krapivnitckaia, A.A. Bogdashov, A.N. Denisenko, M.Yu. Glyavin, L.L. Semenycheva, D.L. Vorozhtcov // IEEE, Proceedings of the 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz), Nagoya, Japan, 2018. – P.1-2.

24. Peskov, N.Yu. Experimental study of the dynamics of microwave pyrolysis of peat/ N.Yu. Peskov, T.O. Krapivnitckaia, A.A. Bogdashov, A.N. Denisenko, M.Yu. Glyavin, L.L. Semenycheva, D.L. Vorozhtcov // ITM Web of Conferences. - 2019. - N 30 (16).- P.12006

25. Денисенко, А.Н. Многоканальный импульсный источник питания магнетронов технологической установки/А.Н. Денисенко, Т.О. Крапивницкая, А.П. Фокин // Школа для молодых учёных «Актуальные проблемы мощной вакуумной электроники СВЧ: источники и приложения», ИПФ РАН, 2019. – С.1

26. Буланова, С.А. Исследование эффективности СВЧ-воздействия при пиролизе органического сырья природного происхождения /С.А. Буланова, С.В. Зеленцов, Н.Ю. Песков, Т.О. Крапивницкая, А.Н. Денисенко// Материалы 25-й Сессии молодых ученых, Нижний Новгород, 2020. - С. 158-160.

27. Буланова, С.А. Исследование влияния дисперсных катализаторов на термическую деструкцию торфа/С.А. Буланова, С.В. Зеленцов, А.В. Вахин, А. Таджик, Т.О. Крапивницкая //

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2021. – С.1

28. Буланова, С. А. Система СВЧ-переработки твердого органического сырья/ С.А. Буланова, Т.О. Крапивницкая, А.А. Богдашов, А.Н. Денисенко, Н.Ю. Песков, Д.И. Соболев, А.А. Вихарев // 31-я Международная Крымская конференция "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии", Севастополь.-2021.-т.3.-С. 380-381.

29. Буланова, С.А. Comparison between catalyticand non-catalytic pyrolysis of caustobioliths /С.А. Буланова, Н.Ю. Песков, С.В. Зеленцов, А. Таджик, М.Ю. Глявин, А.Н. Денисенко, Т.О. Крапивницкая // The XII international conference on chemistry for young scientists, Санкт-Петербург, 2021. - №1. - С. 533.

30. Krapivnitskaia, T.O. Microwave Pyrolysis of Peat: Optimization of Oversized Reactor and Experimental Results / T.O. Krapivnitskaia, S.A. Bulanova, A.N. Denisenko, M. Yu. Glyavin, N.Yu. Peskov, D.I. Sobolev, A.A. Vikharev // IEEE, Proceedings of the 46th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz), 2021.- P.1-2

31. Буланова, С.А. Исследование влияния термической деструкции на компоненты торфа / С.А. Буланова, С.В. Зеленцов, Т.О. Крапивницкая, Н.Ю. Песков, М.Ю. Глявин, А.Н. Денисенко, А.А. Сачкова // XXV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), 2022.-Т.1.-С.303.

32. Буланова, С.А. Получение низкомолекулярных органических компонентов методом микроволнового пиролиза торфа / С.А. Буланова, С.В. Зеленцов, Т.О. Крапивницкая, Н.Ю. Песков, М.Ю. Глявин, А.Н. Денисенко, А.А. Сачкова // Химия нефти и газа, 2022.- Т.1.- С. 303-304.

33. Крапивницкая, Т.О. Синтез торфоминерального сорбента при помощи реактора микроволнового излучения/Ананичева С.А., Зеленцов С.В., Крапивницкая Т.О., Песков Н.Ю., Глявин М.Ю., Денисенко А.Н., Шулаев Н.С./// III Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы и направления развития технологий органического и неорганического синтеза в условиях импортозамещения», Стерлитамак, 2023.– С.1.