

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»



На правах рукописи

КРАПИВНИЦКАЯ ТАТЬЯНА ОЛЕГОВНА

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

2.6.13. – Процессы и аппараты химических технологий

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,

профессор РАН

Песков Николай Юрьевич

Уфа – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	12
1.1. Образование, строение и свойства ископаемого торфа. Запасы торфа, технологии его добычи, переработки и применения.....	13
1.2. Химический состав и свойства торфа.....	15
1.3. Пиролиз в химической промышленности.....	22
1.4. Сравнение термического и СВЧ-воздействия на материалы.....	26
ГЛАВА 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ И ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ СВЧ - ПИРОЛИЗЕ ТОРФА.....	30
2.1. Моделирование динамики СВЧ-пиролиза торфа в коаксиальном резонаторе	30
2.2. Моделирование реактора для СВЧ-пиролиза торфа	40
со сверхразмерным резонатором.....	40
2.3. Моделирование процессов термического и СВЧ-пиролиза в кварцевом реакционном сосуде.....	45
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ПИРОЛИЗУ ТОРФА	48
3.1. Эксперименты по измерению диэлектрических характеристик торфа на рабочей частоте 2.45 ГГц.....	48
3.2. Эксперименты по термическому пиролизу торфа с использованием электронагревательного элемента.....	53
3.3. Эксперименты по СВЧ - пиролизу торфа в кварцевом сосуде	55
3.4. Эксперименты по СВЧ-пиролизу торфа в коаксиальном резонаторе	60
3.5. Эксперименты по СВЧ-пиролизу в сверхразмерном реакторе	63
3.6. Материальный баланс в сравнительных сериях экспериментов по термическому и микроволновому пиролизу	68
ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ТОРФА.....	70
4.1. Сравнение состава продуктов газовой фракции, полученной в результате термического и СВЧ-пиролиза	70
4.2. Сравнение состава продуктов жидкой фракции, полученной в результате термического и СВЧ-пиролиза	76
4.3. Исследование состава твердой фракции, полученной в результате термического и СВЧ-пиролиза	82

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ПРОТОТИПА ПРОМЫШЛЕННОГО МИКРОВОЛНОВОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	91
5.1. Увеличения мощности СВЧ-реакторов для перехода к промышленному производству.....	91
5.2. Электродинамические компоненты комплексов по СВЧ-переработке органических материалов с большим объемом загрузки.....	95
5.3. Развитие подходов для создания промышленного СВЧ - комплекса по переработке органических материалов и оценка его параметров.....	101
5.4. Перспективы развития технологии микроволнового пиролиза торфа и сфера применения полученных продуктов	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	114
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	118
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Экспериментальные исследования диэлектрических свойств торфа в частотном диапазоне 110 - 260 ГГц.....	134
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Хроматограммы и состав образцов газового и жидкого пиролизата торфа.....	138
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Патенты на изобретение	142

ВВЕДЕНИЕ

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 пиролитических 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 пиролитического) 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 Vu, 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 H05B6/64 «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 H05B6/64 «Универсальный микроволновый комплекс для переработки каустобиолитов».

Результаты работы могут быть положены в основу новой высокоэффективной 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Торф - это осадочная порода, которая формируется в результате отложения на поверхности почвы остатков болотных растений, не полностью разложившихся под воздействием биологических процессов в условиях недостатка кислорода [1]. Торф содержит около 50 - 60% углерода и находит применение в виде полезного ископаемого. Обычная скорость накопления торфа составляет порядка 0.5 - 1.0 мм/год, хотя на некоторых территориях может достигать до 5 - 7 мм/год. Ежегодно в мире образуется почти $3 \cdot 10^9$ м³ торфа, при этом годовой объем его использования составляет менее 1% от этой величины. Ситуация в России, в целом, сходна с общемировой: общий годовой прирост торфа в России достигает около $2.5 \cdot 10^8$ т, а годовая добыча составляет лишь два процента от этого количества [2].

Таблица 1 – Запасы торфа в мире

Страна	Площадь, млн. га	Запасы торфа, млрд. тонн
Россия	56,8	175,6
Индонезия	26,0	78,5
США (без Аляски)	10,2	36,3
Канада	12,9	35,0
Финляндия	10,0	35,0
КНР	4,2	27,0
СНГ и Балтия	29,2	13,9
Швеция	7,0	11,2
Германия	1,2	7,3
Польша	1,5	6,0
Ирландия	1,2	5,8
Великобритания	1,6	5,7
Другие страны (37 стран)	9,6	35,8

Мировые запасы торфа (приведенные к 40% влажности) оцениваются около $5 \cdot 10^{11}$ т, из которых Российская Федерация обладает примерно 35%, что выводит ее на первое место среди всех стран мира (см. таблицу 1).

1.1. Образование, строение и свойства ископаемого торфа. Запасы торфа, технологии его добычи, переработки и применения

По данным геологической службы мировая статистика добычи торфа выглядит следующим образом: валовая добыча составляет порядка $2.8 \cdot 10^7$ т, доля европейского региона в мировой добыче превышает 80%. На Рисунке 1 представлено распределение мировой добычи торфа по странам [3], наибольший годовой объем добычи торфа сосредоточен в Финляндии (около 23% мировой добычи).

Разведанные запасы торфа в России достигают около $1.75 \cdot 10^{11}$ т (таблица 1), при этом дополнительным ресурсом являются слабо исследованные регионы Крайнего Севера, Дальнего Востока и Восточной Сибири. Оценки специалистов показывают, что запасы торфа в России достаточно равномерно распределены по всей территории страны, и, таким образом, исследование этих труднодоступных регионов может увеличить запасы торфа до $2.5 \cdot 10^{11}$ т. Всего в стране насчитывается более 46 000 торфяных месторождений [3].

Торф добывается в Приволжском, Центральном, Северо-Западном, Уральском, Сибирском и Дальневосточном федеральных округах (ФО), при этом подавляющая часть - около 90% от общего объема - добывается в Приволжском, Центральном и Северо-Западном ФО, а на долю одного только Приволжского ФО приходится около 60% общероссийского производства торфа [3].

Добыча торфа производится открытым методом, что приводит к достаточно низкой его себестоимости и отсутствию ряда рисков, типичных для подземных методов разработки полезных ископаемых: погружений, обвалов и взрывов. С

другой стороны, открытый способ добычи торфа сопряжен с достаточно высокой вероятностью возгораний [4].

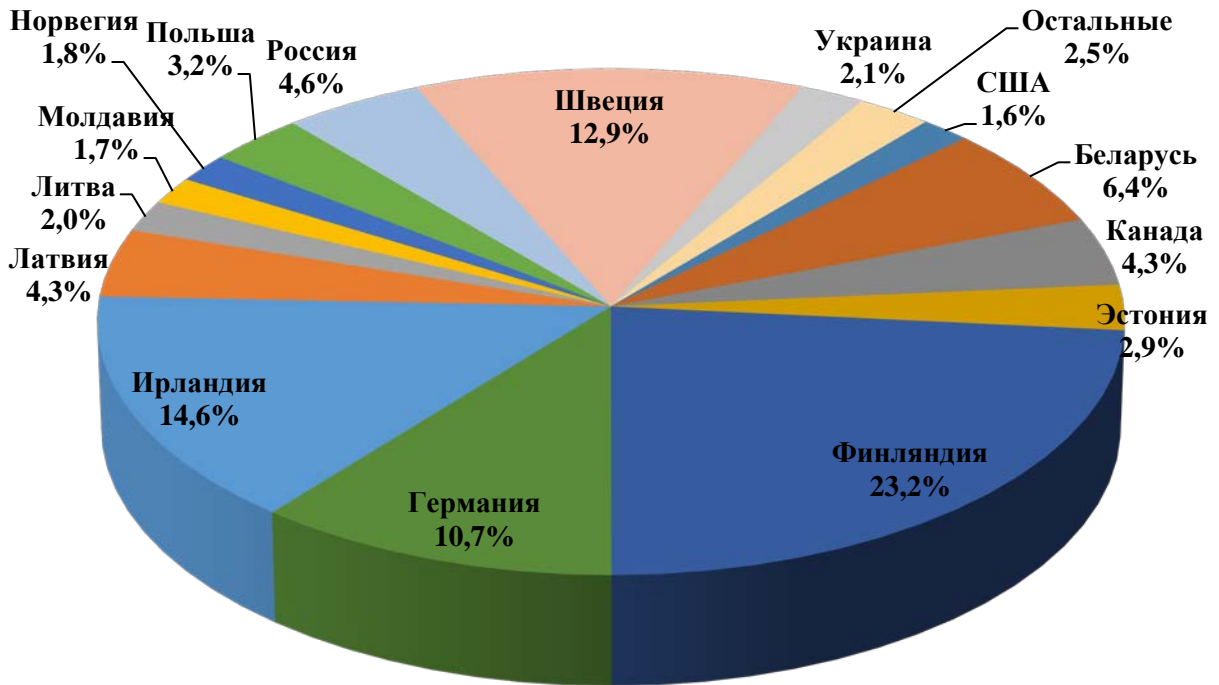


Рисунок 1 – Распределение добычи торфа по странам мира (2021 год)

По глубине залегания торфяные залежи делятся на поверхностные и глубинные. При разработке поверхностных залежей производится последовательное срезание пластов, которые впоследствии обрабатываются специальными машинами. При разработке глубинных залежей торф извлекают экскаваторами из глубоких карьеров.

Среди способов добычи торфа можно выделить следующие основные группы:

- Кусковой. При этом способе добытый торф представляет собой большие куски массой 0.5 - 1 кг. Добыча торфа осуществляется с глубины около 50 см с помощью диска с гидравлическим цилиндром, где он прессуется и выталкивается на поверхность для просушки, после чего его сворачивают в валки и пакуют [5].

- Резной. Самый старый и самый простой в плане подготовки метод. Его можно реализовать даже без специальной техники простым ручным трудом. В рамках этого метода пласты торфа нарезаются на блоки в неглубоких залежах [6].

- Гидроторф. Здесь добыча торфа производится с помощью специального гидравлического оборудования, поэтому данный способ используется только на крупных предприятиях. Залежи торфа при этом размывают струёй воды, после чего полученный жидкий состав выкачивают специальными насосами и высушивают [7].

- Гидроскреперный способ представляет собой модификацию гидроторфа. В этом способе для извлечения торфа после отстоя жидкой массы в специальных бассейнах используются скреперные ковши. При этом получается бурый, рыхлый и очень горючий материал [8].

- Фрезоторф. Наиболее распространённый в РФ метод добычи торфа. При фрезерном способе верхний слой торфа разрыхляется на глубину до 2 см с помощью трактора с установленным на нём фрезерным барабаном или ножевым фрезером. Разрыхленный таким образом торф переворачивается 1 - 3 раза с помощью ворошилки и сохнет на солнце, после чего собирается в валки, а в дальнейшем складировать в буртах. Фрезерный торф может быть высушен лишь при сухой солнечной погоде, потому его добыча возможна лишь летом на протяжении достаточно короткого периода времени [4].

Торф активно применяется в качестве топлива [2, 9, 10], а также в виде удобрения в сельском хозяйстве. В настоящее время активно развивается применение торфа в химической промышленности в качестве сырья для получения различных органических соединений. Вместе с тем, весь спектр применений торфа не исчерпывается вышеперечисленными задачами. Его используют в садоводстве [11, 12], строительстве [13], и других промышленных приложениях [14 - 16].

1.2. Химический состав и свойства торфа

Классификация торфов может производиться по нескольким признакам [25]:

1. по степени разложения, что определяется процентным содержанием гумуса в торфе:

– залежи низкой степени разложения (менее 20% гумуса),

- средней степени разложения (20 - 35% гумуса),
 - высокой степени разложения (более 35% гумуса);
2. по условиям образования: низинный, переходный, верховой.

Рассмотрим подробнее основные характеристики каждого из этих видов торфа.

Низинный торф, в соответствии со своим названием, формируется и добывается преимущественно в низинных областях (оврагах и поймах рек), где растения низинного типа, такие как береза, ель, ива, папоротник, осока и другие, разлагаются под действием грунтовых вод. Низинный торф обладает нейтральной или слабокислой реакцией ($\text{pH} \approx 5.5 - 7.0$) и характеризуется очень высоким содержанием минеральных остатков, иногда достигающим 50%, что делает неэффективным его использование в качестве топлива. С другой стороны, высокое содержание ценных минералов (типичные значения: до 3% азота и до 1% фосфора) приводит к высокой эффективности его использования в качестве удобрения [17].

Верховой торф образуется при разложении растений верхового типа (чаще всего мха-сфагнума, сосен, лиственниц, осоки и других) под действием атмосферной влаги. Он имеет кислую реакцию $\text{pH} \approx 3.5 - 4.5$ и характеризуется низкой степенью разложения и очень низкой зольностью $\sim 1 - 5\%$ *, благодаря этому, а также благодаря его высокой калорийности, верховой торф является достаточно хорошим топливом. Калорийность кускового верхового торфа составляет 2.9 - 3.4 Мкал/кг, а изготовленных из него торфяных брикетов - 4 - 5 Мкал/кг. Для сравнения: калорийность дров составляет 2.5 - 3 Мкал/кг, калорийность углей низкого качества, используемых на ТЭС России - порядка 4 Мкал/кг [18].

Переходной торф представляет собой смесь полуразложенных растений верхового и низинного типа. Основное применение этого типа торфа - улучшение качества почв, аналогично низинному торфу [19].

* зольность - относительное содержание негорючего остатка, представляющего собой, в основном, минеральные примеси.

Основные химические элементы в составе торфа: углерод - 50 - 60%, кислород - 30 - 40%, водород - 5 - 6.5%, азот - 1 - 3%, сера - 0.1 - 2.5%.

Торф обладает высокой влагоемкостью: массовая доля воды в торфе в его естественном состоянии составляет порядка 88 - 96%. Методы обезвоживания сырого торфа определяются требованиями на конечный продукт переработки. Для получения сухого остатка (так называемого абсолютно сухого торфа) торф подвергается длительному нагреву до температуры 105 °С. Сухой остаток состоит из органической и минеральной частей, последняя по сжиганию остается в виде золы [20].

Зола, остающаяся после сжигания торфа, состоит преимущественно из оксидов кальция, кремния, железа, фосфора, калия и других элементов. Содержание химических элементов в торфяной золе варьируется в широких пределах и зависит от режимов и условий торфообразования. Детально химический состав торфа был исследован в работе [21, 22]. Ниже приводятся краткие данные о содержании кремния, кальция, железа, алюминия, фосфора и калия, обобщающие и систематизирующие результаты, изложенные в [21, 22]. Содержание этой минеральной составляющей растет с увеличением зольности торфа, при этом кривые содержания каждого из этих элементов в зависимости от зольности имеют свои особенности, связанные с механизмами их отложения в торфе. Кремний, содержащийся в торфяной золе, представлен в виде SiO_2 ; большие количества кремнезема в составе низинных торфов связаны с песчаными и глинистыми наносами. Кальций в торфяной золе представлен преимущественно в виде CaO . Поступление кальция в торфяные месторождения связано с грунтовыми водами, поэтому большое содержание кальция наблюдается преимущественно в низинных торфяных месторождениях, в которых оно также чрезвычайно неравномерно: значительные отложения кальция наблюдаются вблизи выхода грунтовых вод и на периферии месторождений. Верховые торфы, поступление воды в которые связано в основном с атмосферными осадками, содержат незначительное количество кальция. Столь значительное различие в содержании кальция в верховых и низинных торфах служит дополнительным критерием для классификации:

- низинными считаются торфы с содержанием кальция в сухом веществе до 4%,
- переходными - до 1%,
- верховыми - до 0.5%.

Содержание железа в торфе варьируется от 1% (в низинных торфах) до 0.2% (в верховых торфах). Железо встречается преимущественно в виде скоплений железной охры (на поверхности или на небольшой глубине) и бурого железняка (на больших глубинах). Железная охра представляет собой массу желто-коричневого цвета, состоящую из гидрата окиси железа с примесями карбонатов железа, кальция и магния. Бурый железняк, встречающийся в виде кусков аморфной пористой массы, состоит из гидрата окиси железа, углекислого железа, вивианита (фосфорнокислой закиси железа, см. ниже) и пр. В скоплениях соединений железа в торфяных залежах зачастую встречаются примеси песка и глины, что свидетельствует о приносе железа грунтовыми водами. Алюминий в торфяной золе представлен в виде оксида алюминия Al_2O_3 , его содержание в верховых и переходных торфах составляет 0.2 - 0.3%, а в низинных достигает 0.5%. Фосфор органического происхождения представлен в торфяных залежах в виде оксида P_2O_5 . Его содержание не зависит от типа торфа и составляет десятые доли процента. Фосфор неорганического происхождения в количествах, представляющих практическое значение, встречается в низинных торфяных месторождениях, куда он поступает с грунтовыми водами. Содержание фосфора в низинных торфах иногда достигает довольно больших значений (0.4% и выше); минеральные образования с большим содержанием фосфора носят общее название болотных фосфатов, которые довольно близки к минералам вивианиту и берауниту и часто называются болотным вивианитом и болотным бераунитом, соответственно. Болотный вивианит (фосфорнокислая закись железа) состоит из 43% закиси железа, 28% фосфорной кислоты и 29% кристаллизационной воды, имеет серо-белый цвет и илистую консистенцию, в которой при сильном увеличении видны мелкие прозрачные кристаллы. Для формирования вивианита требуются анаэробные условия, поэтому его отложения располагаются ниже уровня грунтовых вод. При извлечении вивианита из месторождения он окисляется и

приобретает ярко-синий цвет. При опускании уровня грунтовых вод в торфяном месторождении ниже уровня залежей вивианита, к последним открывается доступ кислорода, в результате чего залежи вивианита окисляются и, пройдя через стадию керченита, переходят в новый минерал, называющийся болотным бераунитом (фосфорнокислая окись железа) и представляющий собой порошок от ржаво-бурого до бледно-желтого цвета. Калий (в виде K_2O) и натрий (в виде Na_2O) содержатся в торфе в незначительных количествах. В малозольном и нормально зольном торфе их содержание измеряется сотыми долями процента. В редких случаях возможно обогащение торфа калием в результате выщелачивания богатых калием минеральных почв (таких как глина, граниты и гнейсы) грунтовыми водами, питающими торфяное месторождение. Магний встречается в торфах в виде MgO и его содержание колеблется от 0.1 - 0.15% в верховом торфе до 0.2% в переходном и нормально зольном низинном торфе и 0.3% в высокозольном низинном торфе. Торф может накапливать многие микроэлементы, содержащиеся в растениях, из остатков которых он образуется, питающих водах и коренных породах. Среди наиболее активно накапливающихся элементов, чье содержание в торфе значительно превышает среднее содержание элементов в почвах, выделяются: медь, германий и молибден. Менее активно происходит накопление цинка, свинца, кобальта и ряда других элементов.

Основными группами органических соединений торфа являются водорастворимые и легкогидролизуемые соединения, битумы, гуминовые вещества - гуминовые и фульвовые кислоты, гиматомелановые кислоты; целлюлоза, негидролизуемый остаток. Выход данных веществ для различных видов и типов торфа варьируется в достаточно широких пределах. Основу агрегатного состава во всех видах торфа представляют индивидуальные вещества органических и минеральных составляющих, находящиеся в равновесии с водным раствором низко- и высокомолекулярных веществ и структуры переплетения остатков растений торфообразователей, надмолекулярные комплексы продуктов распада (в основном гуминовых веществ). Нерастворимые минералы разной природы представлены в групповом составе торфа как неорганические соединения,

а также их адсорбционные образования с гуминовыми веществами, неорганическими компонентами торфяной воды (макро- и микроэлементами), ионообменными гетерополярными органоминеральными производными [23 - 25].

Гетерогенность и упорядоченность структуры торфа возрастает по мере его высушивания. Наличие макро- и микроструктуры в торфе определяет направление его использования. Легкодеформируемые структуры переплетения образованы древесными, травяными и моховыми неразложившимися остатками. Степень разложения данных структур определяется уровнем биохимического распада исходных растений [26].

В зависимости от типа и степени разложения торфа варьируется процентное содержание битумов в смеси. Как правило, количество битумов в торфе возрастает с увеличением степени его разложения, но иногда при одинаковой степени разложения и ботаническом составе торфа с различных месторождений наблюдается разный выход битумов. Верховой тип торфа отличается от низинного высокой битуминозностью. У верхового и низинного типов торфа одинаковый нижний предел содержания битумов, порядка 1.2%, но данные типы торфа отличаются по верхнему пределу концентрации битумов в массе. У торфа низинного типа он равен 8.1%, а у верхового - 17.7%. Промышленность в настоящее время вырабатывает преимущественно бензиновый торфяной битум. Полученные из битума воски активно используются в точном литье по выплавляемым моделям, для полировки металлических никелированных, хромированных изделий в металлургии. В текстильной промышленности воски нашли применение в обработке и пропитке текстильных материалов. В бытовой химии данный ценный материал используют в производстве полирующих и защитных композиций для бумаги, кожи, дерева, в производстве цветных и черных карандашей, резины, пропитки древесно-стружечных плит [27].

Содержание легкогидролизуемых и водорастворимых веществ в торфе суммарно варьируется от 6.9 до 63.1%. Самым большим содержанием водорастворимых и легкогидролизуемых веществ обладает торф моховой группы (до 60%), меньше - древесный (до 20%). В химический состав водорастворимых и

легкогидролизуемых веществ входят вещества различных классов органических соединений, такие как пентозы, урановые кислоты и гексозы. В растительных остатках торфа находятся водорастворимые углеводы. Из них различают моносахариды, дисахариды и полисахариды. К важнейшим моносахаридам торфа можно отнести гексозы (фруктоза, глюкоза, манноза, галактоза) и пентозы (ксилоза, арабиноза, метилпентоза).

Гуминовые вещества - это органические соединения сложной структуры, которые формируются в процессе образования торфа и составляют около 20 - 70% органической части торфа [28]. Гуминовые вещества в групповом составе торфа разделяют на гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК). ГК - это органические соединения, которые получают экстрагированием слабым раствором щелочи в осадок при добавлении соляной кислоты. ФК - это соединения, которые остаются в кислом растворе после отделения осадка ГК [29]. Химическая структура гуминовых веществ до настоящего времени полностью не расшифрована.

Широкое применение нашли гуматы натрия различных каустобиолитов, которые используются в качестве стабилизаторов минеральных суспензий, используемых в производстве строительных материалов и также применимы при бурении скважин для добычи нефти и газа [30].

На основе гуминового комплекса торфа может быть получен большой класс материалов, таких как антисептические средства, дубители и красители для древесины [31, 32], ингибитор коррозии [33], поглотитель радионуклидов [34]. Кроме того, известны работы по исследованиям антивирусной активности ГК [36], их биологическому действию на живые организмы и растения в качестве эффективных стимуляторов роста [35], а также дрожжи, что связано с наличием в этих соединениях ферментов, ароматических альдегидов, органических кислот, различных низкомолекулярных соединений фенольного характера, витаминов, аминокислот, полипептидов. Поэтому ГК находят широкое применение в медицине и ветеринарии.

Негидролизуемыми веществами или лигнином называются вещества, которые при проведении анализа группового химического состава торфа остаются,

выдерживая обработку щелочью и концентрированной кислотой [37]. Они имеют сложный состав из смеси ароматических полимеров родственного строения, таких как лигнин растений торфообразователя и вещества лигниноподобной структуры, суберин, кутин и др. Именно поэтому нельзя точно описать его структурную формулу.

Лигнин торфа отличается от лигнина древесины и представляет собой смесь негидролизующих остатков торфообразователя [38]. В зависимости от степени разложения торфа количество лигнина в нем различно. С увеличением степени разложения верховых типов торфа содержание лигнина повышается. Также в составе негидролизующего остатка изменяется количество углерода в зависимости от степени разложения торфа. Содержание в торфе негидролизующего остатка может достигать до 26%. От верховых к низинным и от моховых к древесным видам торфа увеличивается содержание лигнина. Лигнин - ценное химическое сырьё, используемое во многих производствах и в медицине [39].

1.3. Пиролиз в химической промышленности

Физико-химическая переработка органического сырья является в настоящее время одним из приоритетных направлений развития химических технологий. Актуальность данных исследований обусловлена потребностью в высокотехнологичной переработке твердых горючих полезных ископаемых, а также получении активных органических соединений, востребованных различными видами производств в современной промышленности.

Одной из наиболее важных отраслей химической промышленности является нефтехимия, включающая в себя производства, нацеленные на глубокую химическую переработку углеводородного сырья - нефти, природного и попутного газов. Ключевым методом нефтехимии является пиролиз. Вплоть до окончания Второй мировой войны как промышленный метод он использовался почти исключительно для получения одного этилена. И сейчас с помощью пиролиза производится почти 100% этилена в мире. Однако на настоящий момент он также стал

крупномасштабным поставщиком таких продуктов переработки углеводородов, как пропилен (67% мирового производства), бутадиен (80%), бензол (39%) и других соединений [40].

Пиролиз - высокотемпературная переработка углеводородного сырья для получения продуктов с меньшей молекулярной массой. Пиролиз протекает по свободно-радикальному механизму и, как и все цепные процессы, включает три основные стадии [56]: инициирование цепи, рост цепи, обрыв цепи.

Важнейшим параметром, влияющим на процессы, происходящие при пиролизе, выступает температура в реакторе. В зависимости от этого выделяют четыре вида пиролиза [41]:

- 1) мягкий пиролиз, который происходит при температурах до 500 °С;
- 2) нормальный (средний) - 500 - 800 °С;
- 3) жесткий пиролиз - 800 - 1100 °С;
- 4) шок - пиролиз - более 1100 °С.

Температура определяет степень превращения исходных веществ и распределение продуктов пиролиза. С ее повышением соотношение между тремя фазами продуктов разложения изменяется: становится меньше выход жидких и твердых остатков (полукокс в случае мягкого пиролиза, кокс в двух других случаях) и увеличивается газовый выход.

Еще одной определяющей характеристикой процесса пиролиза, помимо температурного режима, является скорость подведения тепловой энергии. При медленном пиролизе скорость нагрева составляет несколько градусов в минуту, тогда как при быстром пиролизе она достигает сотен градусов за доли секунды. В зависимости от скорости подведения тепла в реактор меняется и состав продуктов переработки. При медленном пиролизе 10 - 25% от количества исходного вещества выделяется в виде твердого углеродистого остатка, 50 - 60% приходится на жидкие фракции и 20 - 30% - на пиролизные газы. При быстром пиролизе газовый выход увеличивается до 30 - 90%, 10 - 70% составляют жидкости («синтетическая нефть»), 10 - 20% - высокоуглеродистый материал (разные процентные выходы зависят от различных условий реакции и компонентного состава исходного материала - торфа).

Основными преимуществами быстрого пиролиза по сравнению с медленным являются большая чистота продуктов выхода: благодаря короткому времени нахождения вещества в реакторе практически не образуется угарный газ, почти отсутствуют гудроновые и мазутные составляющие. При этом пиролизные газы имеют высокую теплоту сгорания, и процесс является экзотермическим, что открывает возможности создания «автономных» систем, которые либо не требуют, либо требуют минимальный подвод внешней энергии для протекания реакции. К недостаткам следует отнести необходимость тщательной подготовки исходного сырья: его сушку и измельчение [42].

В данной работе разработаны лабораторные реакторы на основе промышленных магнетронов с кВт - уровнем мощности, которые позволили провести серию экспериментов по исследованию медленного пиролиза, инициированного микроволновым излучением. Развитием этих работ может рассматриваться переход к быстрому и шок - пиролизу, которые характеризуются высокой скоростью достижения больших температур при малом времени воздействия. Однако это требует разработки специализированного оборудования, обеспечивающего интенсивный подвод излучения (т.е. увеличение мощности СВЧ - источника) и безопасность протекания высокотемпературного пиролиза (с высоким выделением горючих газов). Кроме этого, необходимо развитие технологии, позволяющей осуществлять контроль реакции в данных условиях.

С целью повышения эффективности проведения пиролиза в реактор могут вноситься различные вещества - катализаторы, которые позволяют повысить выход целевых продуктов, а также снизить температуру пиролиза. В настоящее время активно развиваются методы переработки торфа, основанные на добавлении алюмосиликатных катализаторов, использование которых позволяет увеличить значение конверсии в жидкие и газообразные продукты до 1.5 раз по сравнению с некаталитическим процессом [18, 45, 46]. В данной работе исследовано использование в процессе пиролиза электромагнитных полей, воздействие которых в какой-то мере оказывается подобно влиянию катализаторов (ср. с [44]).

Вместе с веществами, оказывающими каталитическое воздействие, при пиролизе привлекательно использование и ингибиторов протекания побочных реакций. Применение большого числа катализаторов эффективно, однако сопряжено с проблемой их быстрого коксования. Здесь и приходят на помощь ингибиторы коксообразования [43].

Таким образом, технология пиролиза является перспективным методом переработки углеводородного сырья и обретает все большее распространение в современной промышленности. Однако применение указанной технологии в термических установках, наиболее широко распространенных в настоящее время в промышленных производствах, сопряжено с необходимостью решения экологических проблем. В качестве подхода, направленного на решение большого круга этих проблем может рассматриваться переход к новым методам переработки органического сырья, основанным на использовании СВЧ - излучения. Еще одной тенденцией развития современных технологий пиролиза является возможность повторного использования продуктов реакции для увеличения эффективности использования первичного сырья, а также энергоэффективности производства.

Широкие возможности, которые открывает применение мощного электромагнитного излучения различных частотных диапазонов в химии, вызывает в настоящее время все больший интерес как с точки зрения фундаментальных исследований новых процессов реакций, так и с точки зрения создания на их основе новых высокотехнологичных приложений. Лабораторные установки, основанные на использовании микроволнового излучения, позволили получить много новых результатов в области органического синтеза, в частности, на порядок увеличить скорости определенных реакций под его воздействием, синтезировать материалы с новыми свойствами и т.д. [48, 50, 53, 56]. В последние годы СВЧ - излучение все чаще применяется и во многих отраслях народного хозяйства [46 - 49, 86 - 88], различных химических технологиях [53, 55 - 76], технологических приложениях [50 - 52, 77 - 80], пищевой промышленности [81 - 83, 89, 90], медицине [84, 85]. Большое число инновационных предложений в науке и технике связано с новыми СВЧ - технологиями.

1.4. Сравнение термического и СВЧ-воздействия на материалы

Нагрев материала электромагнитным излучением имеет ряд принципиальных отличий от термического. При термическом пиролизе тепло передается на поверхность, а затем, внутрь материала за счет эффектов теплопроводности и/или конвекции (в зависимости от структуры материала, его свойств и фазового состояния)*. В большинстве твердых органических материалов скорость распространения тепла (характеризуемая теплопроводностью и конвективной теплопередачей) относительно невелика, что приводит к установлению неоднородного профиля температуры в нагреваемом объеме и требует применения специальных мер (например, тщательного перемешивания) для предотвращения локального перегрева материала в области подвода тепла. Кроме того, при поверхностном термическом нагреве время процесса ограничивается скоростью передачи тепла в объем вещества с поверхности реактора. Увеличение скорости нагрева требует повышения температуры стенок реактора, что дополнительно увеличивает возможность локального перегрева материала при его контакте со стенками. Одновременно, с точки зрения химических превращений неравномерный нагрев, который может приводить к заметной разнице температур в различных частях объекта, неизбежно будет обеспечивать разные условия протекания реакции в объеме реактора. Таким образом, качество термического пиролиза оказывается достаточно низким и сильно зависящим от конструкции конкретного реактора и применяемого технологического цикла. В результате, получение материалов стабильного качества (что является важным фактором для химической промышленности) с использованием термического пиролиза представляется затруднительным и требует применения специальных дополнительных приемов (технологических операций). Очевидно, в связи с низкой эффективностью передачи тепла в объем топлива установки указанного типа имеют весьма низкий КПД. Следует также отметить высокое

*Следует отметить, что кроме указанных механизмов существует еще механизм передачи тепла через тепловое излучение. Однако при температурах, реализуемых при мягком пиролизе, передача тепла посредством данного механизма сравнительно мала.

загрязнение окружающей среды, которым сопровождаются производства на основе термических печей-горелок, выбрасывающие в атмосферу в виде дымовых газов не полностью сгоревшие токсичные соединения, вредные продукты переработки, зольную пыль и т.д.

По сравнению с «традиционным» нагревом, используемым при термическом пиролизе и включающим в себя теплопроводность и конвекцию (а также тепловое излучение), микроволновый нагрев происходит в результате поглощения веществом электромагнитной энергии и преобразования этой энергии в тепловую. Механизм поглощения в диэлектрических средах (органических веществах) связан поляризацией молекул и колебаниями их дипольного момента в высокочастотном поле (с частотой колебаний электромагнитного поля), что и приводит к диссипации электромагнитной энергии за счет столкновения молекул. Это приводит к относительно быстрому (в сравнении с описанными выше механизмами теплопередачи) «объемному» нагреву. При этом характерный пространственный масштаб (глубина) нагревания, характерный для органических материалов, составляет несколько длин волн излучения. Таким образом, при использовании магнетронов «промышленного» диапазона (длина волны $\lambda \sim 12$ см) глубина нагревания органического материала, на которой происходит «мгновенное» (в техническом смысле) объемное поглощение СВЧ - энергии, может составлять до 0.5 м. При этом однородность/равномерность этого нагрева определяется пространственной структурой поля в СВЧ - реакторе.

Таким образом, пиролиз с применением микроволнового нагрева лишен целого ряда недостатков, присущих термическому пиролизу. Основным преимуществом СВЧ - пиролиза является то, что при поглощении энергии электромагнитного поля происходит быстрый нагрев в объеме материала (ср. с [91 - 94]). Это позволяет увеличить однородность нагрева в объеме вещества, обеспечить большую эффективность передачи тепла, избежать локальных перегревов на поверхности реактора.

Следует отметить, что объемный характер поглощения СВЧ - энергии в органическом топливе определяет направление теплового потока из нагреваемого

объема, как это показано на Рисунке 2 (ср. с [95]). Это обуславливает принципиальное отличие конструкций ректоров термического и СВЧ - пиролиза: в первом случае необходимо увеличивать теплопередачу от поверхности ректора в объем топлива, во втором - обеспечивать максимальную теплоизоляцию обрабатываемого вещества для уменьшения потерь тепла в реакторе (т.е. для увеличения энергоэффективности процесса).

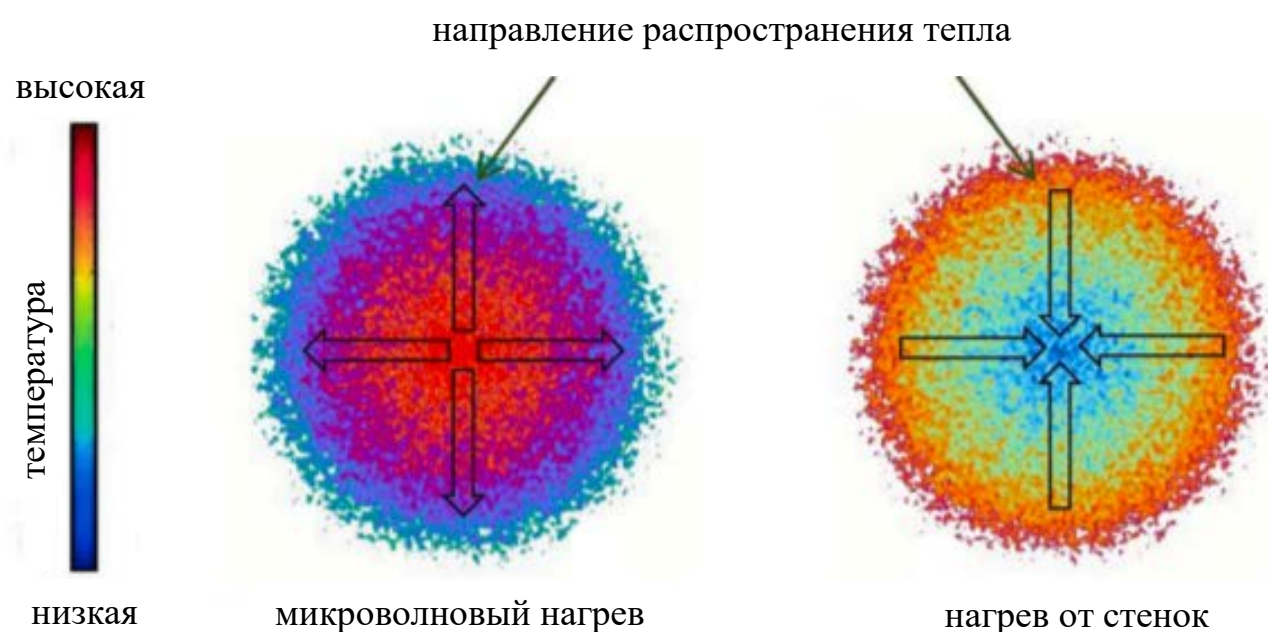


Рисунок 2 – Диаграмма, иллюстрирующая направление распространения тепла при микроволновом и термическом нагреве

К дополнительному достоинству СВЧ - нагрева можно также отнести высокую «управляемость» процесса, обусловленную мгновенным прекращением подачи энергии в объем реактора при отключении источника излучения. В этом аспекте следует отметить, что отсутствие возможности резкого отключения и сброса тепловой энергии (необходимого при возникновении аварийных ситуаций) при термическом пиролизе с использованием электронагревателя или горелок различных типов приводит к повышенной опасности этих производств. Низкая тепловая «инерционность» СВЧ - пиролиза призвана обеспечить технологическую безопасность процессов на его основе.

Подводя итог вышесказанному, можно сформулировать достоинства СВЧ - пиролиза перед традиционными системами термического нагрева [96]:

1. Высокий КПД процесса передачи энергии от источника к перерабатываемому материалу за счет использования эффективных СВЧ - источников и возможности обеспечения высокого коэффициента передачи электромагнитной энергии в объем пиролизного реактора;
2. Объемный характер и высокая тепловая эффективность (до 90 - 95%) передачи СВЧ - энергии в органическое вещество, позволяющие реализовать равномерность его нагрева в объеме реактора и обеспечить интенсивный рост температуры;
3. Увеличение скорости химических и физико-химических реакций в присутствии СВЧ-излучения;
4. Возможность достижения высоких температур процесса и глубокая переработка материала, позволяющие получить востребованные химической промышленностью продукты переработки, увеличить конверсию обрабатываемого торфа в полезный продукт (до 20%) и уменьшить содержание отходов (до 40%);
5. Высокая экологическая чистота;
6. Возможность обеспечения автоматизации производства;
7. Снижение негативных последствий в случае возникновения аварийной ситуации.

Цикл исследований, направленных на развитие физико-химических методов переработки торфа при микроволновом воздействии, описан далее в Разделах 2 - 5 диссертационной работы.

ГЛАВА 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ И ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ СВЧ - ПИРОЛИЗЕ ТОРФА

В данной главе проведено численное трехмерное моделирование тепловых и электродинамических процессов при СВЧ - пиролизе торфа для установок с различным объемом загрузки, работающих на разных уровнях мощности. Проведено сравнение термического и СВЧ-пиролиза органических материалов.

2.1. Моделирование динамики СВЧ-пиролиза торфа в коаксиальном резонаторе

В настоящее время в широком спектре промышленных производств используются установки, основанные на использовании электромагнитного излучения различных частотных диапазонов. Установки, работающие в ВЧ (3 - 30 МГц) и УВЧ диапазонах (30 - 300 МГц), активно используются в промышленности для сушки и термической обработки разных материалов [87, 88]. Основу установок данного типа составляют емкостные и индукционные схемы нагрева. К преимуществам ВЧ - нагрева можно отнести большую длину волны (1 - 100 м) и, соответственно, высокую однородность нагрева образцов.

Переход в более высокочастотный СВЧ - диапазон призван решить проблему увеличения эффективности теплопередачи в объем органического топлива. В органических веществах с относительно большим процентным содержанием воды и полярных соединений коэффициент поглощения (мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости ϵ'') растет с ростом частоты. Таким образом, использование излучения СВЧ - диапазона позволяет при равных подводимых мощностях увеличить эффективность нагрева. В то же время, применение излучения СВЧ -диапазона обладает и рядом ограничений. Основное ограничение связано с тем, что основное поглощение СВЧ - волны имеет место вблизи границы

ее падения на глубине, составляющей несколько длин волн (так называемый скин-эффект). В результате, с ростом частоты уменьшается глубина проникновения СВЧ - волны в вещество. Таким образом, при разработке реактора, рассчитанного на переработку большого количества топлива, выбор частоты СВЧ - источника должен учитывать глубину проникновения излучения в вещество и возможность обеспечения равномерного объемного нагрева. Второе ограничение связано с тем, что при применении излучения СВЧ - диапазона начинают в явном виде проявляться его волновые свойства (характеризуемые эффектами интерференции, дифракции и др.), которые должны определять конструкцию реактора. Таким образом, при проектировании СВЧ - реакторов для обработки/переработки материалов должно проводиться полное трехмерное моделирование динамики протекающих в них волновых процессов. Целью исследований, описанных в далее в п. 2.2 и п. 2.3, являлось определение оптимальных условий передачи энергии от СВЧ - источника в объем органического топлива и оптимизация конструкции реактора для повышения в нем пространственной однородности распределения электромагнитных полей и обеспечения равномерного объемного нагрева материала.

В настоящее время, наиболее часто встречающимися на практике конструкциями СВЧ - реакторов, обсуждаемыми в литературе, являются реакторы на так называемых бегущих и стоячих волнах [88, 89]. Реакторы первого типа (на бегущих волнах) характеризуются достаточно большим объемом, в котором рабочая волна, излучаемая источником, полностью поглощается веществом за один проход и не испытывает отражения от стенок камеры. Постепенное уменьшение СВЧ - поля в процессе его поглощения при таком однопроходном распространении в реакторе приводит к неоднородности нагрева и, таким образом, является очевидным недостатком реакторов данного типа.

В реакторах второго типа на так называемых стоячих волнах в качестве рабочей зоны используются объемные резонаторы, позволяющие увеличить величину электромагнитного поля в области, в которую помещается обрабатываемый материал, и таким образом, эффективность его нагрева.

Большинство функционирующих в настоящее время подобных систем основано на использовании наиболее простой схемы резонатора, представляющего собой объемную камеру (прямоугольного или круглого сечения) с рабочей стоячей волной (по которой эти реакторы и получили свою классификацию). Очевидным недостатком реакторов данного типа является чередование максимумов и минимумов электромагнитного поля, также приводящих к неоднородному нагреву материала. Решением данной проблемы является создание реакторов на основе многомодовых сверхразмерных резонаторов, выбор геометрии которых позволяет синтезировать требуемую структуру поля с равномерным распределением в заданной области (месте размещения перерабатываемого сырья). В этом случае структура поля в реакторе будет представлять собой суперпозицию нескольких определенных мод резонатора, которые эффективно возбуждаются используемым в конструкции СВЧ - источником. В данной работе проведена разработка конструкций подобных реакторов. Наконец, третья особенность, которую необходимо учитывать при проектировании реакторов СВЧ - пиролиза, связана с сильным изменением диэлектрических свойств (прежде всего, коэффициента поглощения) органического топлива в ходе данного процесса. Это происходит как из-за выпаривания воды из материала по мере нагревания (особенно, при переходе через точку кипения), так и под действием химических реакций, сопровождающих пиролиз. Изменение (уменьшение) коэффициента поглощения топлива может приводить к увеличению СВЧ - сигнала, отраженного от камеры реактора, и приводить к возрастанию тепловых нагрузок в микроволновом источнике, а также возникновению СВЧ - пробоев в различных узлах установки. Для предотвращения этого в конструкции реактора предлагается использование механической системы подстройки для регулировки величины отраженного СВЧ - сигнала.

Несмотря на значительный научный интерес к исследованиям термических и массообменных химико-технологических процессов под воздействием мощного СВЧ - излучения, универсального описания процессов пиролиза биоорганических материалов (биомассы и минералов биогенного происхождения: торфа, сланцевых пород, нефти и т.д.) в настоящее время не существует [97]. С одной стороны, это

связано со сложностью моделирования вероятностного многопараметрического процесса фрагментации органического вещества с многокомпонентной структурой, с другой, с необходимостью решения комплекса инженерно-технических задач разработки сложной сверхразмерной электродинамической системы реактора с учетом специфики различных видов органического материала, предполагающей работу в условиях высокой интенсивности СВЧ - полей.

В данной работе для моделирования динамики процесса СВЧ - пиролиза торфа с непрерывной откачкой была развита самосогласованная пространственно-временная модель, основанная на использовании следующей системы уравнений [98,99,100]:

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad \nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \cdot \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad \vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} + \sigma \int \vec{E} dt \quad (1-3)$$

$$\beta \cdot \rho_0 C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\alpha r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha r \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \sigma \langle |\vec{E}|^2 \rangle + \rho_0 C \cdot T \cdot \frac{\partial \beta}{\partial t} \quad (4)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = -(\beta - \beta_\infty) \cdot F \left(-\Sigma / kT \right), \quad (5)$$

где $\vec{E}, \vec{H}, \vec{D}$ - векторы электрического, магнитного полей и электрической индукции соответственно, T - локальная температура, α - коэффициент теплопроводности, Σ - энергия активации, σ - локальная проводимость вещества в реакторе, ρ_0 - исходная плотность, C - теплоемкость, $\rho_0 \beta_\infty$ - плотность твердого остатка после пиролиза. Уравнения Максвелла (1 - 3) описывают распространение и поглощение электромагнитных волн в передающем волноводном тракте и объеме реакторе, заполненного торфом. Выгорание торфа в процессе пиролиза характеризуется безразмерной плотностью $\beta = \rho(r,t)/\rho_0$. Для расчёта температурного поля в стенках реактора и волноводном тракте используется уравнение теплопроводности (4), которое имеет стандартную форму (в этой области необходимо принять $\beta = 1$). В случае расчёта температуры в объеме торфа в правой части уравнения включается объёмный источник нагрева $\sigma |E|^2$ и плотность вещества β уменьшается за счёт откачки продуктов пиролиза (происходит сток

массы и тепловой энергии). Предполагается, что твердый остаток при этом не подвержен осыпанию.

При термической фрагментации торфа происходит множество одновременных реакций распада сложных органических веществ, поэтому для учета расхода вещества в процессе используется формула Аррениуса (5) с эмпирическими параметрами β_∞ и Σ . Параметры к системе уравнений (1 - 5) подбирались в соответствии с условиями проводимых экспериментов.

На основе предложенной модели, описанной выше, был разработан оригинальный программный код. Работа этого программного кода осуществлялась следующим образом. Расчёт электромагнитных полей в системе выполнялся методом FDTD [90], проводилось численное решение разностных уравнений Максвелла в цилиндрической системе координат с учетом осевой симметрии. В используемой геометрии шаг пространственной сетки по обеим координатам (r, z) составлял ~ 0.5 мм (существенно малый в масштабе длины волны излучения $\lambda \sim 12$ см.) и совпадал с сеткой для уравнения теплопроводности. В отличие от уравнения теплопроводности в расчётах электромагнитных полей были задействованы только области пространства, представляющие собой объём резонатора, заполненный торфом, и подводный СВЧ - тракт. В уравнениях Максвелла металлические стенки предполагались идеально проводящими. Следует отметить, что в описанной модели уравнения Максвелла (1 - 3) и уравнения (4, 5) можно разделить. Это связано с разным характерным временем тепловых процессов и временем установления электромагнитных полей в резонаторе. Шаг по времени в методе FDTD выбран ~ 0.8 пс, при этом время установления СВЧ - полей составляло около 10 нс. Временной шаг сетки для уравнения теплопроводности был выбран 0.5 с. Таким образом, при решении уравнений (1 - 5) после установления СВЧ - полей проводился расчёт уравнения теплопроводности (4) на одном шаге по «тепловому» времени для всей пространственной сетки с объёмным тепловым источником, определяемым средним за период электрическим полем. На следующем шаге по времени после изменения пространственных распределений плотности β , температуры T и проводимости σ

снова проводилось вычисление электромагнитных полей по методу FDTD. Далее вычислительная процедура повторялась.

В качестве начальных условий для температурного поля принималось $T_0 = 25$ °С, исходная плотность $\beta(r, z, t=0) = 1$. Для электромагнитных полей на границах диэлектриков и идеальных проводниках задавались соответствующие граничные условия. В случае СВЧ - реактора на основе коаксиального резонатора (моделирование процесса пиролиза в котором приведено в данном разделе) на боковой стенке и на его торце со стороны откачного порта задавались граничные условия III рода:

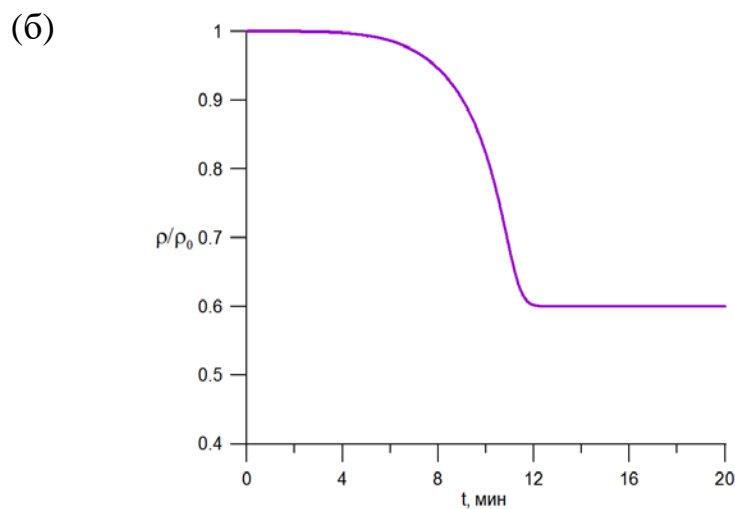
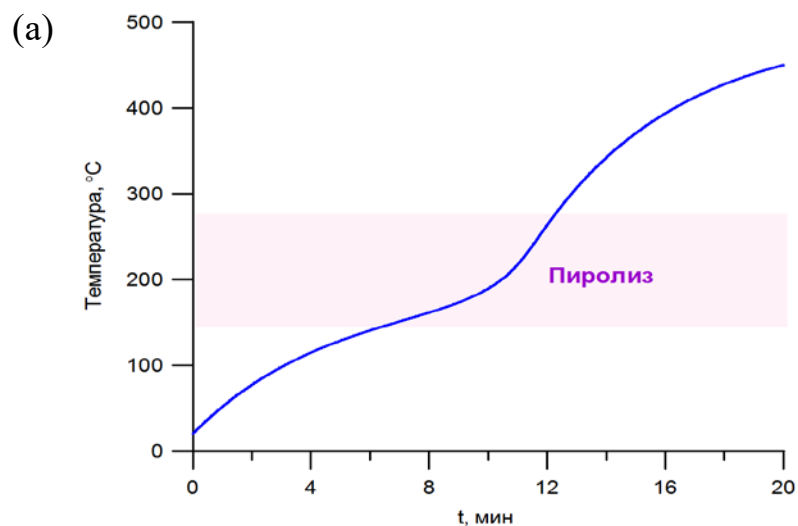
$$\frac{\partial T}{\partial n} = \frac{\alpha}{\lambda}(T - T_{\infty}), \quad (6)$$

где n - нормаль к поверхности (стенке реактора). На входном торце резонатора $z = 0$, охлаждаемом со стороны ввода водой, температура считалась фиксированной $T = T_0$. Потери тепла на излучение не учитывались. В уравнении теплопроводности в качестве материала внешней металлической стенки реактора предполагалась нержавеющая сталь, центрального стержня - латунь.

Моделирование процесса СВЧ - пиролиза в реакторе на основе коаксиального резонатора проводилось на основе созданного программного кода в рамках развитой модели, описанной выше. Геометрия и конструкция СВЧ - реактора соответствовала макету, описанному далее в разделе 3.3, поступающая в резонатор входная СВЧ - мощность принималась равной 0.1 кВт. Положительным аспектом этой системы с точки зрения моделирования является ее малый (в масштабе длины волны излучения) размер, таким образом, в рабочем объеме резонатора представлена только одна волна низшего ТЕМ - типа. Это существенно упрощает как расчеты, так и трактовку результатов измерений.

На Рисунке 3 показано изменение температуры в реакторе во времени (в точке максимального значения плотности энергии СВЧ - поля), а также изменение во времени плотности вещества и потеря массы в процессе пиролиза в предположении

непрерывной откачки. Динамика процесса пиролиза, полученная в рамках данного моделирования, хорошо согласуется с результатами экспериментов, приведенными в п. 3.3 (ср. Рисунки 3а и 21). Согласно моделированию вначале наблюдается рост температуры до $\sim 50 - 70$ °С (что соответствует сушке исходного образца), далее начинается мягкий пиролиз, который наступает при температуре около 150 °С в момент времени $t \approx 6$ мин и затем продолжается в течение времени около 6 - 7 мин (до момента времени $t \approx 12 - 13$ мин), в которое температура увеличивается до 250 - 270 °С (см. Рисунок 3а). При этом происходит конверсия около 50% исходного вещества (торфа) (Рисунок 3б), после чего процесс мягкого пиролиза прекращается (Рисунок 3в).



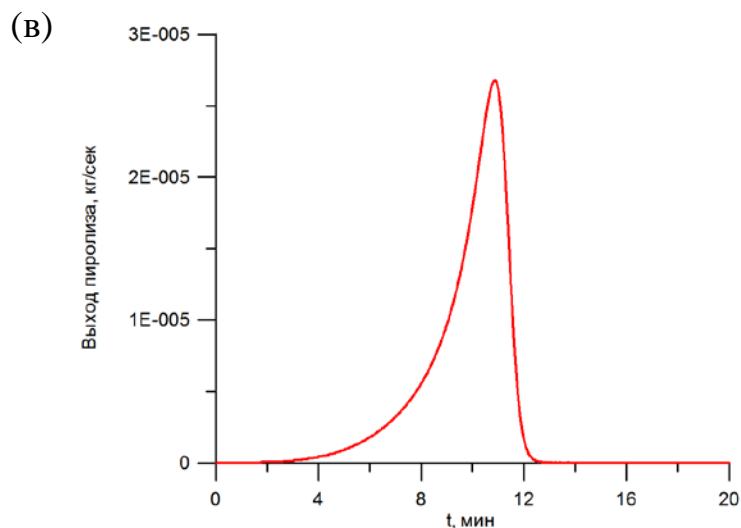


Рисунок 3 - Результаты моделирования динамики процесса СВЧ - пиролиза в лабораторном реакторе на основе коаксиального резонатора: изменение температуры (а) и плотности вещества во времени (б) в точке максимальной интенсивности поля, а также выход твердого продукта реакции (в).

Пространственное распределение поля внутри резонатора, заполненного торфом, на рабочей частоте 2.45 ГГц, а также плотности торфа в момент времени $t = 10$ мин показано на Рисунке 4.

Моделирование показало, что время нагрева торфа до начала пиролиза определяется, в том числе, тепловыми потерями через корпус реактора во внешнюю среду. В то же время, при непрерывной подаче СВЧ - мощности в реактор происходит превышение температуры, необходимой для протекания реакции мягкого пиролиза, что может приводить к перегреву центрального стрежня и тефлонового заполнения коаксиального кабеля.

Таким образом, в ходе обработки вещества необходимо управлять уровнем СВЧ - мощности для поддержания заданных температур. Согласно моделированию, в реакторе данного типа входной мощности на уровне 0.1 кВт достаточно для проведения мягкого СВЧ - пиролиза в диапазоне температур от 150 °С до 250 - 270 °С даже без внешней теплоизоляции резонатора. При этом за счёт низкой добротности резонатора, полностью заполненного торфом, отражение в источник не превышает уровня -10 дБ.

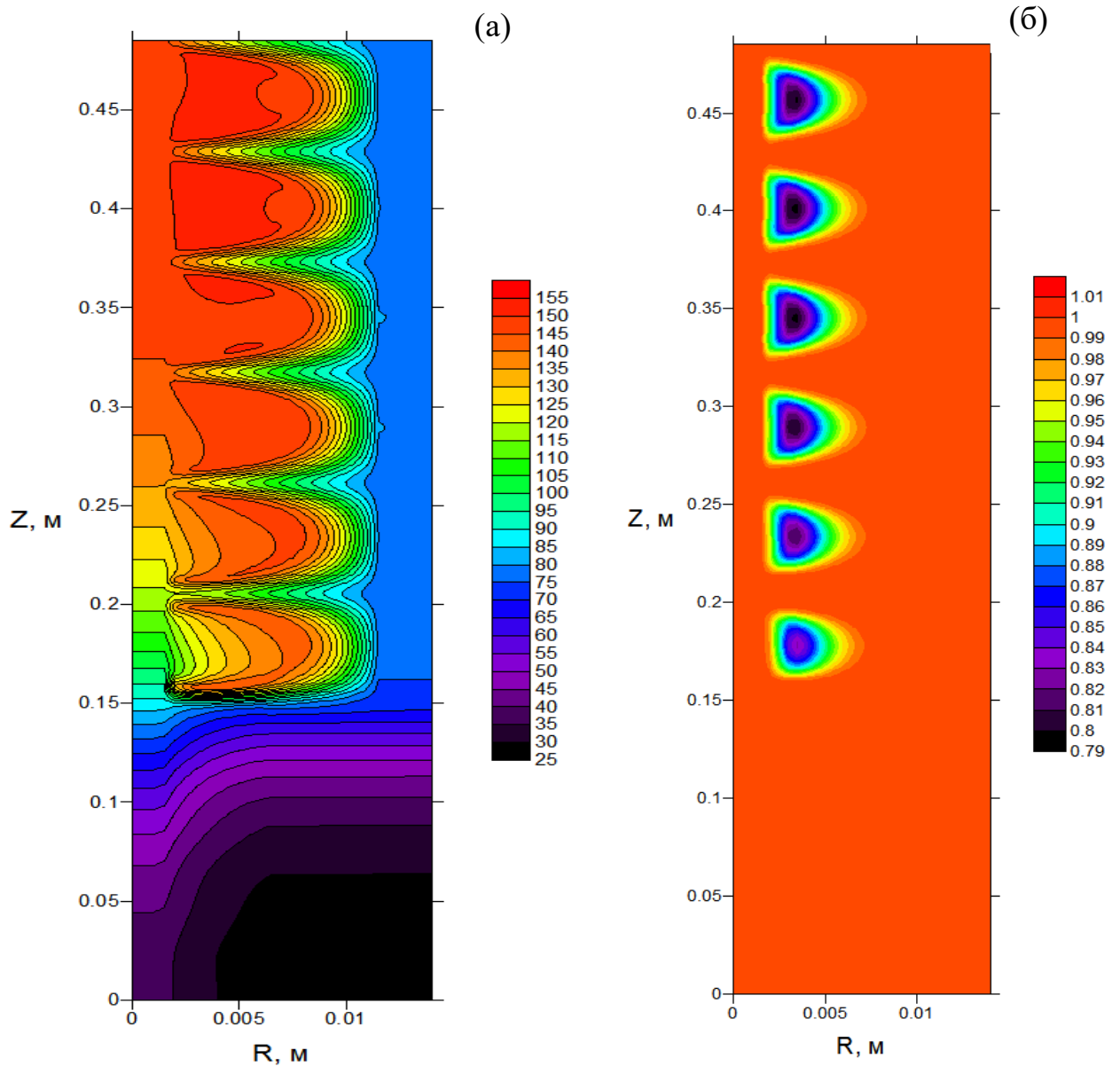


Рисунок 4 - Расчетные распределения температуры $T(r, z)$ (а) и плотности торфа $\beta(r, z)$ (б) в реакторе в момент времени $t = 10$ мин

Расчётный коэффициент отражения от реактора показан на Рисунке 5. Проведенные эксперименты показали, что коэффициент отражения в данной конструкции резонатора практически не изменялся в течении всего хода протекания реакции СВЧ - пиролиза.

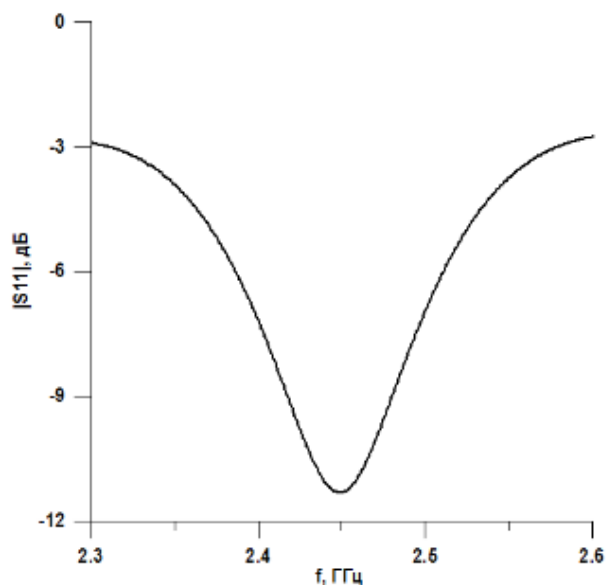


Рисунок 5 - Частотная зависимость коэффициента отражения от коаксиального резонатора (моделирование)

Следует отметить, что результаты проведенного теоретического анализа и компьютерного моделирования находятся в хорошем соответствии с данными проведенных экспериментальных исследований. Разработанная лабораторная установка была использована для определения области оптимальных физико-химических параметров для реализации мягкого пиролиза, исследованию особенностей протекания данных реакций и демонстрации преимуществ перед пиролизом, возникающим при термическом воздействии (называемым далее термический пиролиз). Подробный анализ данных экспериментов приведен далее в главе 3 и 4 настоящей работы. В то же время, проведенное моделирование показало, что для более детального анализа необходимо уточнение электродинамических и термодинамических характеристик торфа в уравнениях (1 - 6) и эмпирических параметров, характеризующих реакцию его пиролиза в уравнении (5). Дополнительные измерения параметров протекающих пиролитических реакций необходимы для расчёта и конструирования лабораторных реакторов и промышленных установок.

Как уже отмечалось выше, описанная экспериментальная установка на основе коаксиального резонатора предполагает использование в качестве рабочей

стоячую волну TEM - типа. Электрическое поле указанной волны имеет сильно неоднородное распределение по поперечному сечению резонатора. Это, согласно проведенному моделированию и результатам экспериментов, приводит к неоднородности нагрева внутри объема реактора. Таким образом, в реакцию пиролиза вовлечена только относительно небольшая, приосевая область резонатора, поэтому выход продуктов из реактора невелик. Одновременно, при слишком быстром подводе тепла может происходить карбонизация части торфа вблизи центрального стржня в максимумах стоячей волны (см. Рисунок 4 б).

2.2. Моделирование реактора для СВЧ-пиролиза торфа со сверхразмерным резонатором

Для устранения описанных выше недостатков, присущих установке СВЧ - пиролиза на основе коаксиального резонатора, имеющего малый размер в масштабе рабочей длины волны излучения и ориентированной на лабораторное исследование процессов при малой (~ 0.1 кг) загрузке топлива, был разработан СВЧ - реактор со сверхразмерным резонатором (характерные размеры которого по каждой из пространственных координат составляли несколько длин волн), позволяющий осуществлять воздействие и, таким образом, переработку до 3 кг органического сырья.

Основным направлением данной разработки на этапе конструирования была оптимизация геометрии электродинамической системы реактора и системы ввода излучения с целью увеличения эффективности передачи СВЧ - мощности от магнетрона в рабочий резонатор, а также обеспечения однородности нагрева торфа с целью увеличения выхода полезных продуктов, повышение электропрочности установки и срока службы СВЧ - источника и компонентов реактора [101]. Моделирование электродинамической системы проводилось с помощью трехмерного лицензионного кода CST Microwave Studio.

Проведенная в результате моделирования оптимизация геометрии позволила минимизировать коэффициент отражения от всей системы, включая каскад барьерных кварцевых окон (позволяющих осуществить их водяное охлаждение), до 7% на рабочей частоте СВЧ - источника (промышленного магнетрона) 2.45 ГГц. Структура СВЧ - поля во входном тракте, осуществляющем транспортировку СВЧ - излучения от магнетрона в рабочий резонатор, показана на Рисунке 6.

Модовый состав излучения, возбуждаемого в рабочем сверхразмерном резонаторе, представлен на Рисунке 7. Около 90% мощности сосредоточено в низшей моде $TE_{1,1}$ (кривая голубого цвета на Рисунке 7а), которая имеет высокую однородность распределения в центральной зоне резонатора. Оставшиеся около 10% мощности сосредоточено в моде $TM_{1,1}$ (кривая оливкового цвета на Рисунке 7а), также имеющей максимум поля в центральной части реактора, в которой располагается облучаемый материал. Пространственные структуры полей соответствующих волн на входе резонатора показаны на Рисунке 7б.

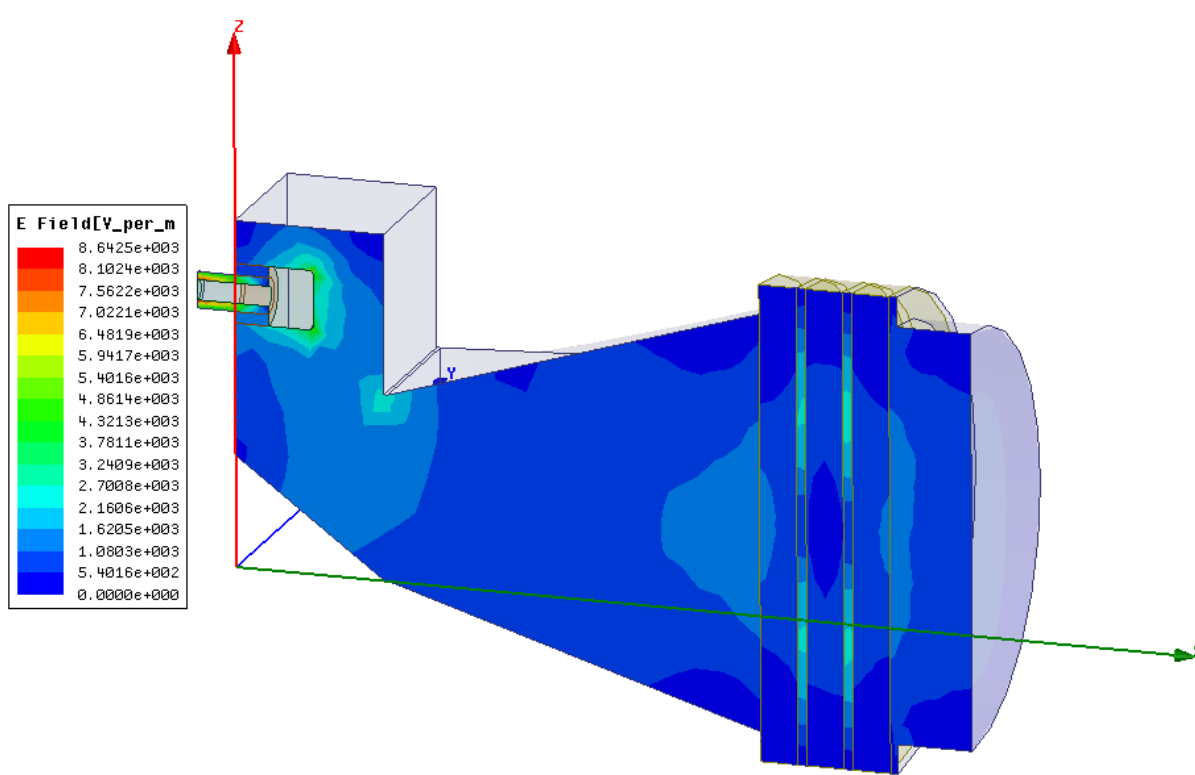
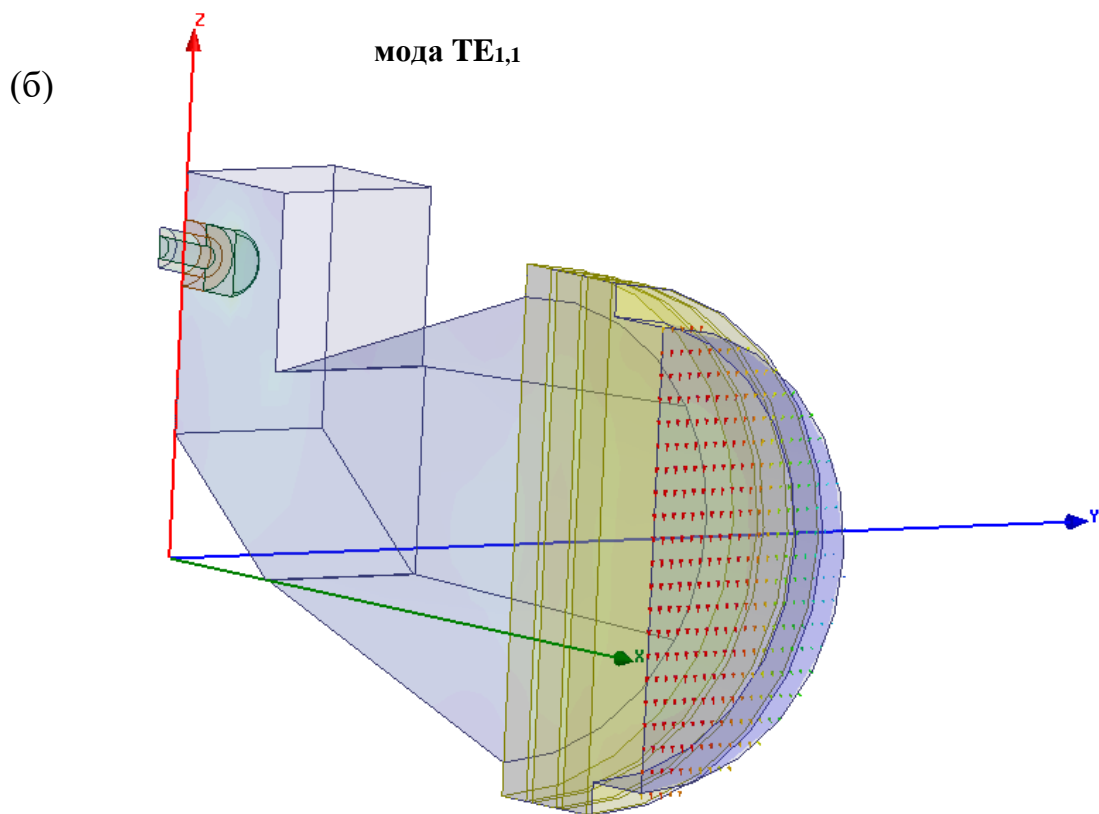
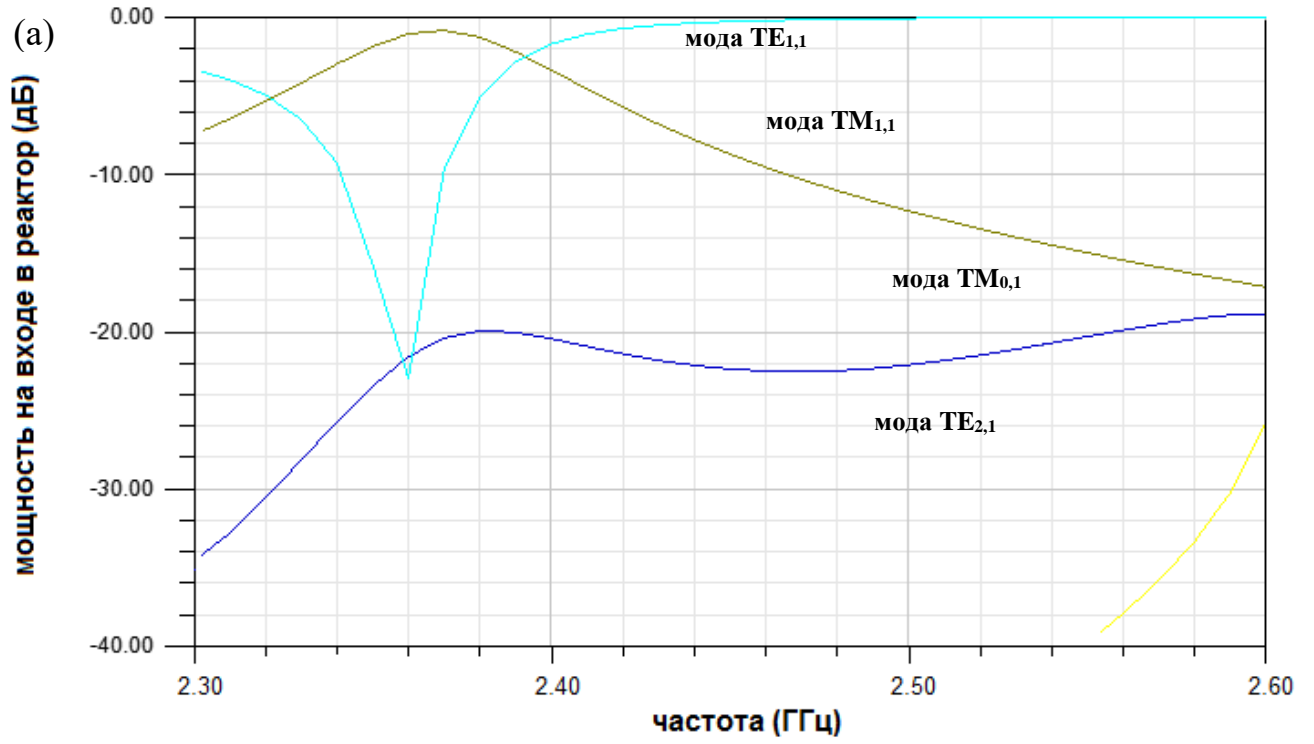


Рисунок 6 - Распределение модуля электрического поля в волноводном тракте, запитывающем пиролизный реактор, на частоте 2.45 ГГц



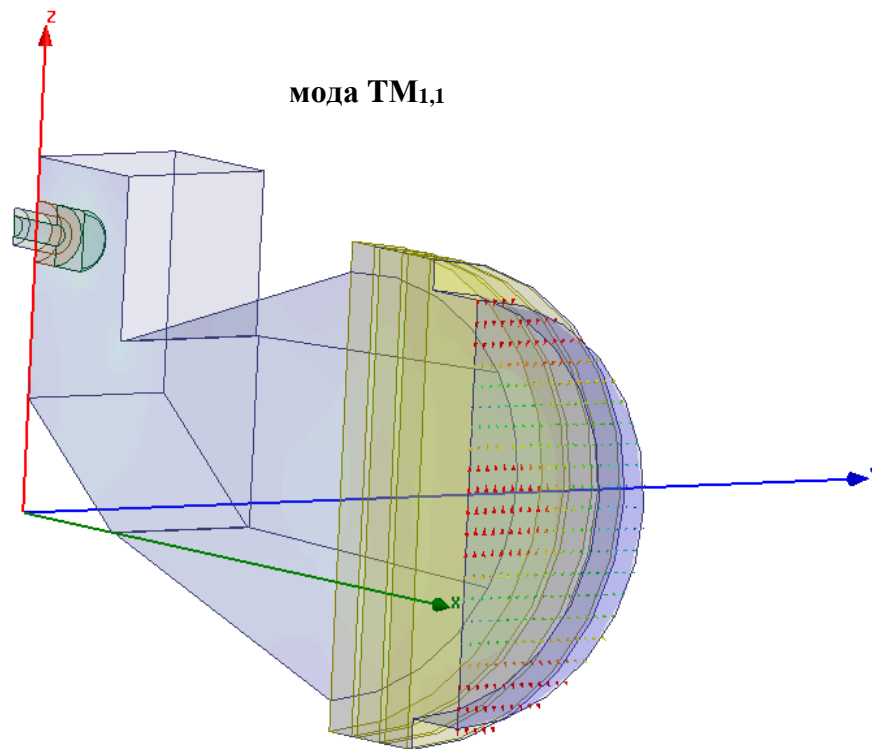


Рисунок 7 – Частотные зависимости мощности различных мод на входе в реактор (а) и пространственное распределение электрического поля соответствующих мод (б)

В ходе проведенных расчетов был выявлен ряд специфических проблем в работе экспериментального стенда, связанных с электродинамической системой ввода излучения в реактор [102]. Сложность согласования данной системы связана с заметным изменением поглощающей способности торфа при микроволновом нагреве, а также выделением смолистой фракции в процессе его СВЧ -переработки. Уменьшение коэффициента поглощения топлива в реакторе приводит к появлению заметных отражений СВЧ - мощности, что, в результате, существенно увеличивает тепловые нагрузки в магнетроне и, в итоге, снижает эффективность его работы.

Для решения указанной проблемы была разработана конструкция, позволяющая осуществлять механическую подстройку для согласования волноводной линии передачи СВЧ - мощности в процессе пиролиза торфа. Кроме этого, предлагается целесообразным введение в реактор небольшого дополнительного слоя химически неактивного СВЧ - поглощающего материала (например, нитрида кремния), чтобы избежать возможность резкого увеличения отражений в процессе реакции.

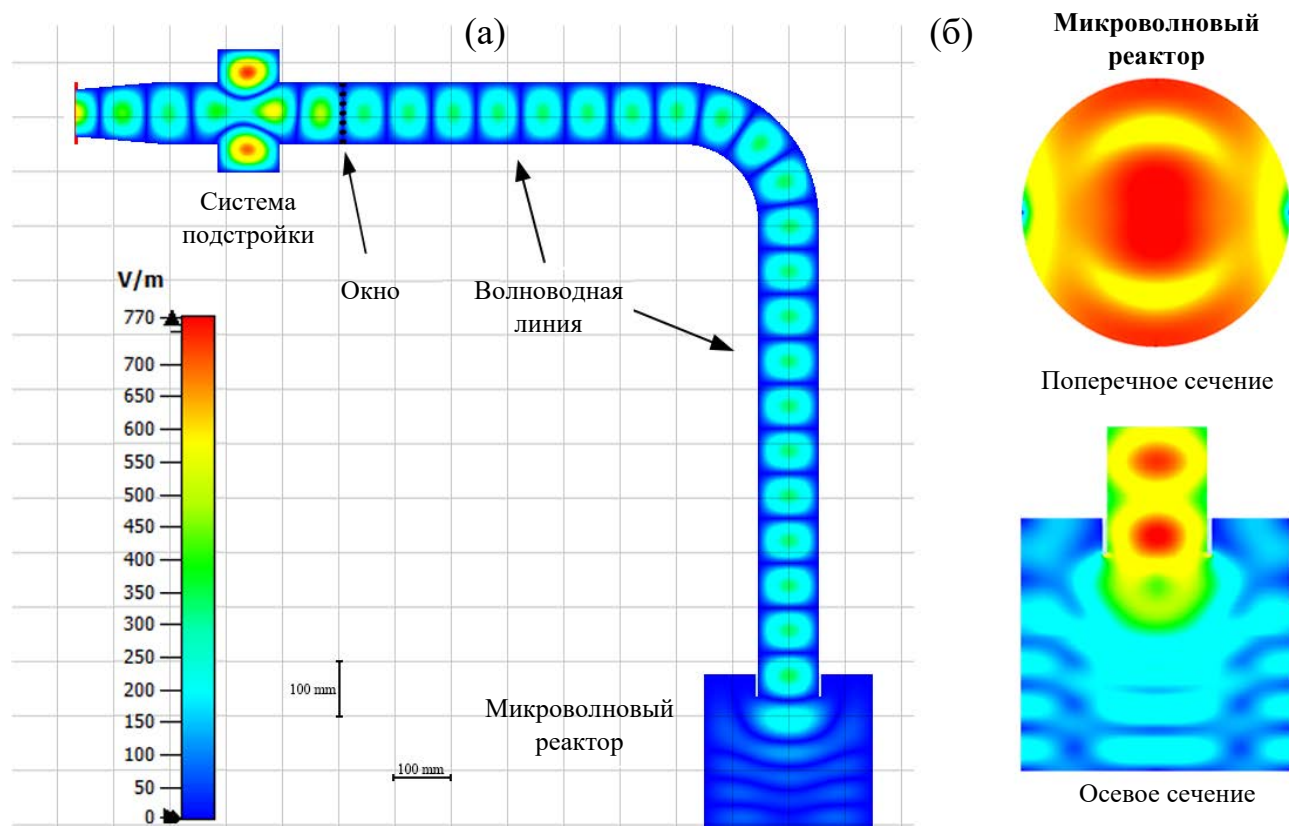


Рисунок 8 - Результаты проектирования и трехмерного CST - моделирования электродинамической системы пиролизного комплекса: мгновенная структура СВЧ - поля в оптимизированной линии передачи с системой согласования (а) и в различных сечениях сверхразмерного микроволнового реактора (б)

Оптимизированная электродинамическая система передачи включает в себя коаксиальный волноводный переход, «баночное» окно, а также серию поворотов прямоугольного стандартного волновода. Последние предлагается использовать для дистанционного удаления окна от объема реактора с целью уменьшения попадания на него смолистых продуктов реакции, содержащихся в остаточных газах. Для уменьшения тепловых нагрузок на барьерное окно и конденсации смолистых продуктов переработки должно использоваться водяное охлаждение секций «удлиненного» волноводного тракта, в качестве которого используется одномодовый («размерный») волновод. На Рисунке 8 показаны результаты трехмерного моделирования оптимизированной электродинамической системы реактора:

пространственное распределения СВЧ - поля в передающем волноводном тракте и рабочем сверхразмерном резонаторе.

2.3. Моделирование процессов термического и СВЧ-пиролиза в кварцевом реакционном сосуде

Моделирование процессов термического и микроволнового пиролиза проводилось с использованием коммерческого пакета CST Studio Suite, который подходит для мультифизических расчетов. Параметры моделирования соответствовали условиям эксперимента, описанного далее в главе 3. Целью теоретического анализа была разработка конструкции реактора, обеспечивающей корректное сравнение этих процессов, и методов проведения экспериментов в идентичных условиях.

Результаты трехмерного моделирования представлены на Рисунке 9. В данном моделировании использовалась одинаковая геометрия реакционного сосуда (стеклянная колба Вюрца). В случае термического пиролиза (см. Рисунок 9а) на внешней границе нижней стенки колбы задавался непрерывный источник тепла. Под источником тепла размещалась теплоизоляция, таким образом, все тепло подавалось по направлению к колбе. Границы расчетного объема были установлены на постоянную комнатную температуру. Моделирование микроволнового пиролиза проводилось в два этапа: расчет распределения СВЧ-поля в реакторе (этап 1), а затем распределение тепла при поглощении СВЧ-излучения в веществе (этап 2).

При моделировании микроволнового пиролиза (см. Рисунок 9б) колба была помещена внутрь металлического резонатора с входным волноводом, соединенным с источником СВЧ - излучения (магнетроном). В данном волноводе задавалась волна, падающая на реакционный сосуд сверху. Расчетные границы объема, представленные внешней поверхностью металлических стенок, были также установлены на постоянную комнатную температуру (но без учета потоков воздуха).

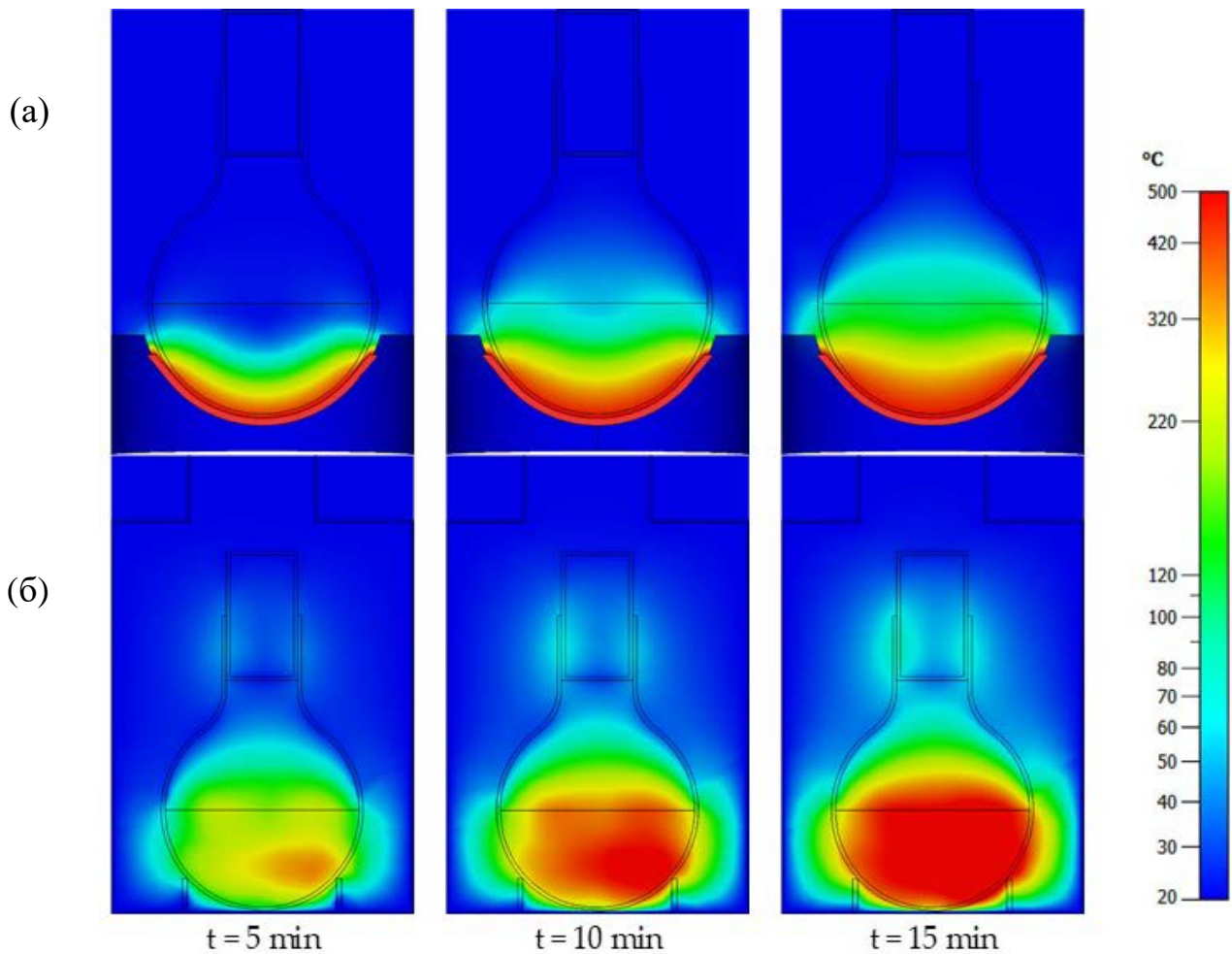


Рисунок 9 - Результаты трехмерного CST моделирования процессов распространения тепла при термическом (а) и микроволновом (б) пиролизе. Показано мгновенное распределение температуры в поперечном сечении реактора (реакционной колбы Вюрца) в различные моменты времени (используемая логарифмическая шкала температур показана справа)

Мощность в обоих случаях (источник тепла в виде нагревательного элемента и микроволновый источник) была принята равной около 500 Вт. Объем торфа во время моделирования был установлен на уровне половины загрузки реакционного сосуда, что составляло 200 г с учетом плотности торфа. Физические свойства среды, а именно теплоемкость и теплопроводность, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь и т.д. соответствовал справочным значениям [103], уточненным в ходе предварительных экспериментов (описанных далее в п. 3.1). Результаты моделирования, изображенные на Рисунке 9, демонстрируют

мгновенные распределения температуры в объеме реактора в моменты времени $t = 5$ мин, 10 мин и 15 мин [104]. Эти “моментальные снимки” иллюстрируют динамику распространения тепла по всему объему обрабатываемого материала. Проведенное моделирование подтверждает выводы качественного анализа. Так в случае теплового нагрева основным механизмом теплопередачи является теплопроводность, при которой тепло с течением времени распространяется от источника вглубь материала. Как показывает моделирование, этот процесс характеризуется крайне неоднородным распределением температуры по поперечному сечению реактора: перегрев в области источника и практически полное отсутствие нагрева в верхней части реактора. Это приводит к существенной разнице в условиях протекания реакции пиролиза в зонах реактора, расположенных на разном расстоянии от источника тепла.

Микроволновый нагрев материала иллюстрирует принципиально иную динамику. Объемный характер микроволнового поглощения приводит к почти равномерному нагреву, который фактически наблюдается с самого начала облучения. В этом случае с течением времени равномерность пространственного распределения температуры не нарушается. В результате протекание реакции пиролиза идентично, и наблюдается повышение температуры по всему объему реактора.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ПИРОЛИЗУ ТОРФА

Основная задача экспериментальных исследований, проведенных в рамках настоящей диссертационной работы, состояла в анализе основных технологических параметров пиролиза торфа под воздействием СВЧ - излучения и продуктов данной реакции в сравнении с пиролизом при термическом воздействии. Для этого в рамках работы была выполнена серия экспериментов по исследованию СВЧ - пиролиза на нескольких, специально сконструированных, экспериментальных стендах, подробно описанных далее, а также сравнительные эксперименты по определению специфических особенностей термического и микроволнового пиролиза. В ходе этих экспериментов было проведено:

1. сравнение скорости нагрева образцов при термическом и СВЧ - воздействии и скорости протекания пиролитических реакций в объеме обрабатываемых образцов при одинаковой подводимой удельной мощности;
2. оптимизация СВЧ - нагрева путем подбора теплофизических параметров процесса и электродинамических параметров системы (включая изменения конструкции установки);
3. сравнение составов продуктов пиролиза (его газовой, жидкой и твердой фракций);
4. тестирование и отработка процесса СВЧ - пиролиза для обеспечения долгой непрерывной работы реактора (включая его электронные компоненты) и достижения максимального выхода ценных продуктов реакции.

3.1. Эксперименты по измерению диэлектрических характеристик торфа на рабочей частоте 2.45 ГГц

Для проведения экспериментов по микроволновому пиролизу и их корректного сравнения с результатами моделирования необходимо уточнение

диэлектрических параметров (диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь) для используемых исходных образцов торфа и полученного углеродистого остатка, а также их теплофизических параметров (теплоемкость, насыпная плотность, влажность). Это связано с существенной неоднородностью состава, характерном для данного вида органических материалов, и, как следствие, большим разбросом в соответствующих справочных данных.

Для интерпретации результатов эксперимента была решена электродинамическая задача, описывающая процесс прохождения и отражения электромагнитной волны от слоя исследуемого вещества и основанная на методе сшивания полей на границах слоя. Этот метод приравнивает величину и производную электрического поля, состоящего из падающей, отраженной и распространяющихся внутри слоя волн, справа и слева от его границы. В результате получается система алгебраических уравнений с амплитудами соответствующих волн в качестве неизвестных, т.е. амплитудой отраженной волны R и амплитудами волн A и B внутри слоя (см. Рисунок 10).

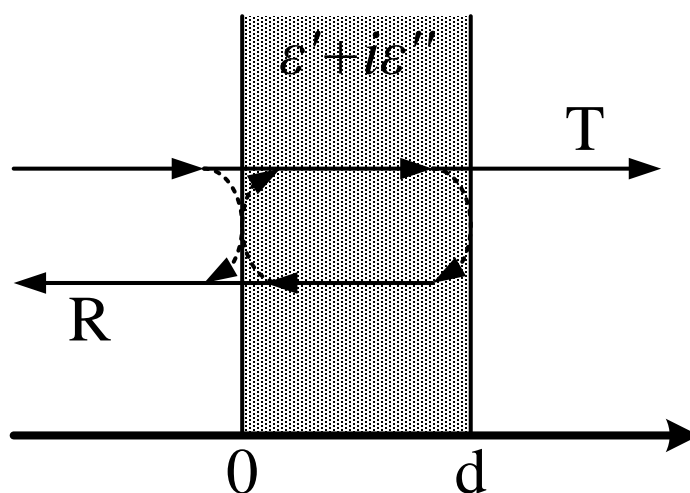


Рисунок 10 – Схема электродинамической модели для определения диэлектрических свойств торфа

Эти амплитуды зависят от комплексного значения диэлектрической проницаемости слоя. Далее, имея экспериментальные данные в виде измеренной зависимости коэффициента отражения от толщины слоя d , можно определить

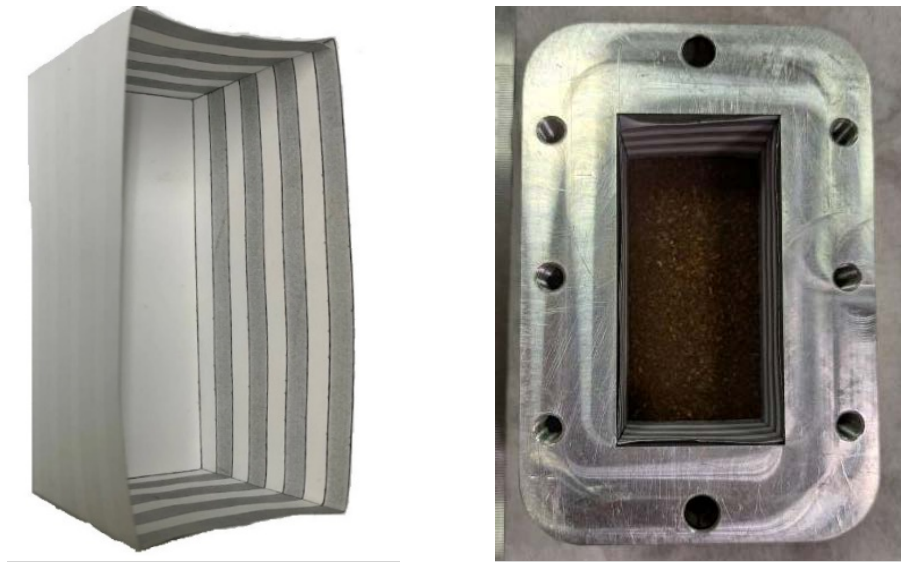
значение действительной части диэлектрической проницаемости и ее мнимой части (тангенса угла потерь) таким образом, чтобы решение электродинамической модели совпадало с экспериментальными результатами.

В качестве объектов для измерения диэлектрических параметров были взяты образцы торфа, предварительно подготовленные по ГОСТ 5396-77 и ГОСТ 13674-78. Для определения их диэлектрических параметров на рабочей частоте магнетрона 2.45 ГГц использовался волноводный метод [105,106]. Данный метод имеет ряд допущений и является наиболее точным для исследования сплошных сред с низкой диэлектрической проницаемостью, в которых участок волновода, заполненный материалом, остается одномодовым, т.е. с одной возможной структурой электромагнитного поля в поперечном сечении волновода. В рамках первого предположения подразумевалось, что моды более высокого порядка не будут возбуждаться в волноводе, если слой с торфяным порошком будет для этого достаточно однородным. Второе предположение заключается в том, что слой торфяного порошка следует насыпать как можно более равномерно, поскольку небольшие неоднородности могут приводить к ошибкам измерений, которые невозможно правильно учесть.

В ходе экспериментов по изучению диэлектрических свойств материалов измеряемые образцы помещались в кювету из бумаги (см. Рисунок 11а), которая, согласно предварительно сделанным измерениям, не вносила заметных искажений в полученные результаты, так как имела малую толщину в масштабе длины волны. Кювета с образцом размещалась внутри участка стандартного прямоугольного волновода (см. Рисунок 11б), который для рабочего диапазона частот имеет поперечное сечение 90 мм × 45 мм. Нагруженный таким образом волновод через коаксиально-волноводный переход был подключен к векторному сетевому анализатору, измеряющему частотную характеристику коэффициента отражения (см. Рисунок 11в).

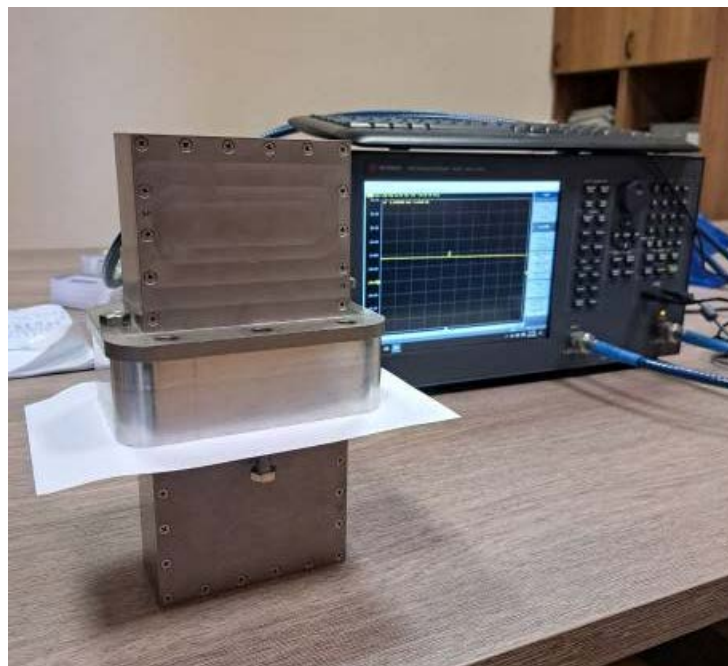
В результате экспериментов были измерены коэффициенты отражения рабочей волны при различной толщине слоя торфа. По экспериментальным данным диэлектрические характеристики торфа были определены в рамках

процедуры сравнения с электродинамической моделью, описанной выше. График соответствия расчетных значений с восстановленными по результатам экспериментов параметрами представлен на Рисунке 12.



а

б



в

Рисунок 11 - Фотографии экспериментов по измерению зависимости коэффициента отражения и прохождения от толщины слоя торфа в волноводе (а - бумажная кювета до заполнения, б - кювета, заполненная торфом, в стандартном прямоугольном волноводе, в - процесс измерений)

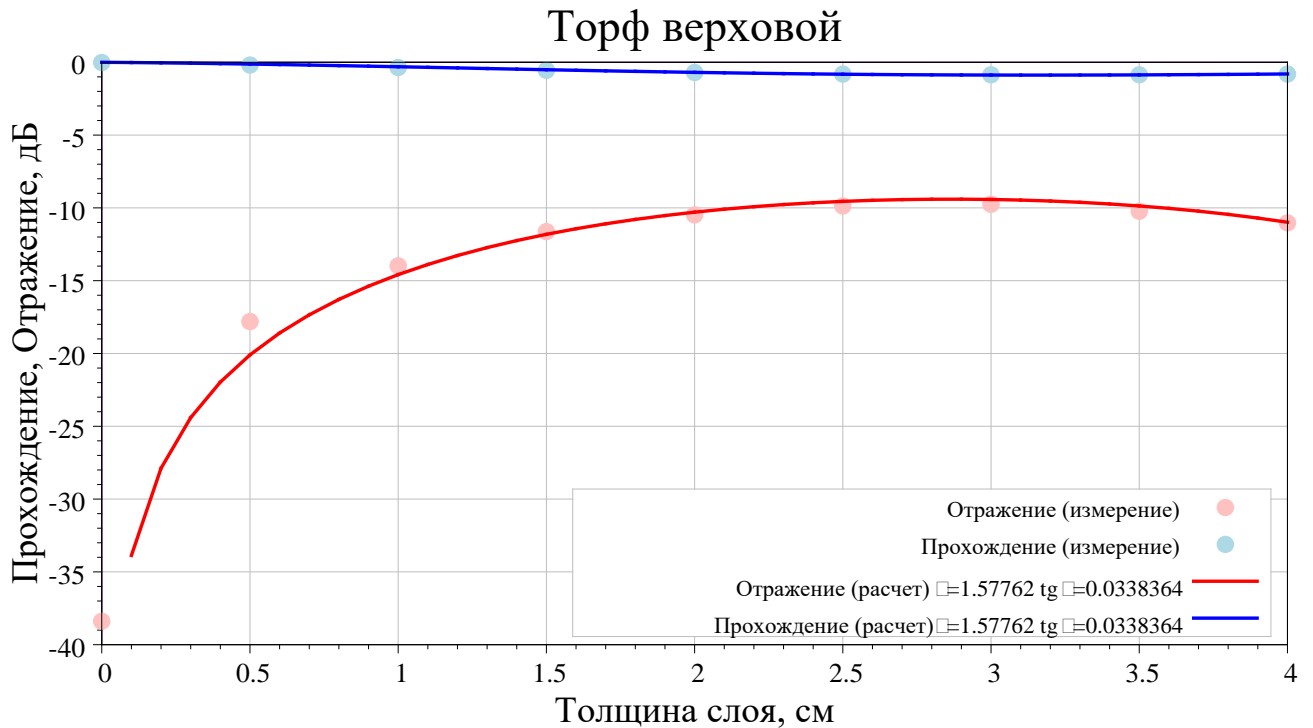


Рисунок 12 - Зависимость коэффициентов отражения и прохождения СВЧ - волны через слой верхового торфа различной толщины. Сравнение экспериментальных данных и восстановленных результатов теоретического анализа.

Измеренные диэлектрическая проницаемость и тангенс угла потерь исходного образца верхового торфа на частоте 2.45 ГГц составили 1.58 и $3.4 \cdot 10^{-2}$ соответственно. Измеренные диэлектрическая проницаемость и тангенс угла потерь углеродистого остатка после облучения на частоте 2.45 ГГц составили 3.88 и $7.2 \cdot 10^{-2}$ соответственно. Детальное изложение экспериментальных исследований диэлектрических свойств торфа в частотном диапазоне 150 - 250 ГГц приведены в Приложении 1.

В серии предварительных экспериментов также были исследованы теплофизические свойства образцов торфа. Насыпная плотность измерялась при различных температурах и влажности. Используемый метод основан на измерении массы торфа после свободного падения внутри контейнера известного

объема [97]. По указанному методу насыпная плотность до облучения составила 273 кг/м^3 при комнатной температуре и влажности.

Теплоемкость торфа измеряли калориметрическим методом путем охлаждения образца по следующему алгоритму. Вначале было проведено калибровочное измерение для определения постоянной калориметра. Для этого была собрана система из калориметрического сосуда, наполненного дистиллированной водой, мешалки и электронной термопары К-типа. Описанную систему выдерживали в состоянии покоя в течение 5 минут, чтобы все части калориметра имели одинаковую температуру, затем каждые 30 секунд в течение 5 минут производили измерение температуры, чтобы убедиться, что температура не меняется. Затем в систему добавляли немного льда известной массы, измеряли изменение температуры каждые 30 минут и регистрировали окончание значительного изменения температуры ($0.02 \text{ }^\circ\text{C}$). После этого был проведен аналогичный эксперимент с нагретым образцом торфа. В результате экспериментов средняя теплоемкость торфа была измерена как $1550 \text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$.

3.2. Эксперименты по термическому пиролизу торфа с использованием электронагревательного элемента

Целью данных экспериментов являлось сравнение термического и СВЧ - пиролиза с целью определения преимуществ подхода с использованием микроволнового излучения. Для исследования процесса термического пиролиза торфа по результатам проведенного моделирования (представленного в п. 2.3) была сконструирована и изготовлена экспериментальная установка, технологическая блок-схема которой приведена на Рисунке 13, ее фотография - на Рисунке 14 [107]. Основной частью данного реактора являлся реакционный сосуд из кварцевого стекла (колба Вюрца), в качестве источника тепла использовался тепловой электрический нагреватель (ТЭН) марки ESB-4120 мощностью 510 Вт .

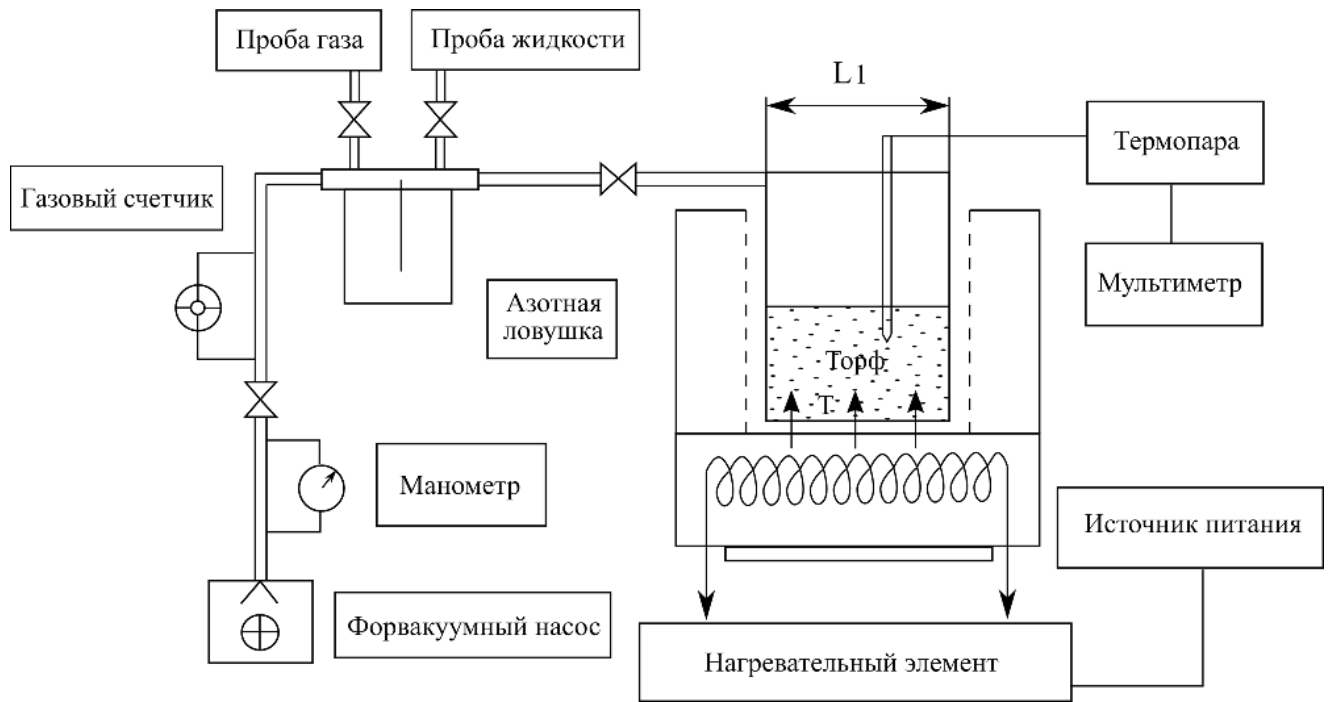


Рисунок 13 – Технологическая блок-схема установки по термическому пиролизу с использованием электронагревательного элемента

В серии проведенных экспериментов навеска с торфом помещалась в реакционный сосуд объемом 500 мл, загрузка торфа составляла от 0.1 до 0.3 кг. Сосуд закрывался стеклянной пробкой на притертых шлифах на вакуумной смазке и погружался в чашу электронагревательного элемента, который далее подключался к регулятору напряжения марки ES-2100. Измерение затрат мощности питания в экспериментах осуществлялось с помощью бытового счетчика электроэнергии. Температура измерялась термопарой, погруженной в торф через вакуумно-плотную резиновую пробку. Нагрев осуществлялся около 10 минут до достижения уровня 250 - 270 °С, данная температура поддерживалась далее на протяжении 40 минут. Газообразные продукты пиролиза откачивались вакуумным насосом через азотную ловушку, из которой далее отбирались образцы газовой фракции. Образцы жидкой (маслянистой) и твердой фракции отбирались в пробоотборники по окончании теплового воздействия. Газообразная и жидкая фракции были проанализированы на хромато-масс-спектрометре, анализ углеродистого остатка осуществлялся с использованием элементного анализатора.



Рисунок 14 - Фотография экспериментальной установки пиролиза торфа с электронагревательным элементом: 1 - термопара, 2 - реакционный сосуд (кварцевая колба Вюрца), 3 - навеска с торфом, 4 - электронагревательный элемент, 5 - откачной порт форвакуумного насоса, 6 - азотная ловушка

3.3. Эксперименты по СВЧ - пиролизу торфа в кварцевом сосуде

Для проведения корректного сравнения реакций термического и СВЧ - пиролиза была разработана микроволновая установка, максимально близкая к описанной в разделе 3.2 по геометрии и технологическим параметрам. В качестве реактора использовался такой же как в описанной выше серии экспериментов реакционный сосуд (кварцевая колба Вюрца того же размера), который в данной серии экспериментов помещался в теплоизолированную камеру, находящуюся под

воздействием СВЧ – излучения [108]. Технологическая блок-схема данной установки представлена на Рисунке 15.

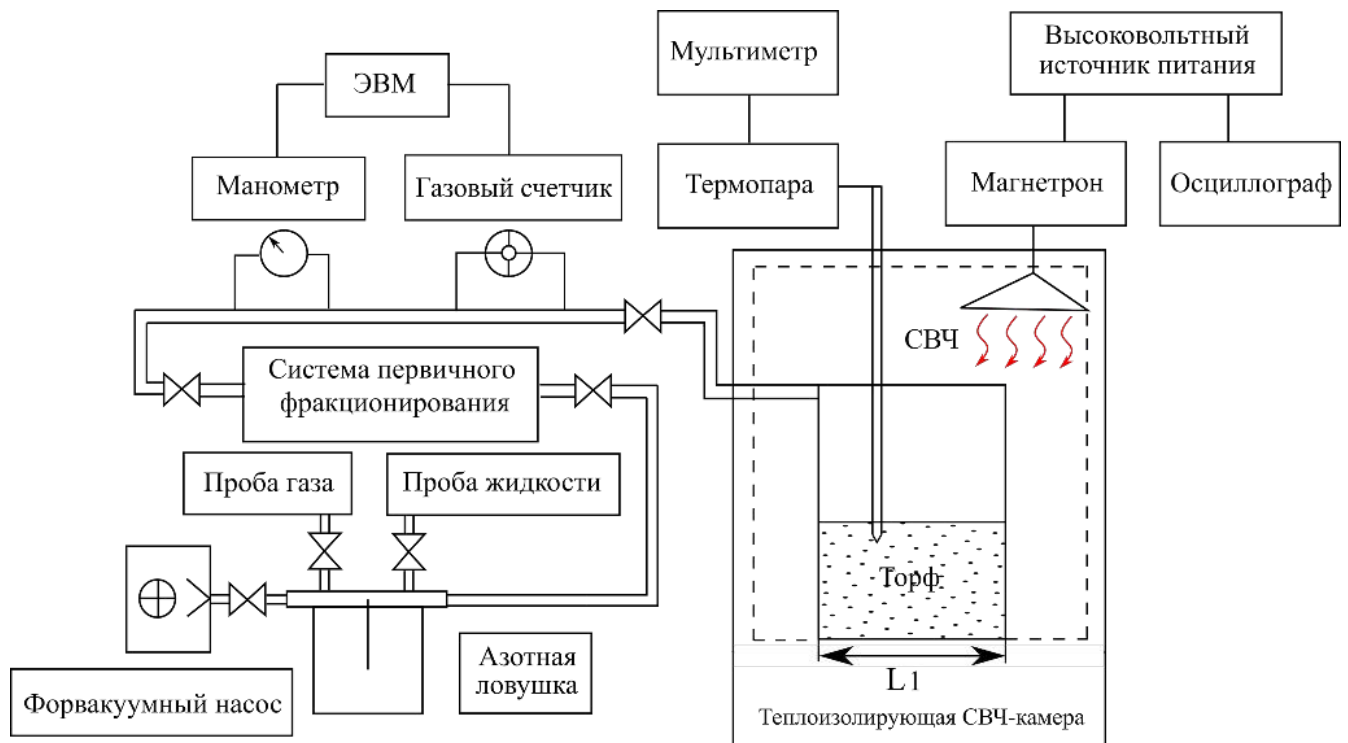


Рисунок 15 - Технологическая блок-схема лабораторной установки по СВЧ - пиролизу торфа на основе кварцевого реакционного сосуда

Навеска с торфом помещалась в объем реакционного сосуда, позволяющего осуществлять загрузку $\sim 0.1 - 0.3$ кг торфа. Герметизация колбы по-прежнему осуществлялась стеклянной пробкой на притертых шлифах через вакуумную смазку. Отвод колбы был подключен через систему гибких резиновых шлангов к системе первичного и вторичного фракционирования, далее через азотную ловушку к вакуумному насосу. Теплоизолированная камера служила резонатором для СВЧ - волн и была непрозрачной для излучения используемого частотного диапазона, обеспечивая, таким образом, безопасную для персонала работу. В качестве источника СВЧ - излучения использовался промышленный магнетрон частотой 2.45 ГГц и мощностью 0.7 кВт, имеющий дополнительное водяное охлаждение. С учетом КПД магнетрона $\sim 70\%$ это соответствовало мощности излучения около 500 Вт (т.е. совпадало с мощностью ТЭНа в установке, описанной

в п. 3.1). Питание магнетрона осуществлялось специализированным высоковольтным источником, позволяющим управлять его выходной мощностью. Для контроля сигналов магнетрона использовался осциллограф, который осуществлял визуализацию импульсов напряжения и тока электронного пучка, а также выходного СВЧ - импульса. Давление в колбе контролировалось манометром, количество выделившегося газа - газовым счетчиком. Температура выходящих из колбы газов измерялась термопарой, время эксперимента - секундомером. Внешний вид установки показан на Рисунке 16.



Рисунок 16 - Внешний вид установки СВЧ - пиролиза на основе кварцевого реакционного сосуда: 1 - газовый счетчик, 2 - система водяного охлаждения магнетрона, 3 - магнетрон, 4 - реакционный сосуд (колба Вюрца), 5 - изолирующая камера, 6 - манометр, 7 - высоковольтный источник питания магнетрона, 8 - осциллограф

Разница в механизмах нагрева в различных типах установок, продемонстрированная в рамках моделирования, была подтверждена в ходе экспериментов результатами измерений с использованием тепловизионной камеры (ср. Рисунок 9 и Рисунок 17) [104]. Тепловой нагрев электронагревательными элементами (а также источниками огня) характеризуется большой неоднородностью распределения температуры в реакторе, ярко выраженный максимум которой сосредоточен вблизи стенки контакта с источником тепла (Рисунок 17а). Как обсуждалось ранее, неравномерный нагрев образца приводит к разной скорости реакции в разных частях реактора. Это подтверждается анализом продуктов реакции, проведенным в ходе экспериментов, который демонстрирует участки высокотемпературного выгорания топлива вблизи стенки, в то время как удаленная от источника тепла часть топлива остается практически незатронутой теплом и не подвергается обработке.

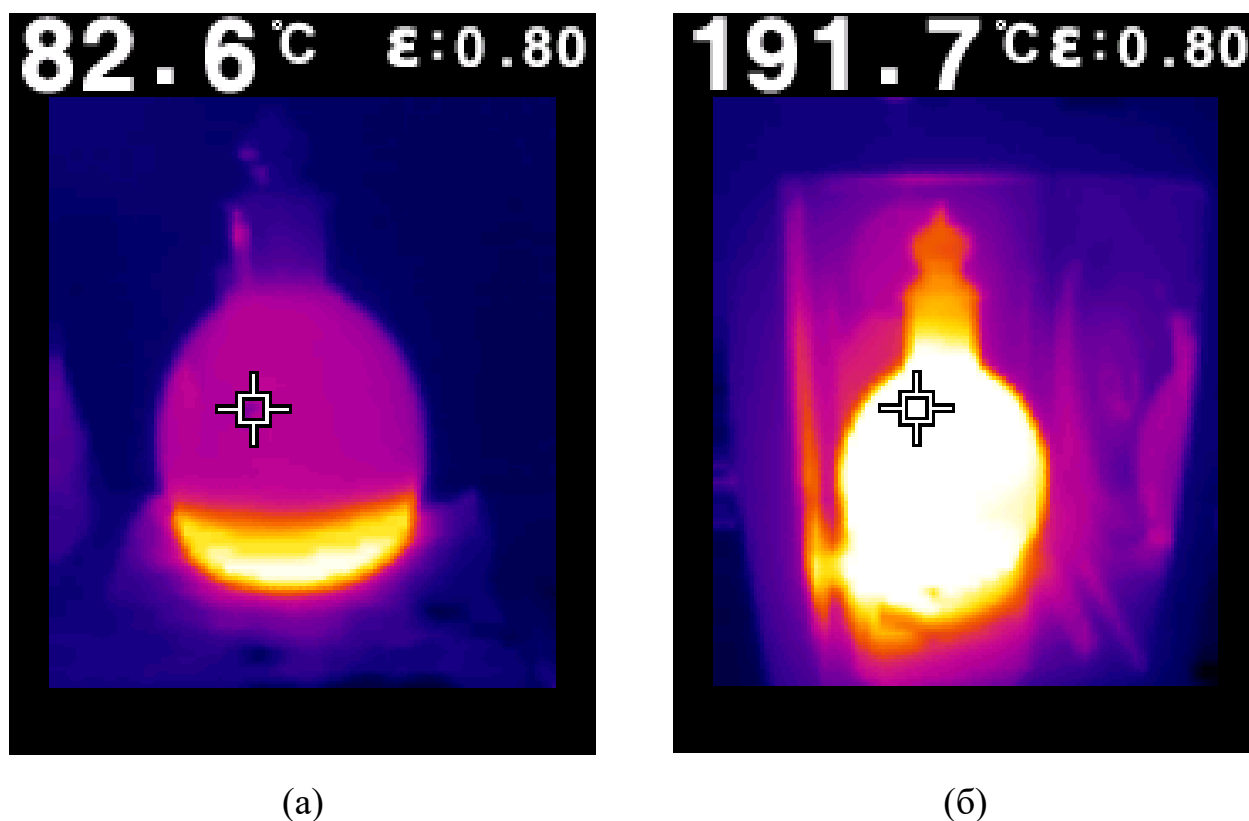


Рисунок 17 - Тепловые карты, снятые с помощью тепловизора в экспериментах по деструкции торфа в реакционном сосуде при термическом (а) и микроволновом (б) нагреве.

В то же время объемный характер нагрева, который проявляется в случае микроволнового воздействия, приводит к почти равномерному распределению температуры в реакторе (Рисунок 17б), что обеспечивает идентичное протекание реакции пиролиза по всему объему загрузки. Таким образом, проведенные эксперименты демонстрируют более глубокую и равномерную переработку торфа.

В ходе экспериментов по СВЧ-пиролизу торфа жидкие продукты, оставшиеся в реакторе, разлагались и вскипали, при этом капли конденсировались на внутренней поверхности реактора, что приводило к локальным перегревам. В одном из экспериментов подобный перегрев привел к образованию трещины и, в итоге, поломке реактора. На основании этого был сделан вывод о том, что в конструкции разрабатываемых реакторов необходимо использовать металлический корпус, уменьшить число стеклянных компонентов в узлах, подверженных высоким температурам и перепадам давления, а также снизить вероятность контакта жидкости с наиболее хрупкими частями реактора. Стоит отметить, что в зонах локального перегрева процесс деструкции органического топлива интенсифицируется - в проведенных экспериментах в этих областях мы наблюдали изменение цвета твердого продукта и смол. Вероятно, это может быть связано с образованием углеродистого остатка и жидких продуктов, имеющих более сильное поглощение СВЧ-излучения.

В то же время, по результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что разработанный прототип реактора является удобной установкой для проведения модельных экспериментов по исследованию процессов СВЧ-воздействия на органические материалы различных видов при невысоких значениях мощности излучения (~ 500 Вт), малом объеме загрузки обрабатываемого материала ($\sim 0.1 - 0.3$ г) и относительно низких температурах воздействия (до $200 - 250$ °С). Достоинством данной установки является возможность визуализации исследуемых процессов, сравнение различных типов источников тепловой энергии и др.

3.4. Эксперименты по СВЧ-пиролизу торфа в коаксиальном резонаторе

Ввиду очевидной небезопасности долговременных работ на описанной установке в силу хрупкости реакционного сосуда, для проведения дальнейших экспериментальных исследований фрагментации торфа под воздействием СВЧ-излучения был разработан лабораторный реактор с электродинамической системой в виде коаксиального резонатора. Технологическая блок-схема этой установки представлена на Рисунке 18, чертеж общего вида коаксиального резонатора - на Рисунке 19.

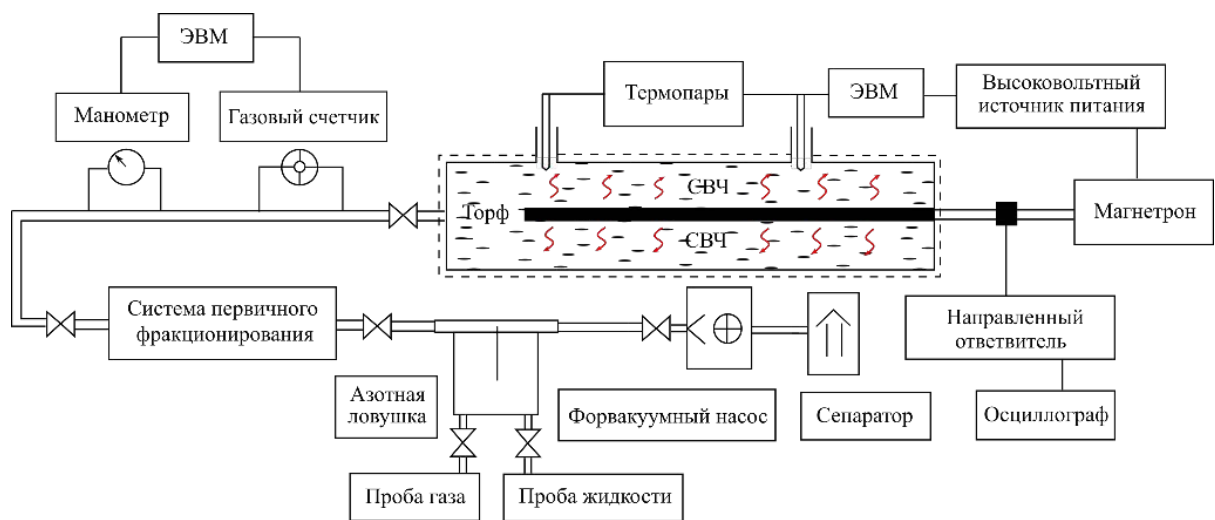


Рисунок 18 – Технологическая блок-схема лабораторной установки СВЧ - пиролиза на основе коаксиального резонатора

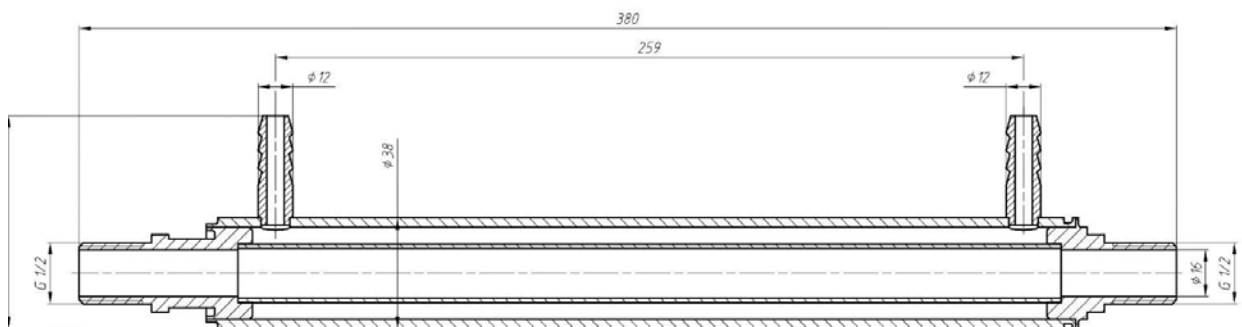


Рисунок 19 – Сборочный чертеж коаксиального резонатора лабораторного реактора СВЧ - пиролиза

Целевое назначение данной установки - возможность проведения быстрого качественного анализа и подбора параметров при СВЧ - обработке малых масс (до 0.1 кг) органических материалов под воздействием микроволнового излучения с относительно небольшим (~ 0.1 кВт) уровнем мощности [98].

В качестве источника СВЧ - излучения в данной установке (Рисунок 20), как и ранее, использовался промышленный магнетрон (1) со специализированным высоковольтным источником питания (2), позволяющим устанавливать заданный уровень выходной СВЧ - мощности. Передача излучения от магнетрона в реактор осуществлялась с помощью гибкого коаксиального кабеля (3). Реактор представлял собой коаксиальный резонатор (4), который полностью заполнялся торфом.

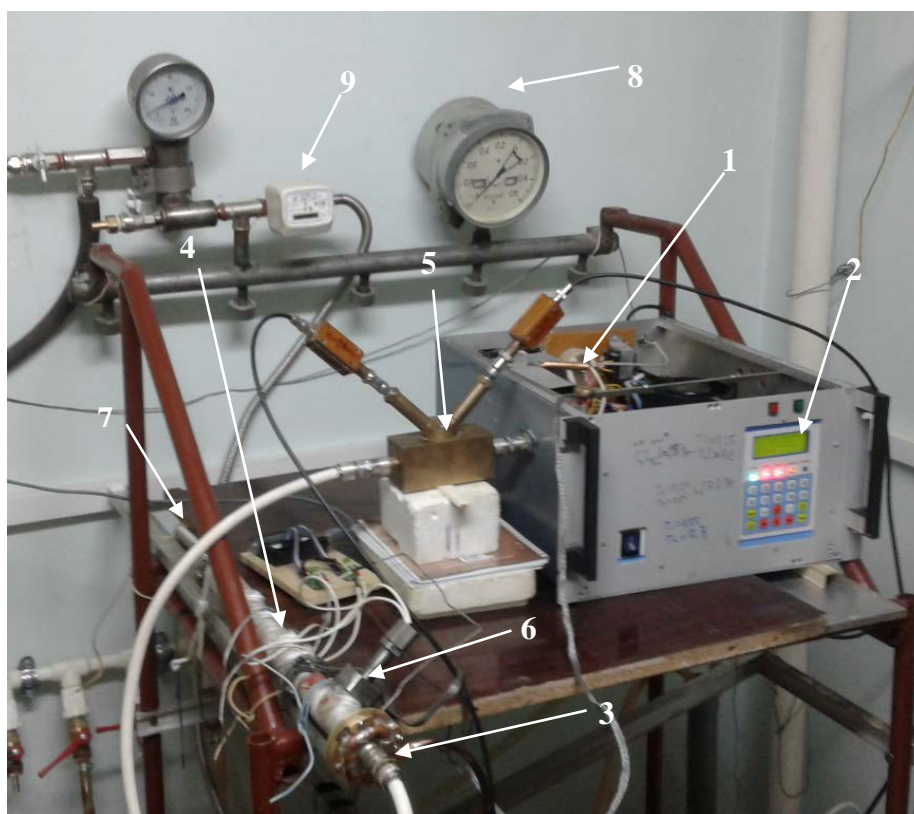


Рисунок 20 - Фотография лабораторной установки СВЧ - пиролиза торфа на основе коаксиального резонатора: 1 - СВЧ-источник (промышленный 2.45 ГГц магнетрон); 2 - высоковольтный источник питания; 3 - устройство ввода СВЧ -мощности с использованием коаксиального кабеля; 4 - лабораторный СВЧ -реактор на основе коаксиального резонатора; 5 - направленный ответвитель; 6 - термопара; 7 - откачной порт с охлаждением отработанных газообразных фракций; 8 - манометр; 9 - газовый счетчик

Оптимизация параметров установки проводилась на основе моделирования динамики процесса СВЧ - пиролиза, которое подробно изложено ранее в п. 2.1. В частности, для уменьшения коэффициента отражения излучения от нагруженного резонатора - реактора на рабочей частоте 2.45 ГГц в рамках моделирования проводилась оптимизация длины резонатора. Настройка резонатора с магнетроном выполнялось с помощью панорамного измерителя КСВН Р2-78. При этой настройке, согласно проведенным тестам, отражение не превышало уровня -10 дБ в рабочей полосе частот 2.4 - 2.55 ГГц. Для контроля отраженного сигнала в процессе СВЧ - пиролиза в коаксиальный тракт был включен направленный ответвитель (5). Измерение температуры проводилось на внешней границе торфа с помощью термопары (6). Загрузка реактора верховым сфагновым торфом при влажности 50% составляла около 0.1 кг.

В данной серии экспериментов мощность СВЧ - излучения, вводимая в реактор, устанавливалась на уровне 0.1 кВт. Это ограничение связано с тепловым нагревом коаксиального ввода резонатора. Продукты пиролиза выводились с противоположной относительно СВЧ - ввода стороны резонатора через откачной порт (7). Жидкая фракция оседала в системах первичного и вторичного фракционирования, а пиролизный газ осаждался и фиксировался в криогенной ловушке. Для контроля процесса откачки газа использовались манометр (8) и газовый счетчик (9).

Достоинством данной конструкции (с загрузкой небольшим количеством топлива) является возможность быстрого достижения температуры, необходимой для осуществления реакции мягкого пиролиза, при относительно малом уровне мощности, указанном выше. К недостаткам установки следует отнести неравномерность нагрева образца, обусловленную спецификой распределения поля в коаксиальном резонаторе (амплитуда поля убывает от внутренней оболочки к внешнему стержню коаксиального резонатора обратно пропорционально радиальной координате).

В ходе экспериментов для уменьшения содержания воды производился предварительная сушка торфа в реакторе. Далее осуществлялся его нагрев в

течение 10 минут до достижения температуры 250 °С на внешнем контуре установки. На Рисунке 21 показано измеренное значение температуры торфа вблизи стенки коаксиального резонатора в процессе пиролиза, которое согласуется с результатами моделирования динамики протекания этой реакции, приведенными в разделе 2.1.

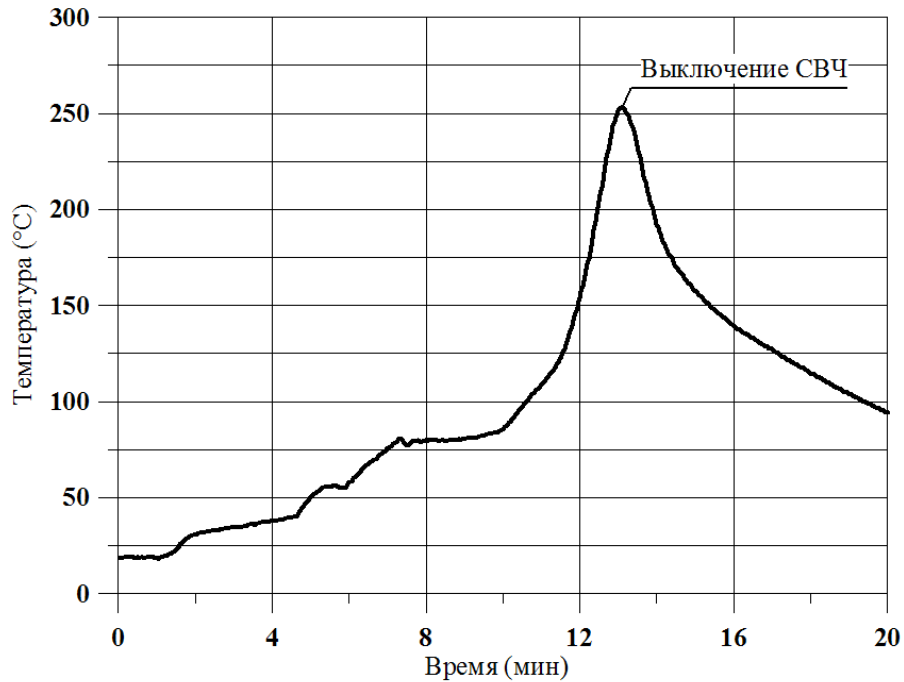


Рисунок 21 - Результаты измерения температуры торфа процессе СВЧ - пиролиза в лабораторном реакторе на основе коаксиального резонатора

3.5. Эксперименты по СВЧ-пиролизу в сверхразмерном реакторе

Для проведения полномасштабного исследования процесса СВЧ - пиролиза с определением количественных характеристик данной реакции был разработан макет сверхразмерного СВЧ – реактора [109,110]. Целью этих экспериментов было уточнение оптимальных физико-химических условий протекания реакции пиролиза в увеличенном объеме сырья (до ~ 1 - 3 кг), который позволяет минимизировать «вероятностный» характер процентного выхода жидких и газообразных продуктов и повысить повторяемость экспериментальных данных.

Оптимизация условий протекания реакции СВЧ - пиролиза в ходе данных экспериментов была направлена на увеличение высокого выхода горючих компонентов и уменьшение вредных примесей, что должно в перспективе обеспечить высокую энергоэффективность и экологическую чистоту производств, работающих на базе СВЧ - систем. Технологическая блок-схема экспериментальной установки представлена на Рисунке 22.

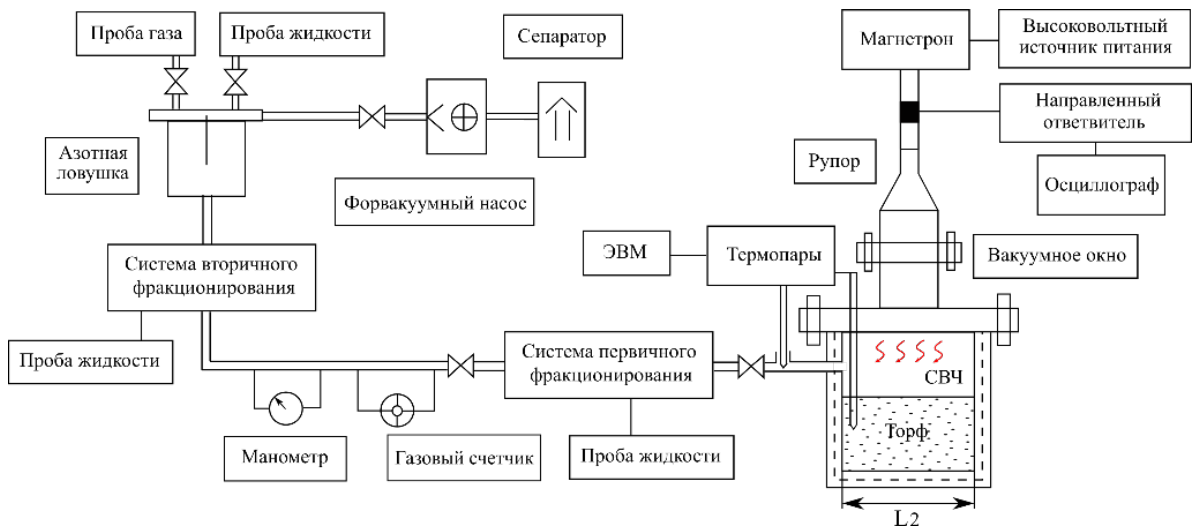


Рисунок 22 - Технологическая блок-схема экспериментальной установки для пиролиза на основе сверхразмерного СВЧ - ректора

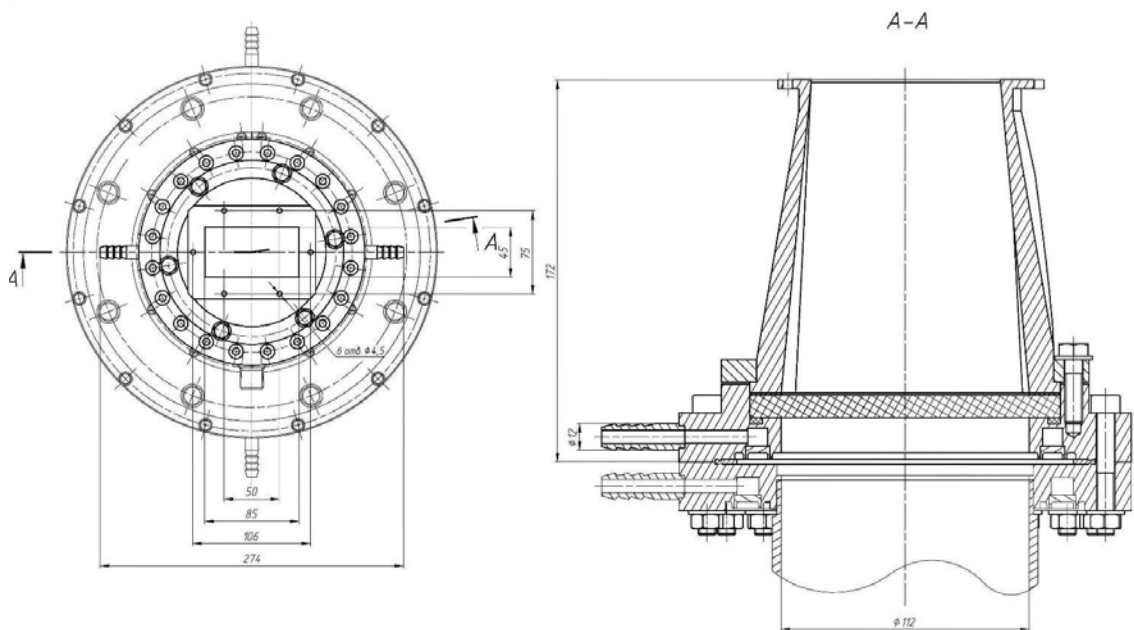


Рисунок 23 - Сборочный чертеж элементов передающей волноводной системы (согласующего рупора) сверхразмерного СВЧ - реактора

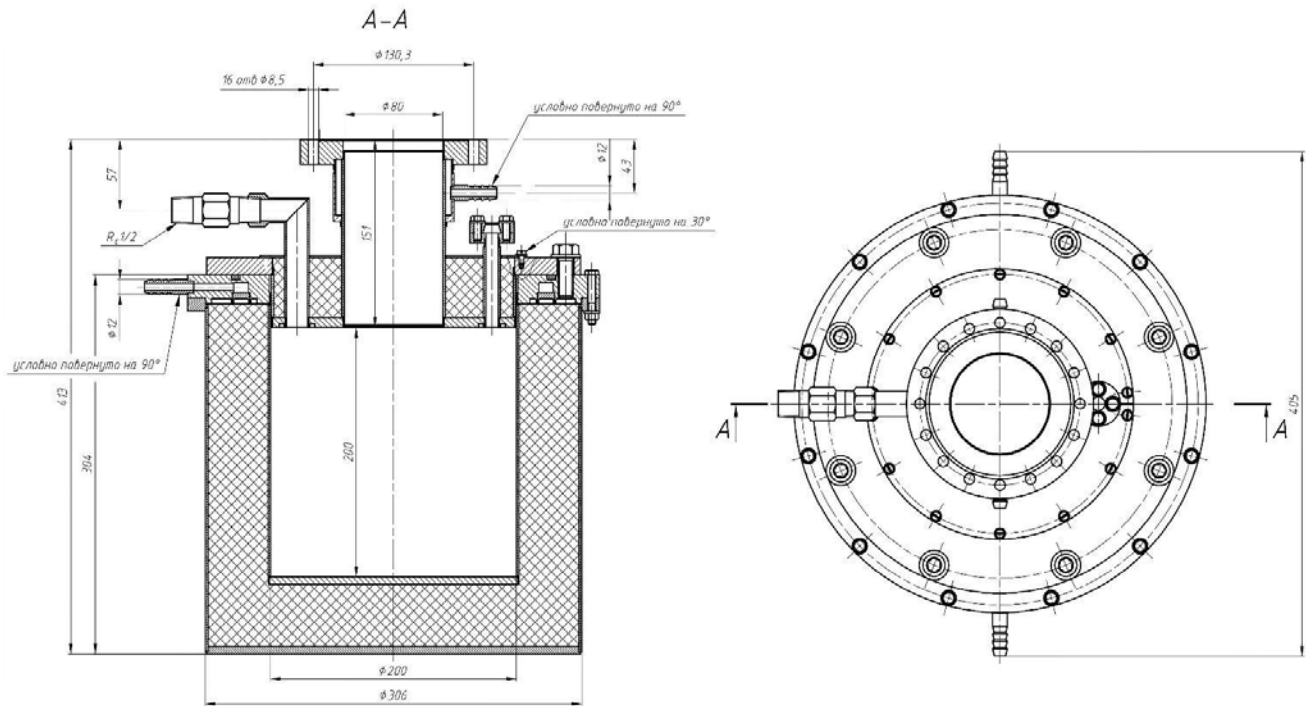


Рисунок 24 - Сборочный чертеж сверхразмерного цилиндрического резонатора для реактора СВЧ - пиролиза «средней» загрузки (до 3 кг сырья)

Сборочный чертеж передающего СВЧ - тракта и вакуумной камеры приведены на Рисунках 23 и 24 соответственно. Фотография стенда для исследования процесса пиролиза торфа на основе сверхразмерного СВЧ-реактора показана на Рисунке 25. Конструкция реактора рассчитана на переработку до 3 кг органического сырья (торфа). Эксперимент на данной установке был организован по следующей методике: СВЧ-реактор (7) запитывался промышленным 2.45 ГГц / 1 кВт магнетроном (1), имеющим специализированную систему электропитания (2) и дополнительное водяное охлаждение (3) для длительной непрерывной работы. Торф загружался в контейнер из металлической сетки, который имел воздушный зазор от стенок реактора для уменьшения теплового контакта со стенками и улучшения его прогрева за счет выделяющихся в ходе реакции пиролиза газов. Полученные газы выводились из объема реактора через выходной клапан с механическим затвором и охлаждались в теплообменнике (11) до комнатной температуры. Количество выходящего газа измерялось газовым счетчиком. Система выпуска позволяла отбирать часть газа в специальную

ловушку для последующего исследования его химического состава. Жидкая фракция конденсировалась в системах первичного и вторичного фракционирования. Форвакуумный насос использовался для работы реактора при давлении (10), ниже атмосферного. Время эксперимента составляло до 20 минут [111,112].



Рисунок 25 - Фотография установки для исследования пиролиза торфа с использованием сверхразмерного СВЧ - реактора: 1 - промышленный 2.45 ГГц / 1 кВт магнетрон; 2 - система высоковольтного 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 выходных газов из реактора.

Проведенные на данной установке эксперименты показали высокую глубину и качество переработки материала, которые обеспечивались достигнутыми однородностью и скоростью нагрева. Согласно результатам анализа продуктов пиролиза (см. главу 4), полученным с использованием данной экспериментальной установки, нам удалось избавиться от основных недостатков лабораторной установки СВЧ - пиролиза (описанной выше) и выявить в полной мере все преимущества методов СВЧ - обработки торфа.

Газообразная и жидкая фракции, полученные в ходе экспериментов при термическом нагреве с помощью электронагревательного элемента и при СВЧ - нагреве, были проанализированы на хромато-масс-спектрометре GCMS QP2010 Ultra (Shimadzu, Япония). Газообразную пробу объемом 2 мл загружали газовым шприцом в инжектор хромато-масс-спектрометра. Образец смешивался с потоком газа-носителя (высокоочищенный гелий 6.0) при температуре испарителя 300 °С. Далее, компоненты пробы разделялись на капиллярной хроматографической колонке Ultra ALLOY-5, при этом применяли температурное программирование (выдерживали 40 °С в колонке в течение 2 мин, затем повышали температуру со скоростью 10 °С/мин до 250 °С и далее поддерживали данную температуру). Обработку результатов хромато-масс-спектрометрического анализа проводили с использованием фирменного программного обеспечения Shimadzu (GC-MS Solution ver. 4.11), идентификация примесей происходила с помощью базы данных NIST 11.

Анализ углеродистого остатка осуществлялся с использованием элементного анализатора vario EL cube для одновременного определения CHNS до и после проведения сравнительных экспериментов. Также твердая фракция (углеродистый остаток) был исследован с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 6390 LA (Япония). Препарат для электронно-микроскопических наблюдений был получен путем фиксации порошкообразного продукта пиролиза торфа на медной подложке при помощи специального лака.

Микроструктура образцов торфа до и после СВЧ-пиролиза была определена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Измерения проводились с

использованием вольфрамовой нити JEOL 6610LV, оснащенной SEM, или JEOL JSM-7000F, полевой эмиссионной пушки Шоттки, оснащенной SEM в условиях высокого вакуума, в зависимости от требуемого разрешения изображений.

Химический анализ результатов, полученных в экспериментах по термическому и СВЧ-пиролизу торфа, приведен далее в главе 4. В то же время, соотношение результатов этих экспериментов позволило определить преимущества и недостатки каждого из указанных методов.

Сравнение физических механизмов и технологических особенностей термического и СВЧ-воздействия на органические материалы обсуждается далее в разделе 3.6.

3.6. Материальный баланс в сравнительных сериях экспериментов по термическому и микроволновому пиролизу

Как уже отмечалось выше, важным направлением проведенных исследований было детальное сравнение процессов пиролиза при СВЧ и термическом воздействии. Сравнительный материальный баланс по результатам выполненных экспериментов представлен в таблице 2. В данных экспериментах сравнение проводилось при одинаковой удельной мощности облучения на единицу массы топлива (~ 3.3 Вт/г), и таким образом загрузка в различных реакторах выбиралась в зависимости от мощности этих установок.

Проведенные эксперименты подтвердили сделанные выше выводы (см. раздел 2.3) о преимуществах СВЧ-воздействия на органические материалы и показали, что пиролиз с использованием микроволнового излучения является более энергоэффективным и позволяет снизить энергозатраты на процесс (в частности, получения нефтепоглощающего сорбента) до $\sim 1.6 - 1.8$ раз по сравнению с термическим нагревом, 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.

Сравнительный анализ продуктов реакции пиролиза при использовании термического и микроволнового нагрева проведен далее в главе 4.

Таблица 2 - Сравнительный материальный баланс проведенных экспериментов

Параметры процесса	Термический реактор (нагрев ТЭНом)	Лабораторный СВЧ-реактор (на основе кварцевой колбы)	Экспериментальный СВЧ-реактор (со сверхразмерным резонатором)
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
Производительность установки, кг/сутки	1.4	3.1	3.5
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
Энергозатраты в пересчете на получение 1 кг сорбента, кВт·ч	2.2	1.2	1.4

ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ТОРФА

Данная глава посвящена обсуждению результатов, полученных в экспериментах по СВЧ - пиролизу торфа на основе разработанных установок, и их сравнение с термическим пиролизом с точки зрения выхода продуктов реакции. Рассмотрены перспективы развития технологии СВЧ - пиролиза торфа и применения продуктов реакции.

4.1. Сравнение состава продуктов газовой фракции, полученной в результате термического и СВЧ-пиролиза

Основной целью работы являлось выявление физических особенностей, технологических характеристик и специфики химических процессов при переработке торфа под воздействием микроволнового излучения и создание на этой основе экологически чистой технологии получения углеродсодержащих материалов. При этом одной из важных составляющих работы было исследование специфических особенностей фрагментации торфа под воздействием СВЧ - излучения, а именно состава компонентов жидкой и газообразной фракций, твердого остатка, полученных в ходе серий сравнительных экспериментов с термическим пиролизом.

В соответствии с поставленной целью в ходе сравнительных экспериментов термического и СВЧ - пиролиза, подробно описанных выше в главе 3, были получены образцы газовой, жидкой и твердой фракций, образующиеся фракции отобраны в пробоотборники и проанализированы [113,114].

Хроматограммы продуктов газообразной фракции, полученной в результате пиролиза при использовании ТЭНа, показаны на Рисунке 26, при СВЧ - пиролизе - на Рисунке 27. Полный состав газовой смеси полученного образца изложен в приложении 2.

В таблице 3 представлены данные о содержании в газовой фазе органических соединений разных классов. 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 (см. столбец 2 таблицы 3), чем в случае термического аналога (столбец 3), содержание предельных углеводородов сопоставимо. При термическом пиролизе наибольший выход газообразных веществ наблюдается для непредельных соединений и алканов.

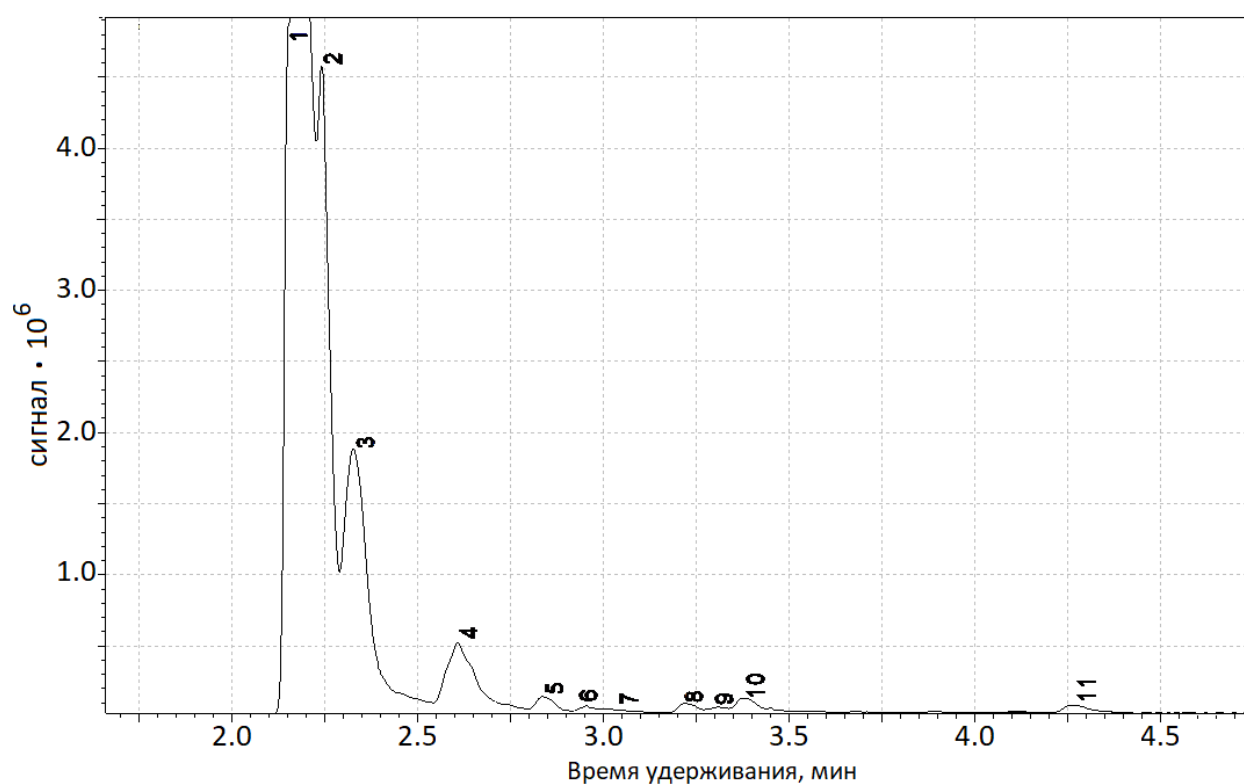


Рисунок 26 - Хроматограмма газовой фазы пиролизата торфа при нагреве с помощью электронагревательного элемента (1 - $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{др.}$, 2 - пропен, 3 - бутен, 4 - фуран, 5 - циклопентадиен, 6 - циклопентен, 7 - изобутеналь, 8 - гексен, 9 - гексан, 10 - метилфуран, 11 - бензол)

Эфиры в составе продуктов могут образовываться вследствие разрыва алифатических соединений в гемицеллюлозе. Формирование CO и CO_2 в течение всего процесса объясняется главным образом разрывом C-C и C-O связи в

гемицеллюлозе и кислотах, частичным крекингом карбонильных и карбоксильных групп в целлюлозе. При относительно низких температурах (150 - 250 °С), характерных для мягкого пиролиза, CH_4 образуется при расщеплении связи С-С в алифатических цепях, тогда как из более сильных связей, таких как арилметильные и арилалкильные эфирные связи, образование CH_4 происходит при более высоких температурах (250 - 350 °С).

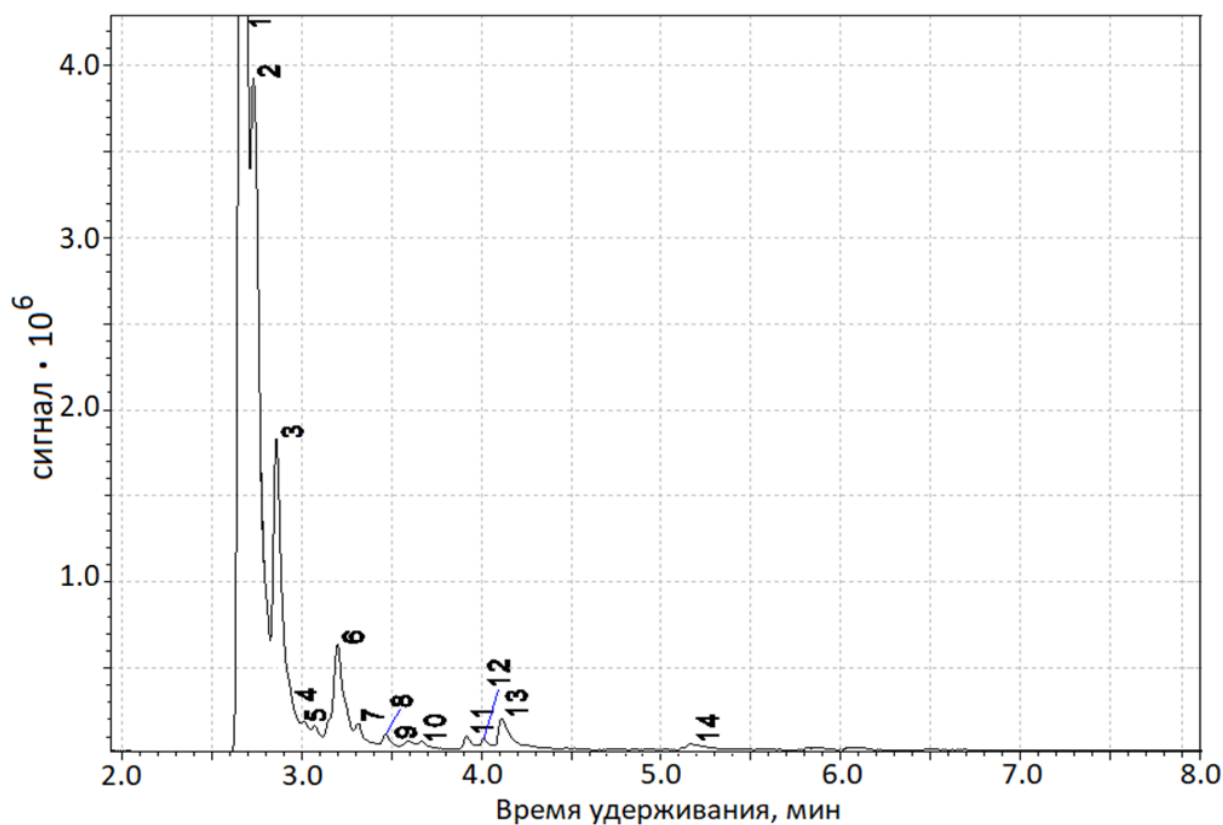


Рисунок 27 - Хроматограмма газового пиролизата торфа при СВЧ-облучении (1 - $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO}$ + др., 2 - пропен, 3 - бутен, 4 - изопентен, 5 - изопентан, 6 - фуран, 7 - изопентен, 8 - пентенин, 9 - циклопентен, 10 - изогексан, 11 - гексен, 12 - гексан, 13 - метилфуран, 14 - бензол)

В состав торфа, как правило, входят гуминовые кислоты (ГК). Они имеют различный состав в зависимости от происхождения. Ввиду высокого содержания кислорода, для ГК в ходе пиролиза возможно формирование продуктов окисления даже в анаэробных условиях. Изначально при нагревании ГК идет потеря

адсорбированной воды, при нагреве свыше 200 °С имеют место процессы фрагментации, сопровождающиеся деструкцией алифатических фрагментов с формированием малых органических молекул, а при температурах в диапазоне 250 - 300 °С декарбоксилирование и дальнейшая дефрагментация начинают протекать более интенсивно. В результате процесса разрыва С-С связи, происходит образование предельного радикала, который при взаимодействии с источником водородного радикала образует вещества парафинового ряда (гексан, гептан, изогексан).

Таблица 3 - Классы соединений, идентифицированные в образце газового пиролизата торфа при нагреве с помощью электронагревательного элемента и СВЧ - облучении

Название классов соединений	СВЧ-нагрев	Нагрев с помощью ТЭНа
	Содержание, %	
Непредельные соединения	8,3	20,5
Предельные углеводороды	3,7	2,9
Карбонильные соединения	5,1	0,3
Ароматические углеводороды	1,0	0,4
Гетероциклические соединения	4,0	2,1
CO ₂ +N ₂ +CH ₄ +CO+др.	77,9	73,8

При термодеструкции углеводородов возможно образование кратных связей посредством реакции дегидрирования. При этом образуются вещества олефинового ряда (пропен, бутен, пентен, гексен, гептен и др.). Образование диеновых углеводородов (бутадиен, метилбутадиен) обусловлено реакцией дегидрирования алкильных частей макромолекул. При реакции циклизации с последующим дегидрированием возможно образование ароматических углеводородов (бензол). Из частей макромолекул, имеющих двойную связь и алкоксигруппу, возможно получить производные фурана при реакции циклизации

и дегидрирования. Пятичленные циклы (циклопентан, циклопентадиен, циклопентен) могут быть получены из частей макромолекул, содержащих алкильную цепь углеводородов, посредством реакции дегидроциклизации.

В ходе эксперимента была проведена демонстрация горения выделившихся в процессе пиролиза газов (Рисунок 28). Достаточно интенсивное пламя на выходе реактора подтверждало высокое удельное газовыделение в процессе реакции.



Рисунок 28 - Демонстрация горения газов, выделившихся в реакторе в процессе пиролиза торфа

Следует еще раз отметить, что целью описанных в главе 3 экспериментов по термическому и СВЧ - пиролизу торфа, выполненных на максимально идентичных установках (установка для термического нагрева и лабораторный СВЧ - реактор на

основе кварцевого реакционного сосуда), была корректная оценка эффективности этих методов в пересчете на одинаковую массу перерабатываемого торфа 0.3 кг.

Для определения энергетической эффективности процесса был введен коэффициент рекуперации по газовой фракции продуктов переработки торфа.

Коэффициент рекуперации энергии показывает, какая часть затраченной на переработку энергии может быть возвращена в процесс для дальнейшего использования:

$$K_{\text{рекуперации}} = \frac{Q}{E_{\text{потраченное}}}, \quad (7)$$

где Q - теплота сгорания горючего газа в смеси, зависящая от процентного выхода горючего компонента; $E_{\text{потраченное}}$ - энергия, потраченная на воздействие на исходный материал.

Для расчета коэффициента рекуперации в сравнительных экспериментах при пиролизе образца торфа с помощью электронагревательного элемента и СВЧ - излучением были использованы: удельная теплота сгорания горючего газа в смеси, объем выделившегося газа, затраченная мощность (мощность нагревательного элемента при термическом воздействии и мощность магнетрона при СВЧ - облучении) и время воздействия (которое составило 40 мин при термическом и 25 мин при СВЧ - пиролизе). При этом коэффициент рекуперации энергии при термическом составил 20%, при СВЧ - пиролизе - до 40% соответственно. Проведенная сравнительная оценка показывает, что при переработке одной и той же массы торфа количество рекуперированной энергии при пиролизе, инициированном СВЧ - облучением, на 20% больше, чем при аналогичном термическом процессе. Таким образом, с использованием рекуперированной энергии энергоэффективность процесса микроволнового пиролиза может до 2.3 - 2.4 раза превосходить аналогичный термический процесс. Для наглядности полученные данные сведены в таблицу 4.

Таблица 4 - Энергозатраты на пиролиз с использованием ТЭНа в сравнении с пиролизом при СВЧ - воздействии

Тип обработки	$E_{\text{потр.}}$ (МДж/кг)	$K_{\text{рекуп}}$	$E_{\text{рекуп.}}$ (МДж/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

На основе проведенного анализа можно сформулировать следующие выводы:

– термический пиролиз характеризуется достаточно большим количеством затраченной энергии и относительно низкой возможностью рекуперации энергии, что свидетельствует о малой энергетической и тепловой эффективности данного процесса;

– нагрев для протекания пиролиза торфа с помощью СВЧ - излучения требует значительно меньше энергии в сравнении с термическим пиролизом, а возврат полезной энергии рекуперации существенно выше, что свидетельствует о перспективности данного подхода с точки зрения энергосбережения и эффективности обработки;

Следует также отметить, что кроме газообразной фракции, исследованной в данном разделе, в результате мягкого пиролиза торфа получается жидкая фракция, которая может использоваться либо как топливо, либо как исходное сырье для выделения индивидуальных веществ, а также углеродистый остаток с высоким процентным содержанием углерода, который может быть использован для изготовления нефтепоглощающего сорбента. Результаты анализа жидкой и твердой фракций представлены далее.

4.2. Сравнение состава продуктов жидкой фракции, полученной в результате термического и СВЧ-пиролиза

В проведенных экспериментах также были получены образцы жидкой (маслянистой) фракции. Эксперименты показали довольно хорошую

воспроизводимость результатов, как и по газовой фракции, проанализированной выше. Об этом свидетельствует анализ жидкого пиролизата торфа, а именно демонстрация того, что продукты в образцах №1 (кривая красного цвета) и №2 (черная кривая) жидкого пиролизата торфа, полученные в двух последовательно проведенных экспериментах, совпадают. Данные представлены на совмещенной хроматограмме на Рисунке 29.

Сравнительный анализ проб жидкой фракции при нагреве с помощью электронагревательного элемента и при СВЧ - облучении приведен в таблице 5. Из-за многообразия соединений, идентифицированных в образце после СВЧ - облучения, в таблице 5 представлены соединения, объединенные в классы [115]. Полный состав образца жидкого пиролизата торфа дается в Приложении 2.

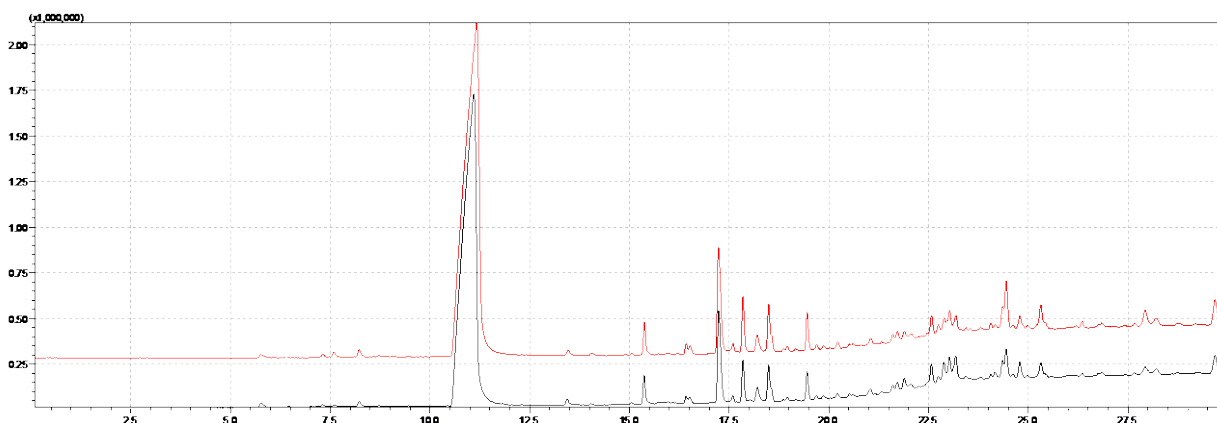


Рисунок 29 - Совмещение хроматограмм образцов жидкого пиролизата торфа, полученных в двух последовательно проведенных экспериментах.

Из данных, представленных в таблице 5, видно, что и в том, и другом случае основной компонент пиролизата - вода. В жидкой фракции при СВЧ - пиролизе отсутствуют неорганические газы, но наблюдаются следовые количества кислородсодержащих соединений.

циклопропановых кислот. Карбокси-радикалы, образующиеся из карбоновых кислот, способны соединяться с другими радикалами, образуя сложноэфирные соединения, такие как ацетоксибутанон и ацетоксиацетон. Карбоксильные соединения выделяются за счет гемицеллюлозы, деградации целлюлозы в торфе.

Важнейшей реакцией карбоксильных соединений при термодеструкции является реакция декарбоксилирования, при которой функциональная группа карбоновых кислот превращается в углекислый газ (см. Рисунок 30).

В то же время при термическом нагреве имеют место следы неорганических газов, количественное содержание кислородсодержащих соединений, среди которых достаточно много карбоксильных соединений (таблица 4, столбец 3). Полученные результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [116], где допускается, что при нагреве торфа в присутствии достаточного количества воды образуются карбоксильные производные.

Таблица 5 – Классы соединений, идентифицированные в образце жидкого пиролизата торфа при нагреве с помощью ТЭНа и при СВЧ-облучении

Класс соединений	Содержание, %	
	при нагреве с помощью ТЭНа	при СВЧ-нагреве
Растворенные неорганические газы	Не обнаружено	0,4
Карбонильные соединения	0,3	5,3
Карбоксильные соединения	0,3	12,1
Спирты	0,4	1,9
Гетероциклические соединения	0,6	6,6
Фенольные соединения	Не обнаружено	2,9
Вода	98,4	70,8

На основании полученных данных в результате хромато-масс-спектрометрического анализа были предложены вероятностные схемы температурной деструкции высокомолекулярных компонентов торфа [117]. При разрыве С-С связей возможно образование карбоновых кислот, таких как масляная, изогексановая, уксусная, кротоновая, муравьиная из молекул гуминовых кислот. При этом может происходить реакция циклизации с образованием

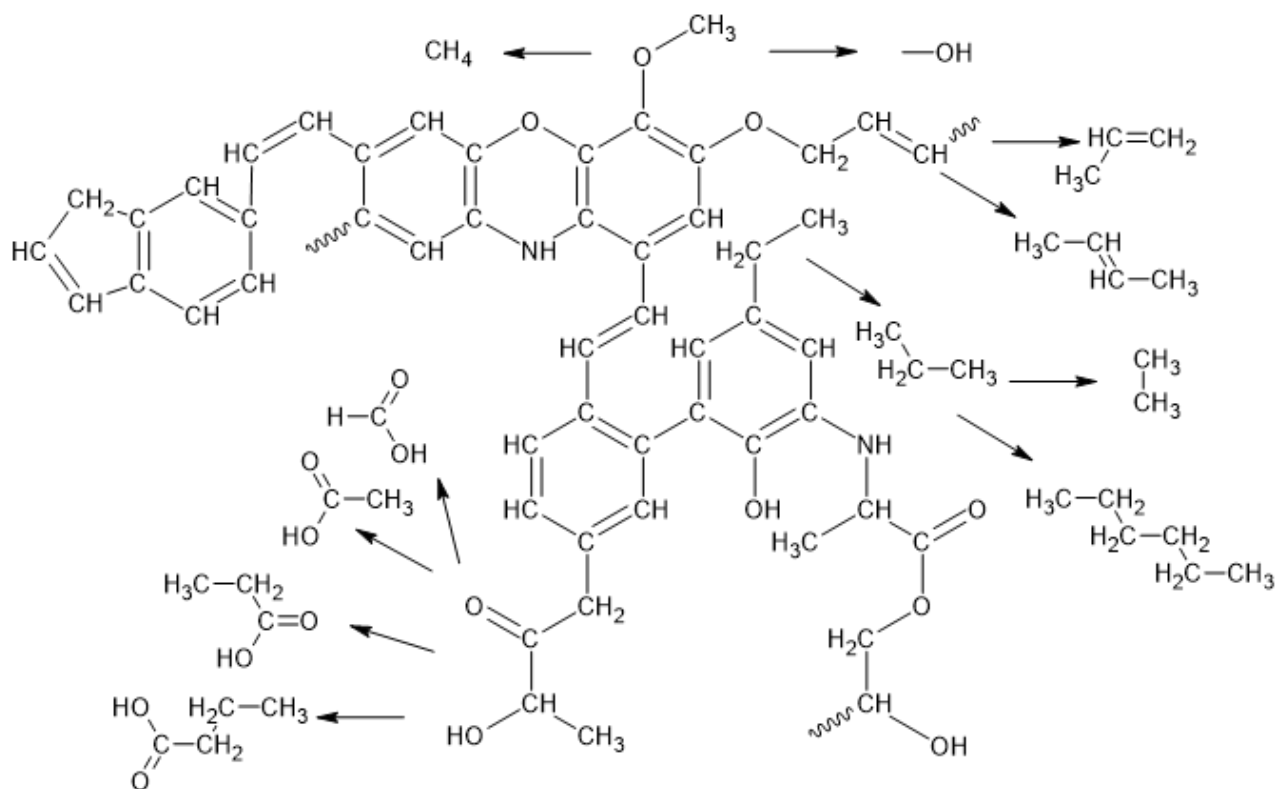


Рисунок 30 - Вероятностная схема термодеструкции гуминовой кислоты

В связи с наличием карбоксильной группы фульвовые кислоты также могут распадаться с образованием углекислого газа по реакции декарбоксилирования, как показано на схеме, представленной на Рисунке 31 (ср. с [118]). При наличии предельной связи С-С у первичных, вторичных и третичных атомов углерода, соседствующих с гидроксильной группой, возможно протекание реакции дегидратации с образованием воды и кратной связи. Для фульвовых кислот характерна деструкция по С-О связи. В связи с этим возникает возможность образования метанола и ацетона. Последний может в процессе радикально-цепного механизма образовать ацетоксиацетон при взаимодействии с карбоксильным радикалом.

Следует обратить внимание на то, что при интенсивном СВЧ - нагреве в жидкой фазе (см. таблицу 5) в отличие от газовой фазы (см. таблицу 3) не было обнаружено заметного присутствия кислородсодержащих соединений. Это можно объяснить тем, что в этом случае образуются только низкомолекулярные продукты такой природы, которые и выделяются в газовой фазе (ацетальдегид, метанол и

т.п.). По реакции между аминами и диеновыми углеводородами по механизму Дильса - Альдера формируются азотсодержащие шестичленные гетероциклические соединения - пиридин и пиколин.

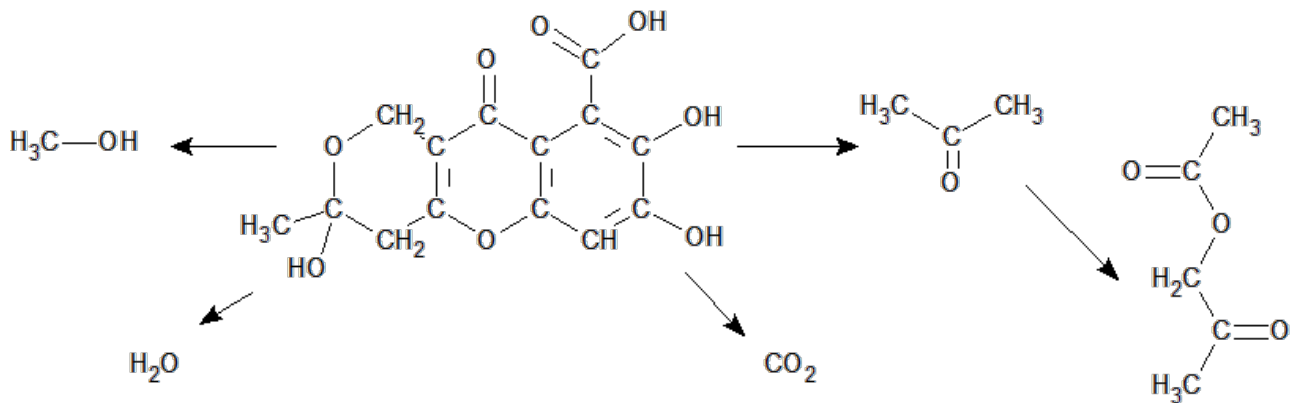


Рисунок 31 - Вероятностная схема декарбоксилирования фульвовых кислот

Лигнин имеет в своем составе достаточно большое количество метокси-радикалов, которые при термодеструкции данного природного высокомолекулярного соединения могут служить основой для формирования метилового спирта. При этом в его структуре есть значительное количество фенильных и бензильных фрагментов, которые способны образовывать фенол, ксилолы, корилон и крезолы. Наличие карбонильных групп и гидроксильных групп дает возможность формирования при пиролизе лигнина гидроксиальдегидов и гидроксикетонов, например, гидроксипропанона. Вероятностная схема термической деструкции молекулы лигнина по основным продуктам реакции в жидкой фазе представлен на Рисунке 32 (ср. с [119]).

Поскольку целлюлоза является полисахаридом, то в её структуре легко заметить большое количество гидроксильных групп, которые являются прекрасной основой для процесса дегидратации. Также можно обратить внимание на наличие неустойчивых при температурном воздействии С-О связей, разрыв которых не только обуславливает формирование мономерных звеньев целлюлозы, но и способствует разрыву пиранозного цикла и формированию фуранозного. Благодаря этим процессам возможно образование широкого спектра веществ -

производных фурана, циклопентенона, циклогексанона, левоглюкозенона, левулиновой кислоты, которые способны распадаться на более низкомолекулярные продукты - муравьиную кислоту, углекислый газ, метанол и воду. Схема термического распада целлюлозы после воздействия СВЧ-излучения представлена на Рисунке 33 (ср. с [120]) [121]

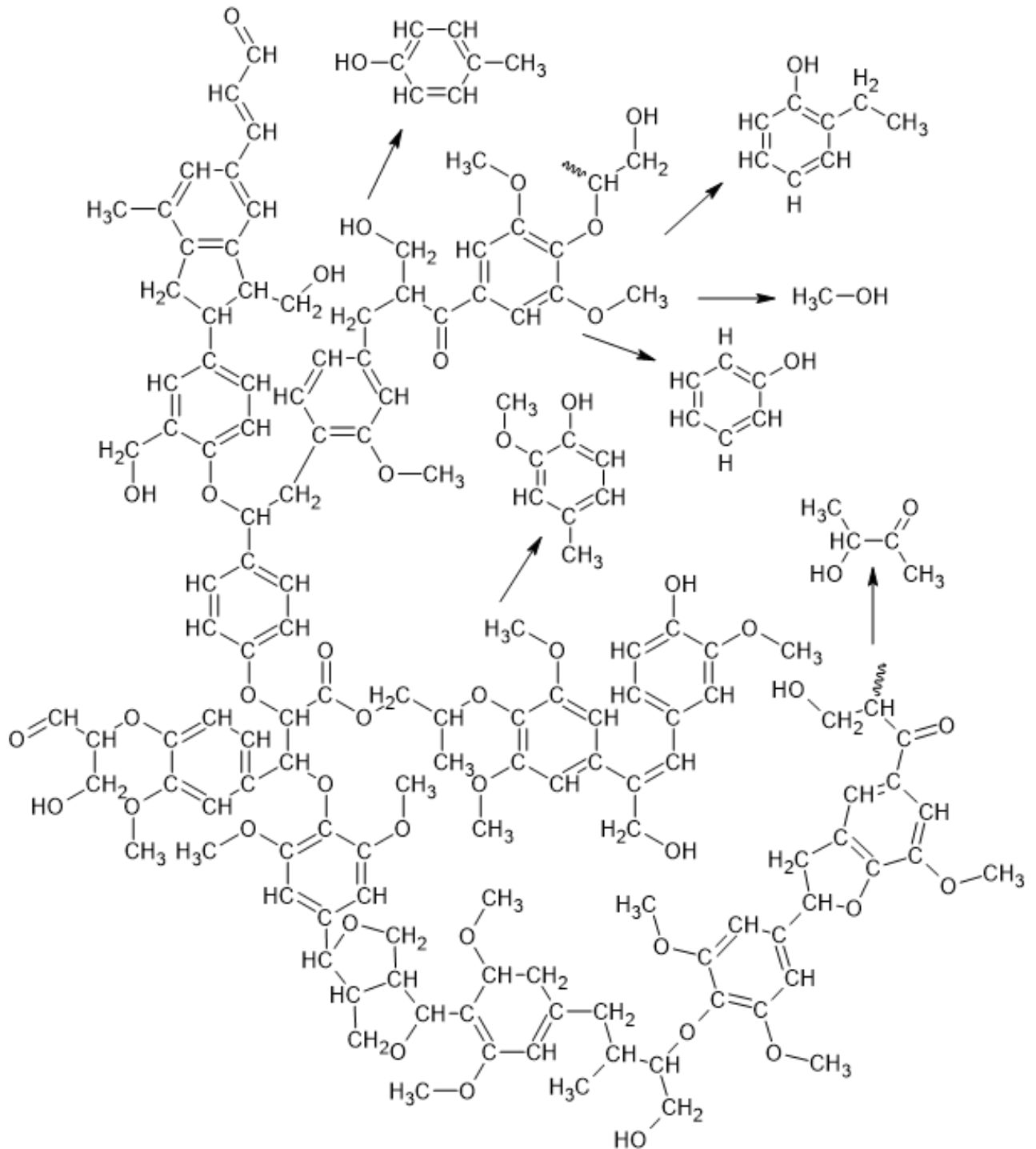


Рисунок 32 - Вероятностная схема температурной деструкции молекулы лигнина

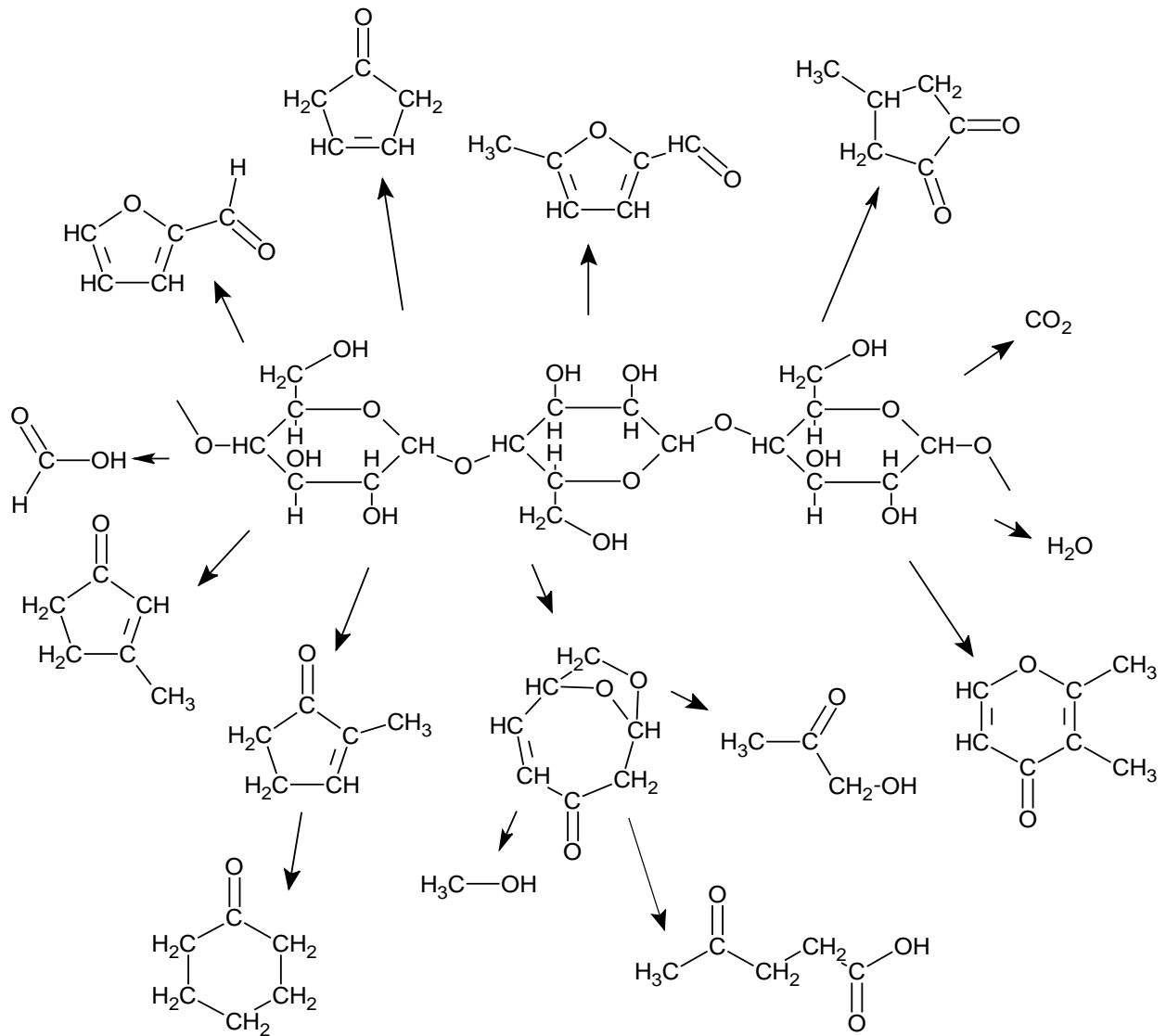


Рисунок 33 - Вероятностный механизм термического распада целлюлозы

4.3. Исследование состава твердой фракции, полученной в результате термического и СВЧ-пиролиза

В таблице 6 приведены результаты элементного анализа твердой фракции (углеродистого остатка) торфа после его СВЧ-обработки в сравнении с термическим нагревом. Углеродистый остаток, полученный в лабораторном реакторе малого объема на основе коаксиального резонатора, по процентному элементному составу близок к образцу, полученному в сверхразмерном реакторе с увеличенной загрузкой. Конверсия общей массы твердого остатка при СВЧ-пиролизе по сравнению с исходным образцом составила около 50% [122].

Таблица 6 - Сравнительный элементный анализ углеродистого остатка

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

Таблица 7 – Сравнительная характеристика исходного образца торфа и углеродистого остатка в результате СВЧ - пиролиза

№	Показатели	Исходный верховой торф	Углеродистый остаток после СВЧ-воздействия
1	Массовая доля влаги, %	42,2	11,3
2	Зольность, %	1,9	3,4
3	Массовая доля общей серы, %	0,38	0,44
4	Низшая теплота сгорания, ккал/кг	1 987	3 492
5	Насыпная плотность, кг/м ³	253	224
6	Степень разложения, %	13	7
7	Кислотность, рН	2,4	6,8
8	Массовая концентрация гуминовых кислот, г/л	0,1	0,2
9	Массовая концентрация фульвокислот, г/л	0,3	0,8

Сравнительная характеристика показателей образцов исходного верхового торфа в сравнении с образцом углеродистого остатка, полученным в результате СВЧ - пиролиза, сведены в таблицу 7.

По данным таблицы 7 можно сделать вывод, что после низкотемпературного СВЧ - пиролиза в условиях пониженного давления значительно снизился показатель влажности и степени разложения, плотность образца изменилась незначительно. В тоже время увеличились показатели зольности, содержание серы

и кислотности, а также повысилось значение теплоты сгорания углеродистого остатка, что свидетельствует о глубокой деструкции образца верхового торфа.

С помощью сканирующего электронного микроскопа была исследована поверхность торфа до облучения и поверхность углеродистого остатка, полученного после СВЧ - обработки с высоким разрешением и глубиной резкости на поверхности образца [123]. Изображение образца торфа с размером пор до облучения, полученное в режиме обратно отраженных электронах при ускоряющем напряжении 15 кВ с увеличением в 800 раз, представлено на Рисунке 34.

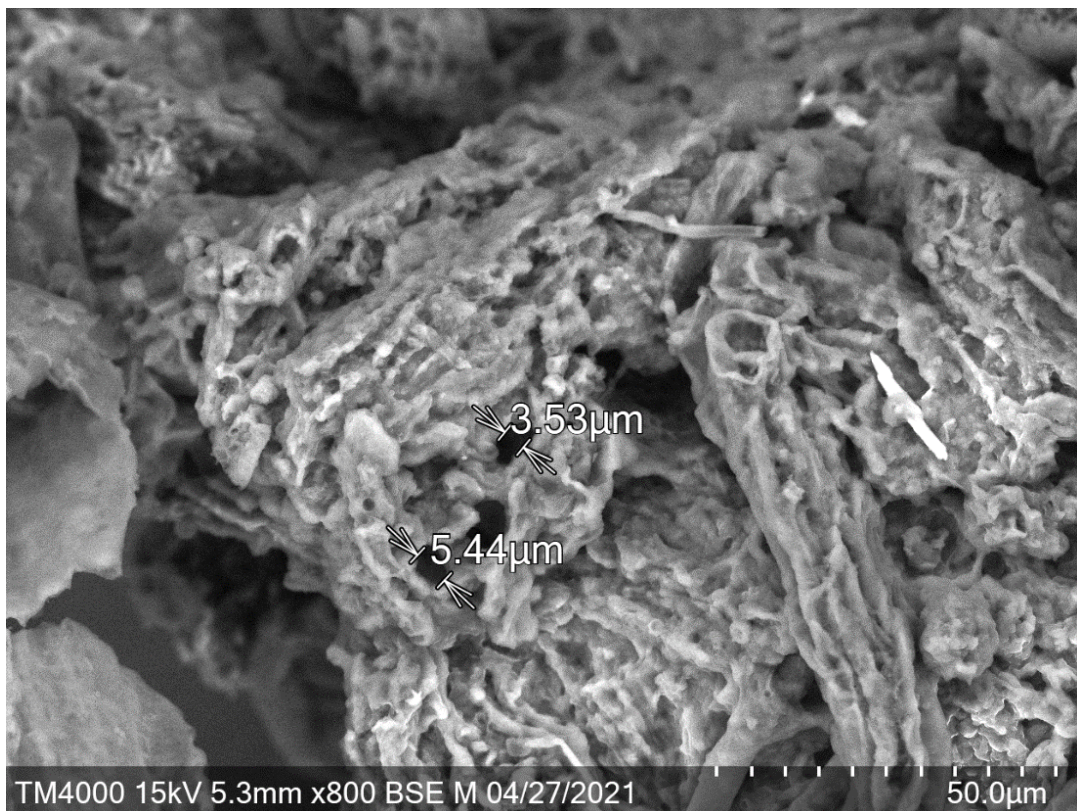
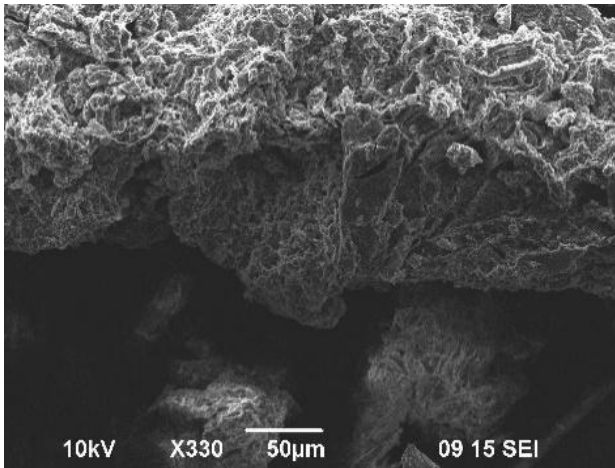


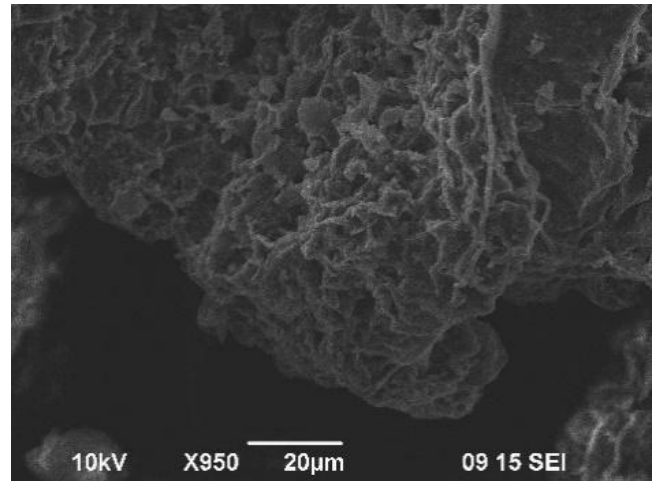
Рисунок 34 - Морфология поверхности торфа до облучения. Показаны поры с размером от 3.5 до 5.5 мкм при увеличении в 800 раз

Изображения образца углеродистого остатка получены в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ при увеличении в 330, 950 и 2500 раз (см. Рисунок 35) [113]. Представленные на рисунке размеры пор исходного образца составляют от 3.5 до 5.5 мкм. На микрофотографиях наблюдаются

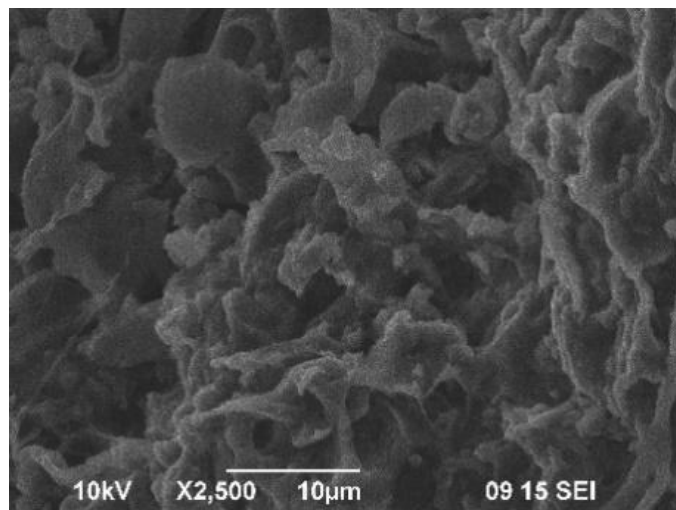
микросферы, которые выделяются своей яркостью при использовании детектора обратно рассеянных электронов (BSE). Это говорит о том, что они состоят из тяжёлых элементов. В то же время следует отметить, что вместе с показанными на данном рисунке порами, в образцах присутствуют поры с размерами до 100 - 200 мкм.



а



б



в

Рисунок 35 - Морфология поверхности углеродистого остатка после СВЧ - обработки при увеличении: 330 (а), 950 (б), 2500 (в) раз

Морфология поверхности образца углеродистого остатка после СВЧ - облучения также была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) при ускоряющем напряжении 2 кВ и увеличении в 500 раз. Микрофотография, представленная на рисунке 36, получена с использованием

детектора вторичных электронов (SE), который в большей степени отражает особенности микрорельефа поверхности. Проведенные детальные измерения с большими увеличениями позволили более детально проанализировать поверхность образца углеродистого остатка [124]. На Рисунке 36 показаны поры, характерные размеры которых составляют от 8 до 18 мкм. В то же время, в образцах также присутствуют поры большего размера.

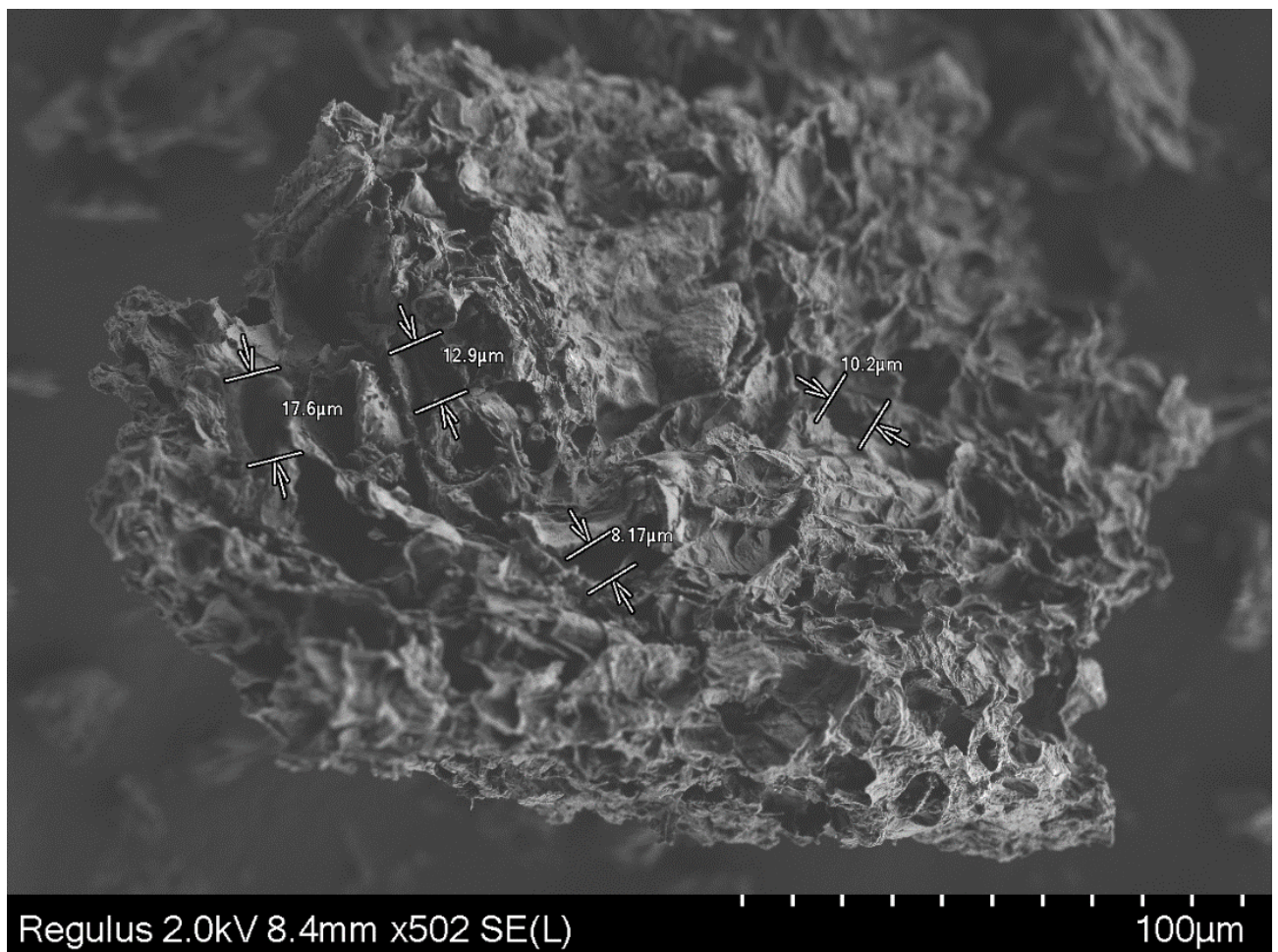


Рисунок 36 - Морфология поверхности углеродистого остатка после СВЧ - облучения (увеличение около 500 раз). Показаны поры с размером от 8.17 до 17.6 мкм

На Рисунке 37 представлена сравнительная характеристика по размерам и количеству пор в образцах торфа до и после облучения, полученная методом ртутной порометрии.

Согласно данным измерениям частицы твердофазного продукта СВЧ - пиролиза в сравнении с исходным образцом торфа имеют более высокую пористость (которая составляет около 35% в исходном образце и достигает до 45% после СВЧ - обработки) и развитую поверхность, при этом в продуктах СВЧ - пиролиза наблюдаются структуры как образованные агломерированными гранулами, так и слоистые. Это можно объяснить тем, что температурный градиент, вызванный микроволновым нагревом и направленный из объема материала наружу (см. п. 2.2), способствовал формированию внутренней пористой структуры углеродистого остатка и повлиял на размер пор.

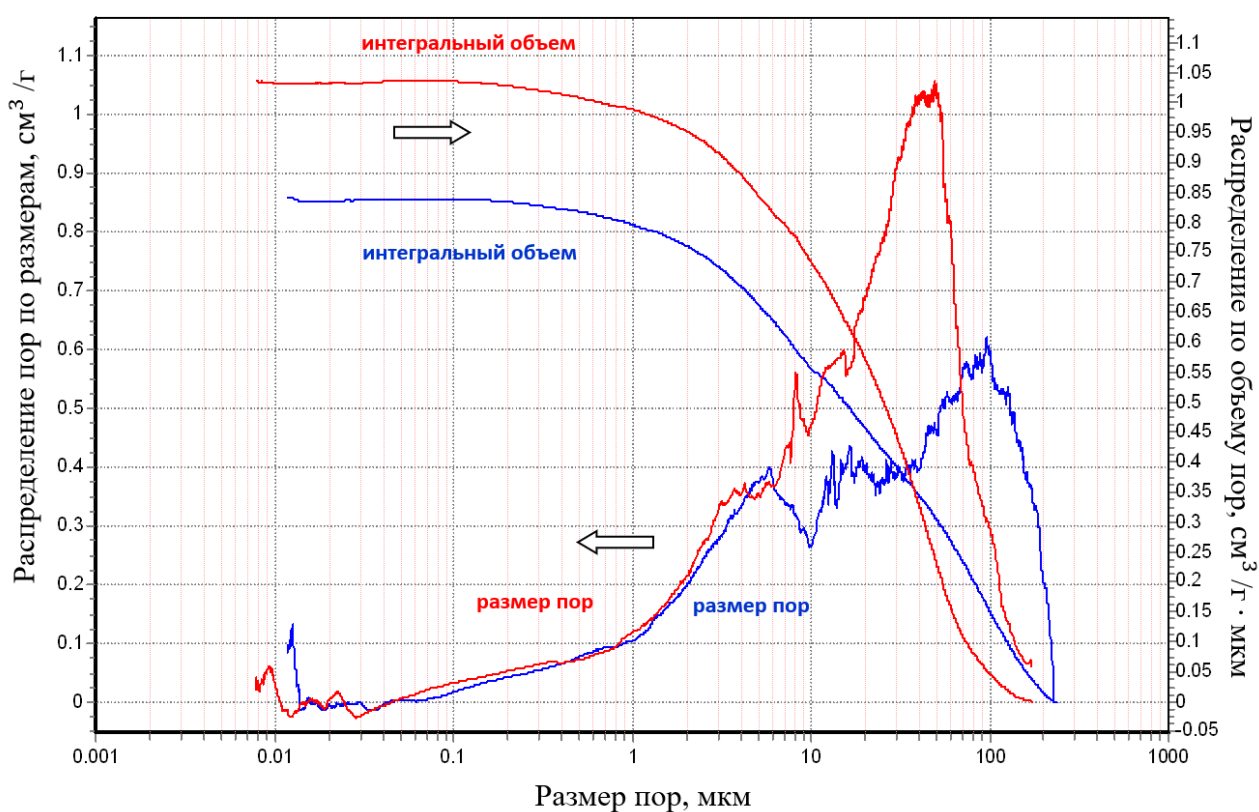


Рисунок 37 - Результаты ртутной порометрии образцов торфа до облучения (образец «1») и после СВЧ - переработки (образец «2»). Левая шкала показывает интегральный объем заполненных пор, правая - дифференциальное распределение объема пор

Проведенные измерения показывают, что в исходном образце торфа действительно имеются поры с размерами от единиц до сотен микрометров. В процессе микроволновой деструкции торфа размер пор в среднем уменьшается,

максимально присутствуют поры с характерным размером около 50 мкм (см. Рисунок 37). При этом количество пор существенно возрастает. Данный факт объясняется тем, что из-за активного газовыделения из объема образца торфа при СВЧ - пиролизе нарушается внутренняя структура углеродистого остатка в сторону уменьшения размера пор при увеличении их количества. В результате, имеет место заметное увеличение площади сорбционной поверхности образца.

Торф, являющийся веществом природного происхождения, имеет переменный состав, следовательно, непостоянную структуру поверхности. Он может сорбировать не только за счёт пор, но и при помощи гидрофобных участков. Благодаря сходству гидрофобных участков с нефтепродуктами в воде образуются слабые (Ван-дер-Ваальсовы) связи, что и обеспечивает сорбцию углеводородов. Молекулы воды стремятся образовать связи с макромолекулами в составе торфа, составными частями матрицы, и в процессе гидратации часть молекул через микропоры проникают вглубь структуры торфа. Там они образуют связи с макромолекулами, частично разрушая внутреннюю структуру матрицы, что ведёт к образованию новых пор и увеличению диаметра старых. В результате преобладающим видом пор в торфе становятся макропоры, через которые легко могут проникнуть внутрь структуры торфа макромолекулы, например, молекулы нефтепродуктов.

С помощью встроенного энергодисперсионного спектрометра в SEM получены данные элементного состава углеродистого остатка с картированием элементного состава по полю зрения микроскопа с распределением элементов по поверхности углеродистого остатка. По результатам исследований элементного состава образцов углеродистого остатка, полученного СВЧ-пиролизом, установлено, что в образцах содержится 7 элементов: С, N, O, Al, Ca, S, Si с различными степенями колебаний спектра элементов в зависимости от места картирования поверхности углеродистого остатка. Энергодисперсионный спектральный анализ сегмента на поверхности углеродистого остатка показал (см. Рисунок 38), что образец имеет в составе большое количество углерода (~ 82.34% от массы).

Подводя итог вышеизложенному, можно сказать, что сложный и неоднородный состав компонентов торфа определяет многообразие химических превращений в ходе пиролиза. В связи с их большим количеством возможны параллельно идущие реакции, а описание процесса СВЧ - пиролиза представляет собой чрезвычайно сложную задачу.

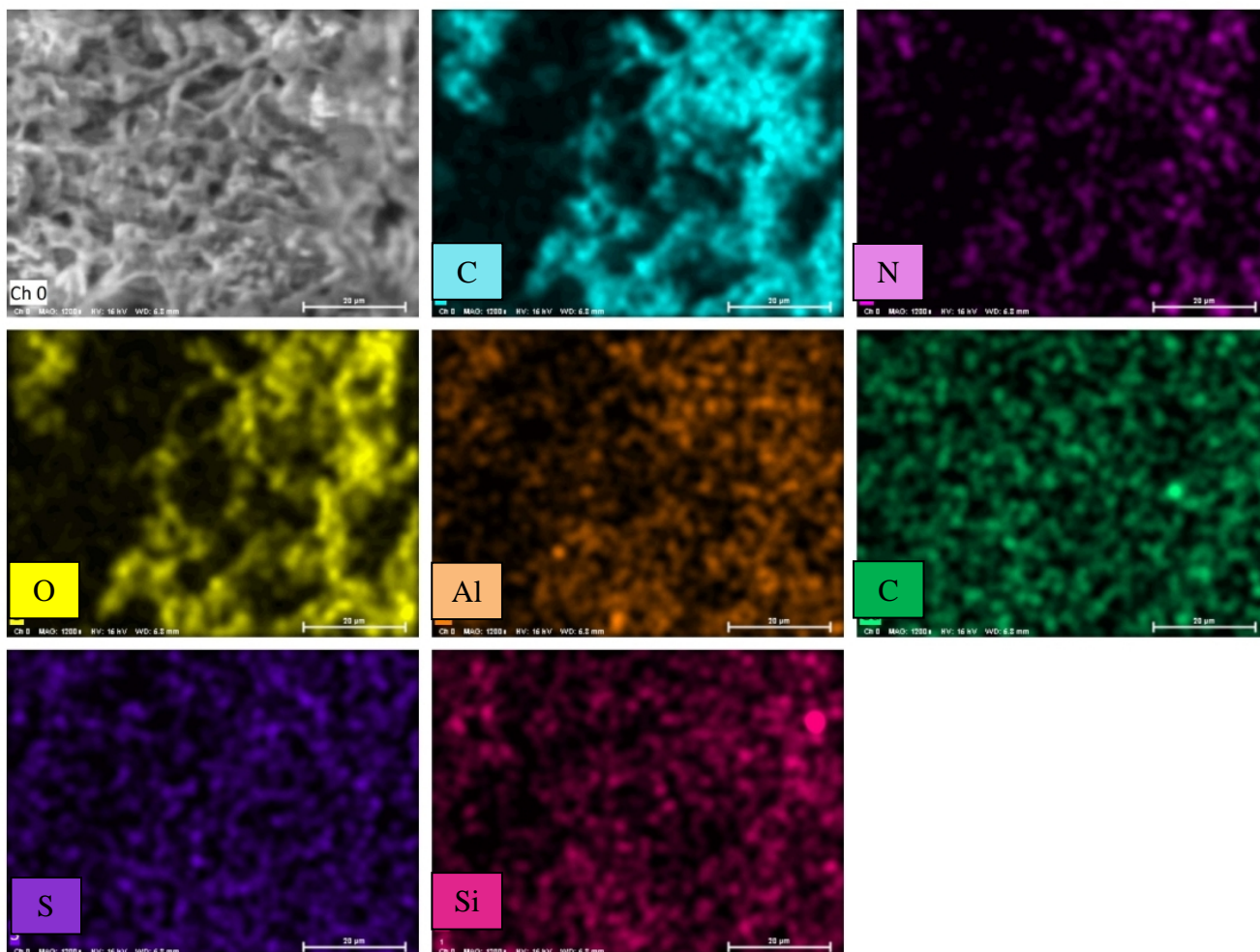


Рисунок 38 – Картирование элементного состава углеродистого остатка, полученного после СВЧ - облучения торфа

Результаты проведенных экспериментальных исследований позволяют сделать вывод о том, что применение СВЧ - излучения для реализации пиролиза торфа приводит к увеличению скорости конверсии торфа в жидкие и газообразные продукты реакции, что может являться ключевым моментом при получении ценных соединений. Кроме того, в результате СВЧ - фрагментации торфа

образуется ценный углеродистый остаток с высоким процентным содержанием углерода в смеси. Следует отметить, что с точки зрения потенциальных приложений углеродистый остаток может иметь широкую область применения в качестве адсорбентов, носителей катализаторов, а также электродных материалов химических источников тока [125 - 131].

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ПРОТОТИПА ПРОМЫШЛЕННОГО МИКРОВОЛНОВОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Проведенные исследования, представленные выше в главах 2 - 4, продемонстрировали перспективность развиваемой технологии переработки природных органических материалов, основанной на использовании СВЧ - излучения. Разработанные в главе 3 лабораторные СВЧ-реакторы позволили сформулировать основные принципы и подходы в их конструировании. В данной главе на основе проведенных исследований сделана оценка возможности создания прототипа микроволнового комплекса для переработки ископаемых каустобиолитов (торфа).

5.1. Увеличения мощности СВЧ-реакторов для перехода к промышленному производству

В главах 2 и 3 диссертации описана серия реакторов с различной загрузкой, разработанных на основе промышленных магнетронов: реактор на основе кварцевого сосуда с загрузкой до 0.3 кг (раздел 3.2), лабораторный реактор на основе коаксиального резонатора с малой загрузкой ~ 0.1 кг (раздел 3.3), и реактор на основе сверхразмерного бочкообразного резонатора со средней загрузкой до 3 кг (раздел 3.4). Использование разработанных систем позволило провести лабораторные эксперименты по исследованию физико-химических особенностей процесса СВЧ-пиролиза торфа.

Как уже отмечалось выше, увеличение объема загрузки реактора неизбежно требует повышения мощности микроволнового излучения. Увеличение мощности СВЧ - источников также востребовано рядом задач по высокотемпературной обработке материалов, требующих работы при температурах ~ 1000 °С и выше. Очевидно, это может быть достигнуто путем использования более мощных СВЧ -

генераторов, что, однако, приведет к резкому увеличению стоимости установки: так стоимость «специализированного» магнетрона промышленного диапазона с мощностью ~ 5 кВт, имеющего водное охлаждение, составляет уже более 100 000 руб., что почти в 100 раз превышает стоимость «конвейерного» 1 кВт магнетрона. Таким образом, перспективным путем увеличения мощности СВЧ - реакторов является создание комплексов на основе нескольких промышленных «конвейерных» магнетронов [132]. Однако для обеспечения длительной безаварийной работы подобных установок необходимо максимально исключить влияние СВЧ -источников друг на друга. Для решения данной проблемы предлагается использование следующих подходов:

- развязка питания импульсных магнетронов по времени, когда разные магнетроны запитываются последовательностью высоковольтных импульсов, имеющей временной сдвиг относительно друг друга;
- поляризационная развязка источников, когда разные магнетроны возбуждают СВЧ - волны различных поляризаций;
- пространственная развязка источников, когда разные магнетроны возбуждают в объеме рабочей камеры СВЧ-реактора различные моды объемного резонатора.

Комбинация указанных методов позволяет обеспечить одновременную работу на одну нагрузку как минимум 5 - 10 независимых СВЧ - источников, однако требует детального моделирования и конструкторской проработки электродинамической системы реактора.

Возможность увеличения мощности СВЧ - реакторов при использовании описанных приемов была исследована в данной работе. В частности, была разработана и испытана в тестовых экспериментах специализированная высоковольтная система питания, позволяющая осуществлять одновременную запитку двух магнетронов периодической (с частотой 50 Гц) системой сдвинутых и не перекрывающихся по времени импульсов. При этом контроль уровня средней мощности каждого из магнетронов осуществлялся изменением длительности этих импульсов, а также напряжения и тока пучка.

Возможность одновременного включения двух магнетронов с поляризационной развязкой продемонстрирована в моделировании, представленном на Рисунке 39. В данной конструкции передающие тракты на входе в рабочий резонатор повернуты на угол 90° относительно друг друга и, таким образом, обеспечивают ввод двух СВЧ - волн, имеющих взаимно-перпендикулярные поляризации. Использование двух поляризаций (вертикальной и горизонтальной) привлекательно для обеспечения высокого уровня поглощения материала [133]. Кроме этого, предложенная геометрия системы ввода излучения обеспечивает возбуждение в резонаторе ВЧ - поля, которое имеет вращающуюся во времени структуру. Это позволяет достигнуть высокой однородности нагрева материала и, в итоге, высокого качества обработки органического материала в большом объеме реактора. В каком-то смысле это можно рассматривать как некую альтернативу вращения самого нагреваемого объекта, которое имеет место в бытовых СВЧ - печах.

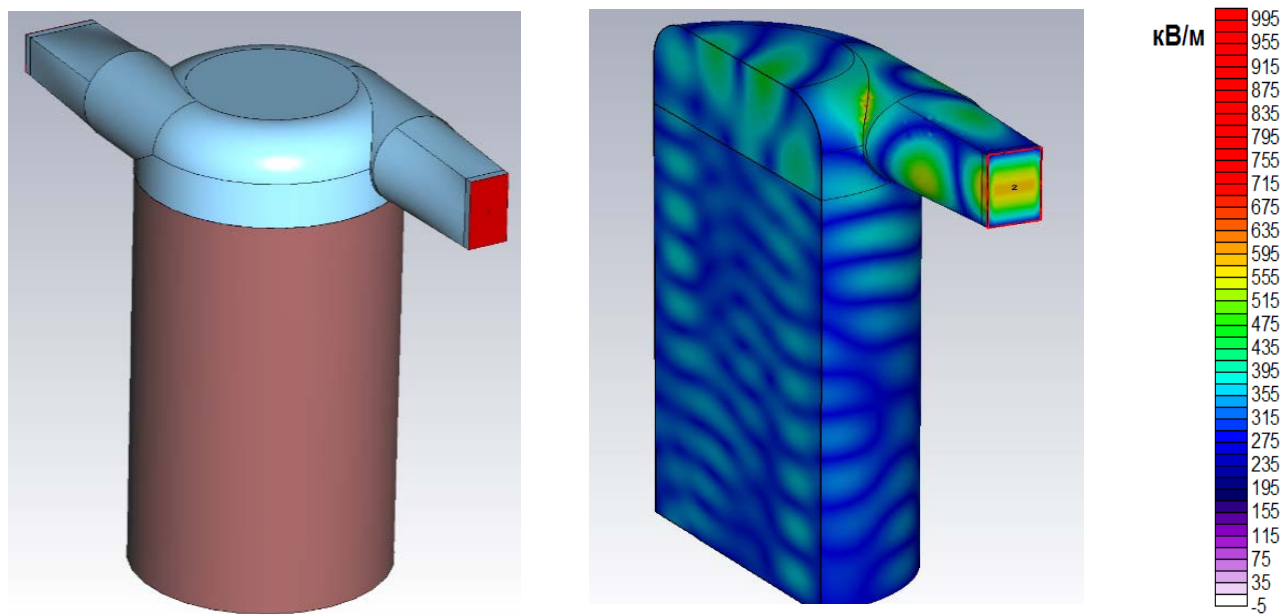


Рисунок 39 – Схема СВЧ - ректора с системой ввода излучения двух взаимно-перпендикулярных поляризаций (слева) и пространственное моментальное распределение модуля электрического поля в реакторе (справа)

На рисунке 40 представлена расчетная зависимость коэффициента отражения от резонатора с описанной системой ввода излучения двух взаимно-перпендикулярных поляризаций при различной толщине слоя торфа. Моделирование показывает, что максимальное поглощение материала достигается при толщине слоя 25.5, 42.5 и 45.5 см.

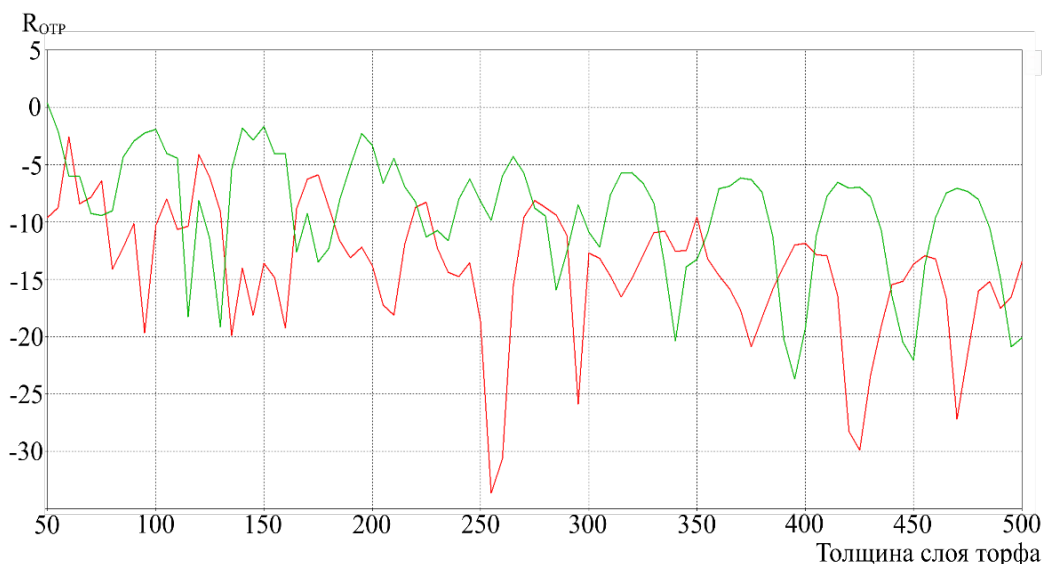


Рисунок 40 - Зависимость коэффициента отражения (в Дб) от толщины слоя торфа (в мм) в реакторе, имеющем ввод излучения в двух взаимно-перпендикулярных поляризациях (зеленая кривая соответствует излучению с горизонтальной поляризацией, красная - с вертикальной поляризацией)

Альтернативой увеличению количества промышленных «конвейерных» магнетронов является использование СВЧ - генераторов большой мощности (100 кВт и более). Принципиальное (на порядок и более) увеличение мощности СВЧ - установок позволяет осуществить переработку органических материалов в промышленных объемах. В настоящее время в микроволновом диапазоне рекордная мощность излучения в непрерывном режиме достигнута в гиротронах и составляет до 1 МВт [134 - 137]. Однако использование подобных сверхмощных СВЧ - источников требует детальной проработки всех конструктивных элементов комплекса.

5.2. Электродинамические компоненты комплексов по СВЧ-переработке органических материалов с большим объемом загрузки

В конструкции микроволновых комплексов для переработки органических материалов важной составляющей являются дополнительные электродинамические компоненты, призванные обеспечить эффективную и надежную работу этих комплексов. Как уже обсуждалось выше в разделе 2.2., одной из ключевых проблем, с которой приходится сталкиваться при проектировании подобных комплексов, является принципиальное изменение свойств среды при микроволновом воздействии. Торф представляет собой пористый органический материал и, в частности, хорошо впитывает воду, содержание которой оказывает заметное влияние на величину диэлектрической проницаемости и коэффициент потерь. Пиролиз торфа протекает в широком диапазоне температур и сопровождается испарением влаги, что приводит к значительному снижению его коэффициента поглощения и, как следствие, к увеличению отражения СВЧ - излучения от нагруженного реактора в источник. Принципиальное изменение параметров органического топлива требует разработки специальных дополнительных методов защиты источника СВЧ - излучения и обеспечения длительной, непрерывной, надежной и безотказной работы установки. Другим фактором, усложняющим эксплуатацию установки, является выделение в ходе реакции различных веществ (в частности, маслянистых), которые могут осаждаться на ее компонентах и также приводить к увеличению отражений СВЧ-мощности в источник излучения, а также к увеличению локального поглощения излучения в электродинамических компонентах. Эти процессы представляют несомненную опасность для перегрева и разрушения элементов установки (наиболее уязвимым является барьерное окно, необходимое для работы при низком давлении). Разработанные конструктивные элементы [138], описанные в данном разделе, позволяют решить указанные проблемы и реализовать микроволновые комплексы по переработке широкого класса органических материалов с возможностью их масштабирования.

Основной задачей при конструировании системы транспортировки и ввода излучения в реактор было повышение эффективности передачи СВЧ-энергии от источника (промышленного магнетрона) к рабочему резонатору, обеспечение равномерного нагрева обрабатываемого материала с целью увеличения выхода полезных продуктов, а также повышение электропрочности установки (т.е. снижение вероятности развития СВЧ - пробоя в системе) и снижение тепловых нагрузок для увеличения срока службы микроволнового источника и компонентов реактора. Моделирование и оптимизация параметров компонентов электродинамической системы проводилось с использованием метода конечных разностей во временной области (FDTD) в программном пакете CST Studio Suite. Разработанная в рамках моделирования электродинамическая система транспортировки и ввода излучения представлена на рисунке 41 и включает в себя согласующую систему “1”, волноводный рупор-переход “2”, барьерное окно “3”, волноводные уголки “4” и эллиптический вращатель поляризации микроволнового излучения.

Для обеспечения согласования источника излучения и реактора в разработанной конструкции предложено использовать волноводную систему с тремя подвижными поршнями (трехштырьковый согласователь “1”), который способен компенсировать отражение от реактора на рабочей частоте 2.45 ГГц независимо от величины отраженного сигнала. Положение, а именно глубина расположения штифтов внутри волновода, обеспечивает не только коэффициент отражения, подходящий для согласования, но и необходимую фазу отражения для исключения интерференции отражения. Использование данного устройства позволяет добиться эффективной работы магнетрона в оптимальном режиме в широком диапазоне диэлектрических характеристик обрабатываемого сырья и доли загружаемого объема реактора.

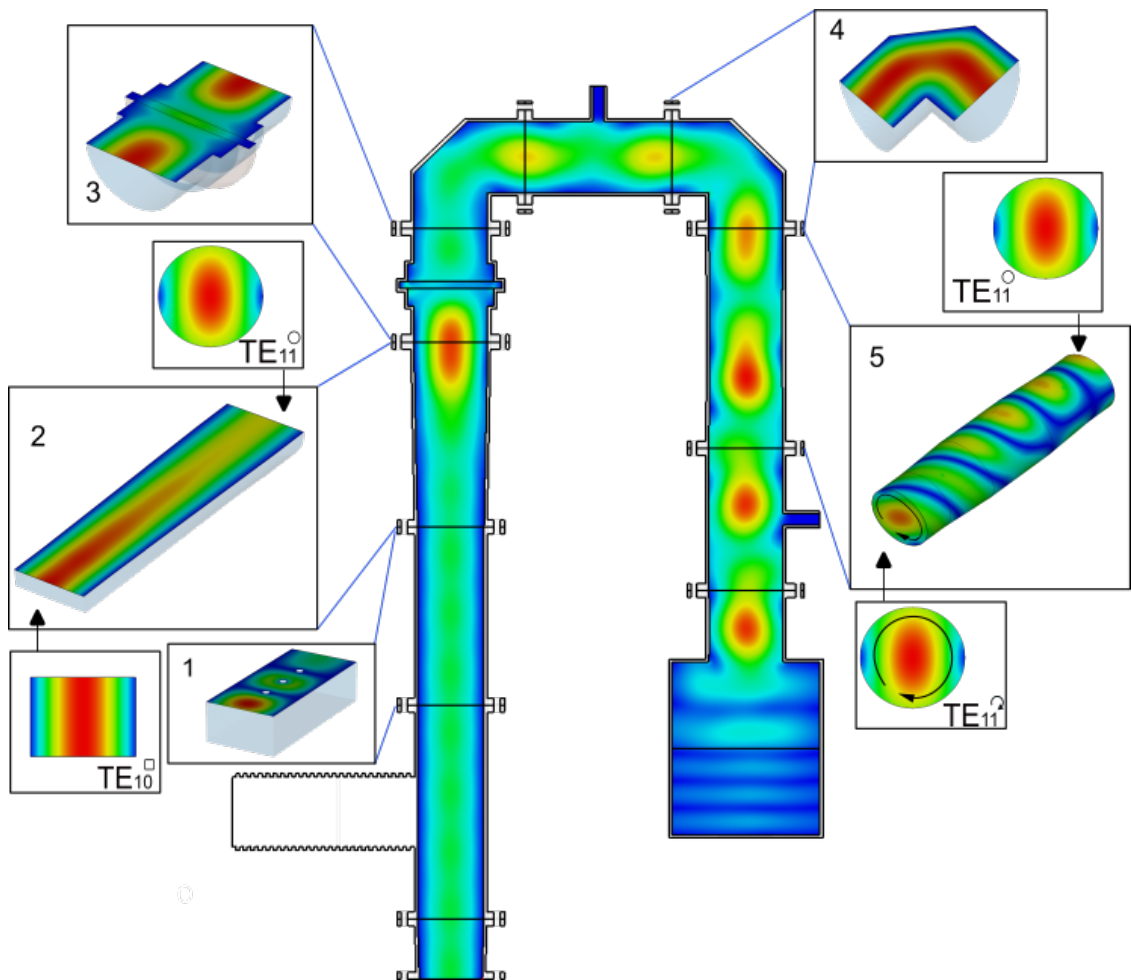


Рисунок 41 - Конструктивная схема разработанной электродинамической системы транспортировки/ввода излучения в реактор и результаты его CST-моделирования: 1 - трехштырьковый согласователь, 2 - рупор-переход от волновода прямоугольного поперечного сечения к круглому, 3 - барьерное окно, 4 - волноводный поворот (уголок), 5 - эллиптический вращатель поляризации СВЧ – излучения

Расчетная частотная зависимость коэффициента отражения от реактора, полученная путем оптимизации передающей волноводной линии, приведена на Рисунке 42. Представленный коэффициент отражения получен при 50%-ной загрузке реактора сырьем, диэлектрические характеристики которого принимались равными измеренным значениям для высушенного торфа. В данном случае расположение поршней было выбрано таким образом, чтобы обеспечить максимальную компенсацию отражения от реактора на рабочей частоте

магнетрона. Согласно результатам моделирования, система согласования позволяет снизить отражение до уровня менее -15 дБ с учетом полосы пропускания магнетрона.

В разработанную линию передачи включен согласующий рупор “2”, осуществляющий переход от стандартного волновода прямоугольного поперечного сечения 90 мм × 45 мм к цилиндрическому волноводу круглого сечения диаметром 110 мм. Длина рупора была оптимизирована для обеспечения минимального отражения и, учитывая ограничения габаритов разработанной установки, составила 26 см. При этом расчетный коэффициент отражения в рупоре на рабочей частоте 2.45 ГГц не превышает -30 дБ.

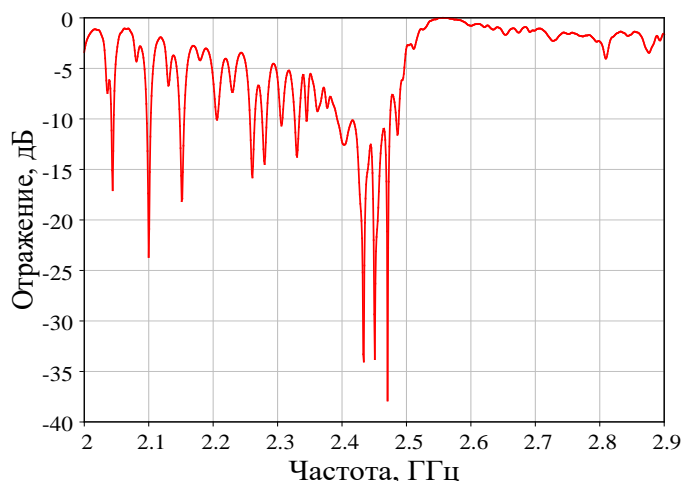


Рисунок 42 - Расчетная частотная зависимость коэффициента отражения от реактора, полученная путем оптимизации волноводной линии передачи

Кварцевое окно “3”, прозрачное для СВЧ - излучения, предназначено в разрабатываемой конструкции для обеспечения барьера между форвакуумной и атмосферной частями волноводного тракта, необходимого для работы реактора при пониженном давлении. Толщина кварцевого диска была выбрана нерезонансной и составила 10 мм. Для уменьшения отражения в данной секции было обеспечено ее согласование, выполненное путем небольшого расширения волновода. Геометрия секции (длина и диаметр) были также оптимизированы в

моделировании, чтоб позволило обеспечить в ней отражение ниже -30 дБ на рабочей частоте.

Включение в линию передачи волноводного уголка “4” позволяет обеспечить эффективный поворот направления распространения микроволнового излучения на 90° и, таким образом, достичь компактного конструктивного расположения комплекса. Разработанный уголок представляет собой соединение двух волноводов круглого сечения с зеркалом, расположенным под углом 45° к падающему излучению. Это решение более компактно, чем сгибание волновода, и, таким образом, уменьшает размер системы. Расстояние от внутреннего угла до зеркала было оптимизировано для получения минимального отражения в рабочем диапазоне частот, в результате, коэффициент отражения от этого элемента также составил менее -30 дБ.

Для достижения наиболее равномерного распределения поля в микроволновом реакторе в разработанной линии передачи было предложено использование “вращателя” микроволнового поля “5” (альтернативного решению, представленному на Рисунке 39), который также является своеобразным аналогом вращения нагреваемого объекта в “бытовых” СВЧ - печах. Этот волноводный вращатель расположен перед входом в рабочую камеру и обеспечивает формирование круговой поляризации микроволнового излучения, поступающего в эту камеру, из линейно-поляризованной волны, излучаемой СВЧ - источником. На основе проведенного моделирования был спроектирован волноводный вращатель в виде участка эллиптического волновода с соотношением полуосей (эллиптичностью) около 0.8 - 0.9, имеющего плавные переходы на волновод круглого сечения, и наклоненный на 45° относительно линии поляризации волны $TE_{1;1}$, распространяющейся в волноводной линии. В результате, передаваемая по волноводной линии линейно-поляризованная рабочая волна $TE_{1;1}$ - типа при попадании во вращатель возбуждает волну того же, $TE_{1;1}$ -типа с перпендикулярной поляризацией. В эллиптической части распространяются две моды с перпендикулярными поляризациями, имеющими разные постоянные распространения и фазовые скорости, таким образом, на специально подобранной

длине эллиптического участка набегают разность фаз между этими модами равная 90° на выходе из вращателя. Таким образом, в волноводе круглого сечения получается комбинация двух перпендикулярных мод $TE_{1;1}$ с разностью фаз 90° , которая представляет собой вращающуюся волну. Согласно проведенному моделированию, вращающееся СВЧ-излучение, попадая в рабочую камеру, более эффективно облучает перерабатываемый материал, чем линейно-поляризованное.

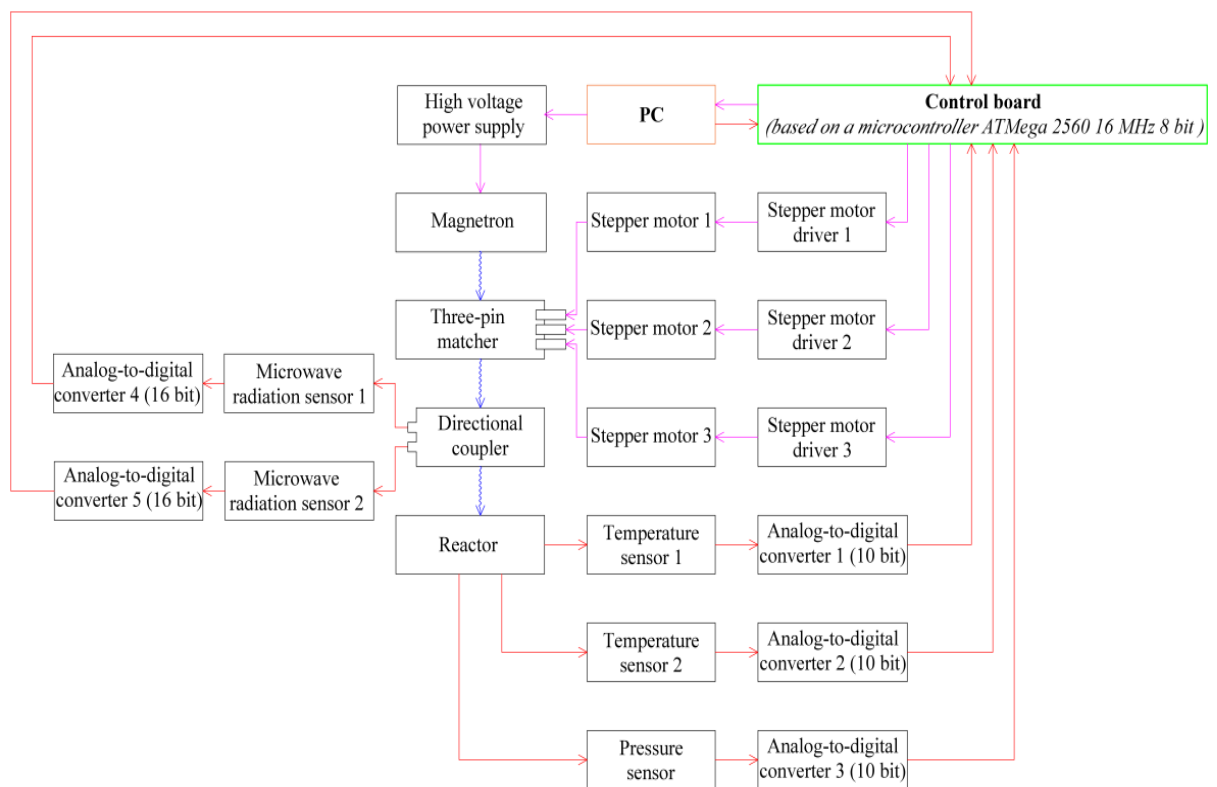


Рисунок 43 - Схема автоматического управления разрабатываемым СВЧ - комплексом

Для непрерывной и безаварийной работы микроволнового комплекса была разработана система автоматического управления комплексом, которая приведена на Рисунке 43. Она включает в себя компьютерный модуль, плату управления на базе микроконтроллера MEGA 2560 и систему контроля параметров. Необходимый уровень отражения и фазирования СВЧ-сигнала для полного согласования падающего сигнала и нагрузки (реактора) обеспечивается трехштырьковым согласователем, описанным выше. Отраженный сигнал от детектора СВЧ-

излучения подается на усилитель, а затем на микропроцессорный блок. В зависимости от принятого сигнала, используя встроенный программный алгоритм, генерируется управляющий сигнал, который подается на привод шагового двигателя, приводящего в движение поршни согласующего устройства.

5.3. Развитие подходов для создания промышленного СВЧ - комплекса по переработке органических материалов и оценка его параметров

Представленный литературный обзор исследований и разработок в области СВЧ - переработки органического сырья, а также проведенные в работе теоретические и экспериментальные исследования микроволновой деструкции торфа демонстрируют перспективность развиваемого подхода. Однако реализованных подобных комплексов, позволяющих производить переработку торфа в промышленных объемах, в настоящее время в России нет. Работа в этой области требует комплексного подхода, совмещающего экспериментальные и теоретические изыскания, междисциплинарные и многодисциплинарные исследования, проводимые в тесном сотрудничестве инженеров, химиков, физиков и специалистов других специальностей. В данном разделе на основе результатов, полученных в проведенных исследованиях, сделана попытка выработки рекомендаций по разработке промышленного комплекса для низкотемпературного пиролиза торфа, проведена оценка его параметров.

Технологическая схема предлагаемого промышленного микроволнового комплекса для переработки органических материалов представлена на Рисунке 44. Выбрана секционированная конструкция конвейерного типа. Каждая секция содержит набор разработанных микроволновых элементов, описанных выше в разделе 5.2. Эти элементы оптимизированы для наиболее эффективной передачи излучения от источника в объем реактора с минимальным уровнем отражений, что обеспечивает длительную безаварийную работу каждой секции и всего микроволнового комплекса в целом.

Как показали исследования, представленные в главе 3, первой стадией процесса обработки торфа (который имеет достаточно высокую начальную влажность) является его сушка. Данный процесс состоит из нагрева материала при пониженном давлении и постоянной откачки водяных паров. Продолжительность стадии начальной обработки определяется начальной влажностью и массой исходного образца. Данная стадия длится до достижения в облучаемом материале заданного значения температуры (оптимальное значение, согласно проведенным экспериментам, составляет около 50°С при пониженном давлении ~ 0.1 атм).

Предлагаемый комплекс осуществляет работу следующим образом. Торф загружается внутрь теплоизолированных рабочих камер «2» через автоматизированную систему загрузки сырья «4». После окончания загрузки через откачной порт из рабочего объёма камер удаляется воздух с помощью форвакуумной системы «11», давление контролируется манометрами «7». Данный порт также служит для контроля температуры отводящихся газов и отбора проб при необходимости. По окончании сушки и стабилизации давления включаются магнетроны «3», имеющие управляемый источник питания «16». Излучение от магнетронов по линии транспортировки излучения с системой подстройки «5», барьерным окном и вращателем поступает внутрь теплоизолированной рабочей камеры «2» и обеспечивает нагрев сырья до температуры начала реакции. Волноводная система оснащена двумя коаксиальными выходами с детекторами СВЧ - излучения для контроля падающей и отраженной мощности. Сигнал от детектора СВЧ - излучения после усиления поступает в микропроцессорный блок, в котором происходит его обработка и фильтрация в систему контроля параметров «14». В зависимости от полученного сигнала с помощью заложенного программного алгоритма вырабатывается управляющий сигнал, который поступает на драйверы шаговых двигателей. Драйверы передают сигналы на обмотки двигателей, и происходит регулирование и подстройка штырей волноводного согласователя. При помощи трех штырей, выдвигающихся на разную глубину внутрь волновода, обеспечивается необходимая амплитуда и фаза отражения для полного согласования СВЧ - генератора с нагруженным реактором.

Тем самым обеспечивается непрерывная и стабильная работа микроволнового комплекса независимо от изменяющихся диэлектрических параметров облучаемого материала.

Во время процесса переработки торфа выделяется газ и жидкая фракция. Отводимые из рабочего объема камеры горячие газы обеспечивают дополнительный тепловой нагрев через стенку реактора. Эмульсия, состоящая из горячих газов и жидкости, по трубам поступает в отстойник-сепаратор «8», в котором происходит разделение на торфяную смолу, подсмольную воду и газ. В сепараторе подсмольная вода, имеющая высокую плотность, оседает на дно и выводится из сепарационной системы в соответствующую емкость для последующего использования «9». Отсепарированная подсмольная вода в дальнейшем проходит соответствующие стадии очистки. Очищенную воду рекомендуется повторно использовать в технологическом процессе, например, для охлаждения источников излучения, что значительно снижает производственные затраты. Торфяная смола, представляющая собой сложную многокомпонентную систему, поступает в ректификационную колонну «10» для разделения. Процесс разделения торфяной смолы на потенциально ценные продукты колоннах производится путем многократного контактирования паровой и жидкой фаз на внутренних тарелках при нагревании смолы. Синтез - газ после очистки из сепаратора и ректификационной колонны поступает в газгольдер «12», из которого далее в двигатель внутреннего сгорания, приводящий в движение ротор электрогенератора «13», который вырабатывает дополнительную электроэнергию для увеличения энергоэффективности комплекса.

После достижения требуемых температур и времени обработки система управления «14» отключает источник питания магнетронов «16», и процесс останавливается. После СВЧ - переработки остывший углеродистый остаток высыпается через откидное дно реактора на ленточный транспортер «1» для перемещения его в узел выгрузки «17» и последующей модификации углеродистого остатка и фасовки в пакеты готового сорбента «18». После этого цикл работы комплекса начинается заново.

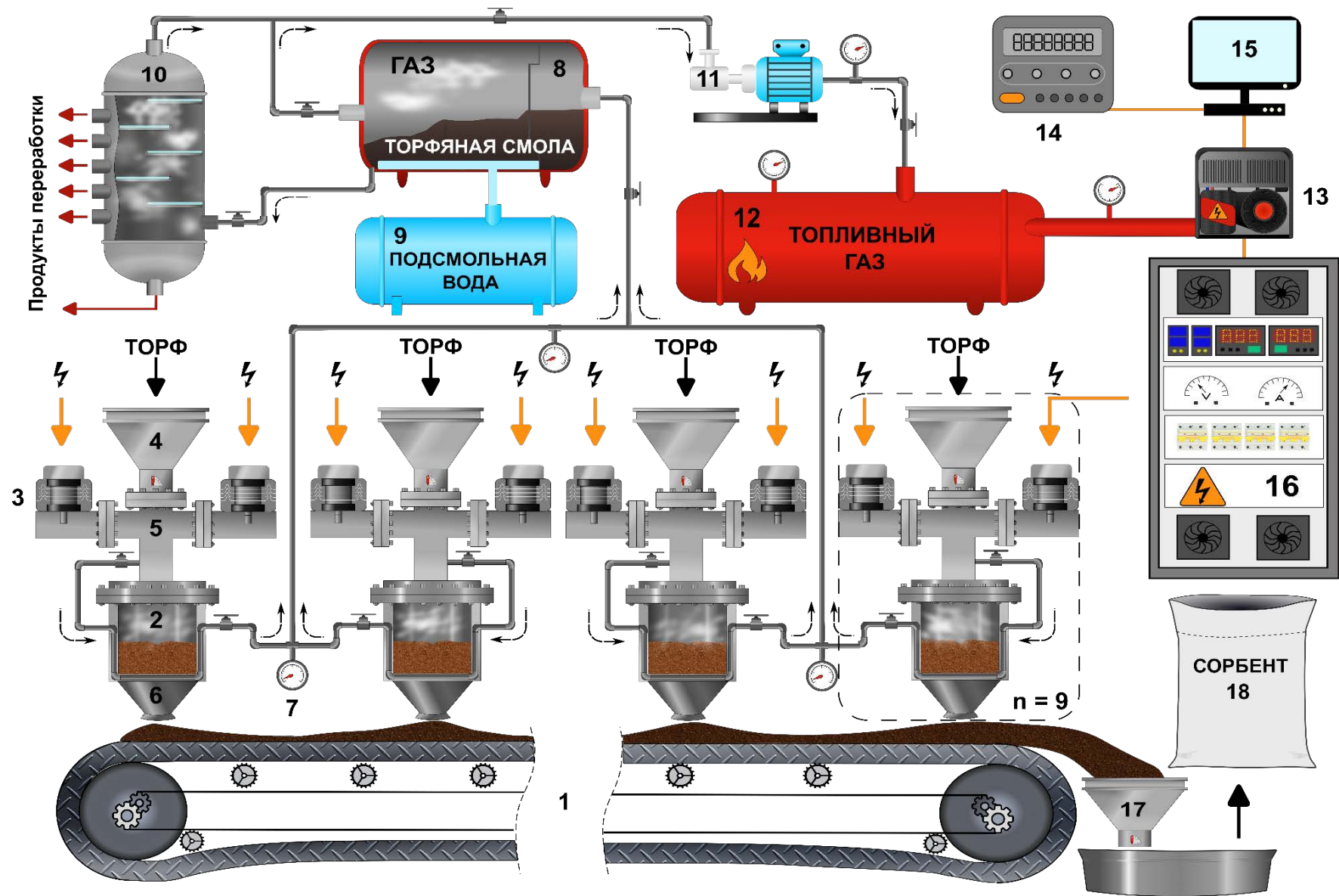


Рисунок 44 – Технологическая схема прототипа промышленного микроволнового комплекса для переработки торфа

Технологические параметры микроволнового комплекса представлены в таблице 10. 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 м³ 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 25 минут.

Таблица 10 - Технологические параметры микроволнового комплекса

Технологические параметры	Единицы измерения	Значение
Объем реакционной камеры	м ³	0,3
Масса торфа в 1 секцию	кг	2,4
Число модулей (реакторов)	шт.	9
Полная загрузка комплекса	кг	500
Продолжительность обработки	мин	25
Температура обработки	°С	250
Масса углеродистого остатка при полной загрузке	кг	295

Для обеспечения необходимого значения давления в рабочей камере реакторов ~ 0.1 атм. используется специализированная разветвленная система откачки на основе водокольцевых форвакуумных насосов. Данные насосы позволяют производить откачку воздуха с примесями и загрязнениями. Принцип их работы основан на эксцентрично расположенном в рабочей полости импеллере, который создает водяной клин и сжимает воздух от линии всасывания до линии нагнетания. Водокольцевые форвакуумные насосы способны создавать разрежение до 33 мбар при потребляемой мощности 1.5 кВт. Предельное остаточное давление данных насосов можно увеличить при использовании на входе эжектора, а в качестве рабочей жидкости - масла. Для комплекса в предлагаемом техническом

исполнении необходимо 6 насосов производительностью 40 м³/час, каждый из которых рассчитан на откачивание объема 3 реакторов.

Для питания источников СВЧ-излучения предполагается использовать высоковольтные источники, создающие напряжение до 6 кВ при максимальном токе 6 А и энергопотреблении 24 кВт. Управление работой высоковольтным питанием осуществляется с удаленного пульта управления в системе контроля параметров. Технические характеристики силовой части микроволнового комплекса для переработки торфа сведены в таблицу 11.

Таблица 11 - Технические характеристики силовой части микроволнового комплекса для пиролиза торфа

Технические характеристики	Единицы измерения	Значение
Электропитание:		3-фазное
- сетевое напряжение	В	380
- сетевая частота	Гц	50 - 60
Электропотребление комплекса	кВт·сут.	500
Максимальная мощность СВЧ - источников	кВт	24
Максимальное напряжение источника питания	кВ	6
Максимальный ток источника питания	А	6
Количество магнетронов	шт.	18
Рабочая частота СВЧ - источника	ГГц	2.45
КПД магнетрона	%	70
КПД источника питания	%	90
Рекуперированная энергия при сжигании полученной газовой фракции	кВт·сут.	30

К вспомогательным узлам микроволнового комплекса относятся:

1. Система автоматизированной загрузки и выгрузки сырья;
2. Автоматизированные системы блокировок и защиты;
3. Система сепарации жидкой фракции;

4. Система откачки, включающая форвакуумные насосы и газгольдер;
5. Электрогенераторы;
6. Система упаковки готового углеродистого остатка.

Энергетические затраты на микроволновую деструкцию торфа в предлагаемом комплексе включают в себя электропитание:

- СВЧ - источников (магнетронов);
- системы откачки и сепарации продуктов реакции;
- системы загрузки, выгрузки и упаковки;
- систем управления и контроля комплексом.

В целях повышения энергоэффективности технологического процесса микроволновой переработки торфа является целесообразным использование альтернативных источников энергии, в частности, газовой фракции (топливный газ), полученной в процессе пиролиза торфа. Это позволяет обеспечить автономность работы узлов установки.

Важно подчеркнуть, что средняя стоимость энергии, вырабатываемой газогенератором при сжигании топливного газа, не превышает 1 рубль за 1 кВт, что существенно ниже существующих на сегодняшний день тарифов на электроэнергию. Это позволяет дополнительно снизить затраты на работу предлагаемого микроволнового комплекса. Так при среднесуточной переработке 500 кг торфа, вырабатывается, согласно проведенным исследованиям, около 85 м³ пиролизного газа. Горючая фракция после очистки составляет около 30% указанного объема, что дает до 30 кВт дополнительной рекуперированной энергии в сутки на питание комплекса.

Следует также отметить, что конструкции современных двигателей внутреннего сгорания различных типов (карбюраторных, инжекторных) позволяют эффективно работать на топливном газе. Выхлопные газы двигателя, использующего генераторный газ, экологически более безопасны чем исходная газовая фракция. Октановое число генераторного газа достигает 110 - 140. Моторесурс двигателей, работающих на генераторном газе, достаточно высок (на 20 - 30% больше, чем двигателей, работающих на бензине или дизельном топливе).

5.4. Перспективы развития технологии микроволнового пиролиза торфа и сфера применения полученных продуктов

Разрабатываемая технология, основанная на использовании метода низкотемпературного пиролиза торфа, имеет важное значение для широкого спектра промышленных, инженерных и научных приложений. Таким образом, представленные в работе исследования имеют большой потенциал для дальнейшего развития [139].

Для уменьшения температуры реакции СВЧ - пиролиза представляется перспективным добавление к образцу различных катализаторов [125,140]. Катализаторы значительно улучшают селективность ароматических соединений, а также увеличивают относительное содержание углеводов. Кроме того, выход жидкой фракции становится выше, чем у некаталитического пиролиза.

Введение в торф каталитических добавок, например, коксоподобных катализаторов, характеризующихся высоким уровнем поглощения энергии микроволнового излучения [141,142] и трансформации ее в теплоту, способствует повышению эффективности его нагрева. В частности, для высокозольного сырья добавление пирита позволяет увеличить скорость процесса. Это свойство не только улучшает качество топлива и увеличивает количество пор твердого углеродистого остатка, но и снижает общую стоимость микроволнового пиролиза.

Проведенный анализ показывает, что в перспективе требуется разработка катализаторов с низким перепадом давления и скоростью коксования, а также детальное исследование их поглощающих характеристик при микроволновом пиролизе сырья. Так комбинированный пиролиз с каталитическим риформингом может эффективно снизить содержание кислорода и увеличить содержание углеводов в масле, и, таким образом, обладает большим потенциалом в качестве альтернативного источника энергии.

В проведенных экспериментах по СВЧ - обработке торфа была получена газовая фракция в достаточно большом количестве от исходной массы перерабатываемого торфа (~ 17% масс). Монооксид углерода, метан, водород,

газообразные углеводороды и другие компоненты в различных пропорциях образуются при деструкции торфа в условиях недостатка кислорода. Этот газ может накапливаться в газгольдерах или газовых баллонах под давлением до 10 атм (~ 1 МПа) для транспортировки и дальнейшего использования. Пиролизный газ, содержащий метан, может применяться как топливо для двигателей внутреннего сгорания, а также как исходное вещество для цепочки последовательных технологических процессов производства предельных ациклических углеводородов и синтетических полимеров. При сжигании он может использоваться для получения тепловой и электрической энергии. После дополнительной очистки от H_2S и CO_2 генераторный газ может быть применен в производстве аммиака как источник водорода.

Как показали проведенные исследования, жидкий пиролизат торфа состоит из торфяной смолы и подсмольной воды. Торфяная смола представляет собой сложную смесь химических соединений, в числе которых одноатомные и многоатомные фенолы и эфиры фенолов, воска и парафины, жирные кислоты, спирты и масла, альдегиды и кетоны. Потребность в фенолах в современных условиях непрерывно растет в связи с постоянным расширением производства фенолформальдегидных смол, синтетических моющих средств, дезинфицирующих препаратов и многих других продуктов. Торфяная смола может применяться как исходное вещество для выделения легких ароматических углеводородов, необходимых в химической промышленности. Фурфурол, входящий в состав смолы, может использоваться в производстве синтетических дубителей (вещества способные сокращать процесс дубления). Подсмольная вода состоит преимущественно из метанола с примесью ацетона и ацетона, уксусной и муравьиной кислот с примесью гомологов, растворимые смолы и фенолы. Она также может служить исходным сырьем для получения отдельных компонентов.

Углеродистый остаток (полукокс) с содержанием чистого углерода до 90% может найти широкое применение в различных сферах производства, включая производство электродов для алюминиевой промышленности и заземлителей,

новых аллотропных модификаций углерода (нанотрубки, фуллерены), углеволокна [126], сорбентов [127,128].

Как уже отмечалось ранее, производство эффективного экологически чистого сорбента является основным выходом исследованного в данной работе метода СВЧ - переработки торфа. В этом аспекте необходимо сравнить технологические характеристики полученного сорбента с существующими «конкурентами». На сегодняшний день на рынке сорбентов для сбора нефти и ликвидации последствий аварийных разливов нефтепродуктов представлено несколько видов насыпных сорбентов. Сгруппировать эти сорбенты можно по их основе, т.е. материалу, из которого они изготавливаются. Следуя данной классификации, можно выделить:

- органические сорбенты (активированный уголь, соломенная и камышовая сечка, древесные опилки, шелуха, гречиха, подсолнечник, «Экосорб», «Sokerol», «Фежел», «Нафтолак»);

- синтетические сорбенты (пенопласт полистирольный, резиновая крошка, карбамидформальдегидная смола, поролон, синтепон, полипропилен, лавсан, «Мегасорб А», «Унисорб», «КФП-сорбент», «Униполимер М», «Сорбент М-1», «Ойлсорб»);

- природные неорганические сорбенты (каолин, вермикулит, цеолит, перлит, асбестовое волокно, кварцевый песок, «Версойл», «Графпласт С», «ОДМ-1», «Вермикулит Ковдорский», «Миксойл», «СТРГ», «Петросорб»);

- органоминеральные сорбенты (бурый уголь, сапропель, «БАУ-М», «КФГ-М»);

- биосорбенты («Эколан», «Биосорб», «Унисорб-био», «Эконадин», «БОС», «Новосорб»).

Анализ физико-химических свойств углеродистого остатка, полученного в ходе проведенных исследований СВЧ - пиролиза торфа, подробно изложен в разделе 4.3. Преобладающим видом пор в торфе являются макропоры, через которые легко могут проникнуть внутрь структуры торфа макромолекулы, например, молекулы нефтепродуктов. Технологические показатели, которым

соответствует сорбент, полученный в результате экспериментов, и его сравнение с ТУ 2164-001-86023223-2016 представлены в таблице 12.

Отличительными особенностями данного органического сорбента природного происхождения являются значительная нефтеемкость (6 - 10 г нефти/г), гидрофобность, плавучесть, относительная простота и низкая себестоимость его производства, а также отсутствие побочных экологических эффектов при использовании.

Таблица 12 - 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 по нефти	9-11	10

В сравнении с полученным в данной работе «торфяным» сорбентом другие используемые в настоящее время природные органические сорбенты обладают существенно более низкой нефтеемкостью (0.5 - 2.7 г нефти/г) и гидрофильностью. К недостаткам других углеродных сорбентов следует отнести их высокую стоимость.

Синтетические сорбенты (поролон, каучуковая крошка, синтепон, нетканый материал), несмотря на гидрофобность, обладают низкой селективностью и с одинаковой интенсивностью поглощают нефть и воду. Применение сорбентов в диспергированной форме (каучуковая крошка, порошок фенолформальдегидной смолы, гранулы полистирольного пенопласта) может привести к вторичному

загрязнению окружающей среды уже самим сорбентом, слабо разлагающимся в природных условиях (например, в результате возможности произвольного рассеяния сорбента ветром за пределы ограждений). Они сложны в утилизации и, в отличие от полученного «торфяного» сорбента, не дают возможности регенерации и вторичного использования.

Природные неорганические сорбенты также обладают малой нефтеемкостью (0.5 - 1.5 г нефти/г) в сравнении с сорбентом на основе торфа. Эти сорбенты невозможно использовать при ликвидации разливов нефтепродуктов на воде, т.к. они тонут и не способны удерживать легкие нефтяные фракции.

Низкая нефтеемкость (0.8 - 1.2 г нефти/г) характерна и для органоминеральных сорбентов. Недостатки биосорбентов (сорбент с нанесенной культурой углеводородокисляющих микроорганизмов, выполняющих одновременно сорбцию и деструкцию нефтяных углеводородов) - дороговизна и ограничения в использовании.

Подводя итог, можно сформулировать следующие актуальные применения и перспективы развития разрабатываемой технологии микроволнового пиролиза:

- *Использование данной технологии для переработки органических материалов различных типов.* Исследование состава продуктов низкотемпературного СВЧ - пиролиза в зависимости от их состава и технологических условий (температура, влажность, давление, время обработки и т.д.).
- *Интенсификация процесса микроволнового пиролиза.* Исследование состава продуктов в зависимости от мощности излучения, добавления катализатора для увеличения скорости конверсии, введение в объем реакционной камеры дополнительного поглотителя СВЧ-излучения для реализации комбинированного нагрева материала и др.
- *Моделирование новых схем микроволновых реакторов и физико-химических процессов в ходе реакции пиролиза.* Численное трехмерное моделирование электродинамических, тепловых и массообменных процессов в лабораторных реакторах и реакторах с промышленной загрузкой обрабатываемого материала, а также квантово-химическое моделирование компонентов смеси, которые

позволяют предсказать поведение системы в различных условиях, определить компоненты в составе продуктов при деструкции материалов и рассчитать оптимальные параметры процесса.

– *Оптимизация конструкции реакторов микроволнового пиролиза.* Идентификация и решение проблем, таких как увеличение мощности промышленных комплексов с сохранением равномерности облучения материала во всем объеме загрузки, контроль температуры процесса переработки, автоматическая регулировка параметров реакции и др.

– *Расширение сферы промышленных приложений.* Дальнейшее развитие разработанного метода и создание на его основе технологии микроволновой переработки органических материалов, ее адаптация и в различные промышленные производства, включая нефтегазовую, химическую, фармацевтическую и другие области.

– *Повышение энергоэффективности и высоких экологических стандартов производств.* Развитие энергосберегающих подходов при переработке органических материалов, уменьшение негативного влияния современных производств на окружающую среду.

Таким образом, исследования в рамках данной работы могут служить основой для разработки новых энергоэффективных и экологически чистых технологий получения ценных компонентов в газообразной, жидкой и твердой фракции в результате деструкции торфа. СВЧ-пиролиз позволяет получить широкий спектр продуктов переработки, которые можно использовать в качестве топлива, катализатора, СВЧ-поглотителя, источника наночастиц и др. Большую перспективу и конкурентоспособность представляет метод микроволновой переработки природного сырья в эффективный нефтепоглощающий сорбент, имеющий высокий потенциал для ликвидаций аварий техногенного характера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы проведены исследования специфики процессов термической деструкции торфа под воздействием СВЧ – излучения, ориентированные на создание экологически чистой технологии получения углесодержащих материалов. Применение СВЧ - излучения в процессе пиролиза торфа позволяет повысить энергоэффективность его переработки и увеличить конверсию торфа в жидкие и газообразные продукты реакции.

Основные результаты диссертационной работы сводятся к следующему:

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 ($\sim 150 - 250$ °С) в условиях пониженного давления (~ 0.1 атм) при удельном энергокладе ~ 3.3 кДж/кг. Метод СВЧ – пиролиза обеспечивает эффективную конверсию торфа в газовые, жидкие 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Б – битумы

ВР – водорастворимые соединения

ГК – гуминовые кислоты

ГХ-МС - газовая хроматография – масс-спектрометрия

ДТГ – дифференциальный термогравиметрический анализ

ДСК –дифференциально сканирующая калориметрия

ИПФ РАН – Институт прикладной физики Российской академии наук

Л – лигнин

ЛГ – легкогидролизуемые соединения

НГ – негидролизуемый остаток

ННГУ – Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

ПС – полисахариды

СВЧ – сверхвысокочастотное излучение

ТГА – термогравиметрический анализ

ТЭС – тепловая электростанция

ФК – фульвовые кислоты

ФО – федеральный округ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. International Peat Society, IPS [Электронный ресурс]. М., 2015-2019. URL: <https://peatlands.org/> (Дата обращения: 31.10.2019 г.).
2. Штин, С.М. Применение торфа как топлива для малой энергетики. / С.М. Штин // ГИАБ. - 2011. - № 7. - С. 82.
3. Восточно-Европейский институт торфяного дела [Электронный ресурс] URL: www.instorf.ru (Дата обращения: 31.11.2019 г.).
4. Торфяная промышленность России [Электронный ресурс] URL: <https://fabricators.ru/article/torfyanaya-promyshlennost> , (Дата обращения 30.03.2020 г.).
5. Патент 2184236 С1 Российская Федерация, МПК E21C 49/00 Устройство для послойной добычи кускового торфа/ Самсонов Л.Н., Ильичев Д.П.; заявитель и патентообладатель Тверской государственный технический университет; опубл. 27.06.2002.
6. Патент 941590 А1 СССР, МПК E21C 49/00 (2006.01) Способ добычи торфа / Шейде В. П., Серов Н. Н., Ремизов В. В.; заявитель и патентообладатель Всесоюзный научно-исследовательский институт торфяной промышленности; заявл. 28.08.1980; опубл. 07.07.1982, Бюл. 25.
7. Патент 126865 А1 СССР, МПК E21C 49/00 (1995.01) Способ добычи гидроторфа на залежах, подверженных обвалам и оползням/ Кашкетов М.С., Лавров А.П., Рогов В.П., Шелухин К.Д., Шиплов Д.И заявл. 10.07.1959; опубл. 01.01.1960, Бюл. 6.
8. Добыча торфа: особенности, разновидности и способы [Электронный ресурс] URL: <https://1nerudnyi.ru/dobycha-torfa-01/> , (Дата обращения 30.03.2020 г.);
9. Волков, А.В. Возможности использования мелкокускового торфа в качестве местного топлива для коммунально-бытовых нужд населения и малых тэк / А.В. Волков, О.В. Пухова// Вестник тверского государственного технического университета- 2004. - №5. - С. 74-76.

10. Зюзин, Б.Ф., Малая энергетика муниципальных образований на местных видах топлива. Опыт и перспективы внедрения / Б.Ф. Зюзин, А.Д. Лебедев, А.И. Епишев, Д.Д. Раззаев // Торф и бизнес. - 2009. - №3. - С. 5-11.
11. Никифорова, М.И. Преимущества использования торфяных таблеток сухого прессования для выращивания рассады / М.И. Никифорова // Гавриш. – 2011 – № 6 – С. 35-36.
12. Отличительные характеристики, секреты и применение кокосового торфа. [Электронный ресурс]. М., 2020. URL: <http://udobrenie.pro/organicheskie/otlichitelnye-harakteristiki-sekrety-i-primeneniye-kokosovogo-torfa.html> (Дата обращения: 28.02.2020 г.).
13. Стеновые строительные материалы на основе модифицированных торфов Сибири/ Н.О. Копаница, А.И. Кудряков, Ю.С. Саркисов, монография, 2013, Томск. - 312 С.
14. Патент 23932 А1 СССР, МПК С10F 9/00(1985.01) Способ получения из торфа волокон и переработка их/ Серебряный М.М., заявл. 06.10.1926, опубл. 31.10.1931.
15. Маслов, С.Г. Торф-как растительное сырье и направления его химической переработки/ С.Г. Маслов, Л.И. Инишева/ Химия растительного сырья . - 1998. - №4. - С. 7-9.
16. Патент 2216169 С2 Российская Федерация, МПК А01К 63/00(2006.01) Добавка в грунт для аквариума/ Мисников О.С., Лабутина Ю.М., Шутикова Е.В., Иванов Д.В., заявл. 26.12.2001, опубл. 20.11.2003.
17. Дудкин, Д.В Влияние ботанического состава и степени разложения торфа на состав гуминовых кислот, полученным механохимическим способом/ Д.В. Дудкин, Е.А. Заров, А.С. Змановская // Химия растительного сырья. - 2016. - №2. - С. 109-116.
18. Овчарова, О.С., Комплексная химическая переработка торфа / О.С. Овчарова, Л.С. Богданова, Ю.Л. Юрьев // Материалы V Международной студенческой научной конференции «Студенческий научный форум» [Электронный ресурс] URL: <https://scienceforum.ru/2013/article/2013009203> , 2013.

19. Лиштван, И.И. Основные свойства торфа и методы их определения/ И.И. Лиштван, Н.Т. Король// Наука и техника, -1975. - 320 с;
20. Лиштван, И.И. Физико-химические свойства торфа, химическая и термическая его переработка // Химия твердого топлива, - 1996, - №3, - С. 3-23.
21. Химический состав торфа, [Электронный ресурс] URL: <https://www.activestudy.info/ximicheskij-sostav-torfa/> Зооинженерный факультет МСХА, (Дата обращения 30.03.2020 г.).
22. Теплоемкость и теплопроводность торфа, [Электронный ресурс] URL: <https://www.activestudy.info/teploemkost-i-teploprovodnost-torfa/> Зооинженерный факультет МСХА, (Дата обращения 30.03.2020 г.).
23. Караваев, Н.М Новая классификация гуминов // Кокс и химия. - 1966. - №12. - С. 1-7.
24. Аммосов, И.И. Химия и генезис твердых горючих ископаемых. - М.: 1953. - 267 с.
25. Раковский, В.Е Химия и генезис торфа и сапропеля. - Минск: 1969. - 230 с.
26. Чирикова, Е.О. Систематизация торфяных ресурсов Томской области /Е.О. Чирикова//2016, [Электронный ресурс] URL: <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/26865>.
27. Драгунов, С.С. Химический состав гуминовых кислот / С.С. Драгунов, А.П. Рождественский// Труды Калининского политехнического института. -1967. - №3. -С. 81–86.
28. Орлов, Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ/ Д.С. Орлов. - М.: Наука, 1993. - С. 18-26.
29. Состав органической части торфа [Электронный ресурс]. М., 2015-2019. URL: <https://www.activestudy.info/sostav-organicheskoy-chasti-torfa/> (Дата обращения: 10.12.2019 г.).
30. Солодов, Г.А. Стабилизация водоугольных суспензий органическими реагентами/ Г.А. Солодов, А.Н. Заостровский, А.В. Папин, Т.А. Папина //Вестник кузбасского государственного технического университета.-2003. -№ 2 (33). -С. 79-82.
31. Патент 2678986 С1 Российская Федерация, МПК С09В 61/00(2006.01) Способ производства торфяного красителя на основе гуминовых кислот / Теплякова Т.В.,

- Ананько Г. Г., Ильичева Т. Н., Казачинская Е. И., Носик Н.Н., Носик Д.Н., Лобач О.А., Киселева И. А., опубли. 23.03.2018.
32. Патент 2071490 С1 Российская Федерация, МПК С09В 61/00(2006.01) Способ производства торфяного красителя на основе гуминовых кислот/Квасенков О.И., заявл. 22.07.1993. опубли. 10.01.1997.
33. Хилько, С.Л. Ацилирование гуминовых кислот / С.Л. Хилько, Р.Г. Семёнова, И.В. Ефимова, О.В. Смирнова, В.С. Бережной, В.И. Рыбаченко// Химия твердого топлива. – 2015 – № 4 – С. 8-15.
34. Платонов, В.В. Использование гуминосодержащих материалов для решения радиоэкологических проблем/В.В. Платонов, С.Н. Калмыков, В.Г. Писляк, И.Г. Тананаев// Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2016 – № 3 – С. 72-79.
35. Вотолин, К.С. Технологии получения комплексных гранулированных гуматных удобрений и эффективность их применения/ К.С. Вотолин, С.И. Жеребцов, З.Р. Исмагилов// Вестник кузбасского государственного технического университета.- 2003. -№ 2 (33). -С. 79-82.
36. Спиридонов, А.М. Антивирусная активность фракций гуминовых веществ пелоидов в отношении штаммов вируса иммунодефицита человека 1 типа/ А.М. Спиридонов, Ю.В. Жернов, Н.П. Аввакумова, Л.М. Зотова, Н.П. Трошкина// Инфекция и иммунитет. -2012. -Т. 2. -№ 1-2. -С. 424.
37. Лукошко, Е.С., Изменения состава лигнина в процессе торфообразования /Е.С. Лукошко, Н.И. Бамбалов, Т.П. Смычник // ХТТ. - 1979. - №3. - С. 144–151.
38. Лукошко, Е.С. Исследование состава лигнина торфообразователей и продуктов их разложения / Е.С. Лукошко, Н.Н. Бамбалов, Л.А. Круковская, Т.П. Смычник// ХТТ. -1984. -№ 1. -С. 49–54.
39. Дошлов, О.И. Новые аспекты утилизации технического гидролизного лигнина в качестве сырья для промышленного производства/О.И. Дошлов, А.С. Казарян, И.О. Дошлов// Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2014 – С. 1-6.

40. Герзелиев, И.М. Получение этилена из этановой фракции методом, альтернативным термическому пиролизу/ И.М. Герзелиев, Д.Х. Файрузов, Ж.И. Герзелиева, А.Л. Максимов// Журнал прикладной химии. -2019. -Т. 92. -№ 11. -С. 1454-1462.
41. Литвинцев, И.А. Пиролиз. / И.А. Литвинцев // The Chemical Journal. -2006. -№ 6. - С. 42.
42. Днепровская, Н.И. Особенности технологий термической утилизации твердых бытовых и промышленных отходов/ Н.И. Днепровская, Е.В. Янчуковская// Молодежный вестник ИРГТУ. - 2017. - №4. - С. 11.
43. Румянцев, А. И. Применение СВЧ-реакторов в нефтехимии. / А. И. Румянцев // Экспозиция нефть газ. - 2009. - №2. - С. 15.
44. Алферов, В.В. Термокаталитическая переработка торфа в присутствии алюмосиликатных катализаторов/ В.В. Алферов, Ю.Ю. Косивцов, К.В. Чалов, Ю.В. Луговой // Труды Инсторфа -2013. -№8 (61), -С. 18-22.
45. Патент 2259385 Российская Федерация, МПК C10F 7/00(2006.01) Способ переработки торфа /Котельников В.А., Подзоров А.И, заявл. 11.03.2004, опубл. 27.08.2005.
46. Московский, М.Н. Применение СВЧ энергии в различных областях сельского хозяйства/ М.Н. Московский, В.И. Пахомов //Научни известия на научно-технически съюз по машиностроене. - 2013. - Т. 21 -№5 (142). - С. 35-36.
47. Kim, Y. A perspective on biomass-derived biofuels: From catalyst design principles to fuel properties / Y. Kim, A.E. Thomas, D. J. Robichaud, K. Iisa, P. C. St. John, B. D. Etz, G. M. Fioroni, Abhijit Dutta, R. L. McCormick, C. Mukarakate, S. Kim // Journal of Hazardous Materials.-2020.- V.- 400.
48. Yin, Ch. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production/ Ch. Yin// Bioresource Technology.-2012.- V. 120.- P.- 273-284.
49. Motasemi, F. A review on the microwave-assisted pyrolysis technique/ F. Motasemi, M.T. Afzal// Renewable and Sustainable Energy Reviews.-2013.- V. 28.- P.- 317-330.
50. Wang, Y. A review of bio-oil production from sewage sludge/ Y. Wang, G.Y. Chen // Advanced Materials Research.-2014.-V.- 864-867.- P.-1909-1918.

51. Mushtaq, F. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production/ F. Mushtaq, R. Mat, F.Nasir Ani // Renewable and Sustainable Energy Reviews.-2014.- V. 39.- P.- 555-574.
52. Tsodikov, M.V. Utilization of petroleum residues under microwave irradiation/ M.V. Tsodikov, G.I. Konstantinov, A.V. Chistyakov, O.V. Arapova, M.A. Perederii // Chemical Engineering Journal. -2016.- V.-292.- P. 315-320.
53. Arpia, A.A. Sustainable biofuel and bioenergy production from biomass waste residues using microwave-assisted heating: A comprehensive review/ A.A. Arpia, W.-H.Chen, Su Sh. Lam, P. Rousset, M. D. G. de Luna // Chemical Engineering Journal.-2021.- V. 403.
54. Beneroso, D. Microwave pyrolysis of biomass for bio-oil production: Scalable processing concepts/ D. Beneroso, T. Monti, E.T. Kostas, J. Robinson // Chemical Engineering Journal.-2017.- V.- 316.- P.- 481-498.
55. Бердоносков, С.С. Микроволновая химия / С.С. Бердоносков // Соросовский образовательный журнал. -2001. -№ 1. -С. 32.
56. Кузнецов, Д.В. Применение микроволнового излучения в синтезе органических соединений. / Д.В. Кузнецов // Журн. общей химии. -2005. -Т. 41. -№ 12. -С. 1757.
57. Khan, N.R. Microwave mediated lipase-catalyzed synthesis of n-butyl palmitate and thermodynamic studies/N.R. Khan, V.K. Rathod//Biocatalysis and Agricultural Biotechnology.-2020.- v.- 29.
58. Mgbemena, C.O. Accelerated microwave curing of fibre-reinforced thermoset polymer composites for structural applications: A review of scientific challenges, Composites Part A / C.O. Mgbemena, D. Li, M.-F. Lin, P.D. Liddel, K.B. Katnam, V.K. Thakur, H.Y. Nezhad // Applied Science and Manufacturing.-2018.- v. 115.- P. -88-103.
59. Шавшукова, С.Ю. Применение микроволнового излучения в химии полимеров. / С.Ю. Шавшукова, И.Н. Вихарева, Е.А. Удалова // Баш. хим. ж.-2010. -№ 2. -С. 116.
60. Беккер, Ю. Спектроскопия / Ю. Беккер. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.
61. Ванецев, А.С. Спекание оксидных порошков с использованием микроволнового воздействия / А.С. Ванецев. – М.: МГУ, 2011 – 32 с.

62. Кожевников, В.Ю. Спекание керамических материалов в сверхвысокочастотном электромагнитном поле. / В.Ю. Кожевников // Вестник СГТУ. -2006. -№ 1. -С. 99.
63. Ральченко, В. CVD-алмазы. Применение в электронике. / В. Ральченко, В. Конов // Электроника: Наука, технология, бизнес. -2007. -№. 4. -С. 58.
64. Седов, В.С. Синтез нанокристаллических алмазных мембран методом химического осаждения в СВЧ плазме. / В.С. Седов // Вестник Казанского технологического университета. -2012. -№ 24. -С. 56.
65. Скворцова, Н.Н., Инициация пылевых структур в цепных реакциях под воздействием излучения гиротрона на смесь порошков металла и диэлектрика с открытой границей /Н.Н. Скворцова, Д.В.Малахова, В.Д.Степахин, С.А.Майоров, Г.М.Батанов, В.Д.Борозосекова, Е.М.Кончекова, Л.В.Колик, А.А.Летунов, Е.А.Образцова, А. Е.Петров, Д.О.Поздняков, К.А.Сарксян, А.А.Сорокин, Г. В.Укрюков, Н.К.Харчев// Письма в ЖЭТФ, 2017, том 106, вып. 4, С. 240 – 246.
66. Скворцова, Н.Н., О пылевых структурах и цепных реакциях, возникающих над реголитом при воздействии излучения гиротрона/ Н.Н. Скворцова, С.А.Майоров, Д. В.Малахов, В.Д.Степахин, Е.А.Образцова, А.И.Кенжебекова, О.Н.Шишилов // Письма в ЖЭТФ, 2019, том 109, вып. 7, С. 452 – 459.
67. Батанов, Г.М., Плазмохимическая очистка воздуха от городского загрязнения предпороговым разрядом, возбуждаемым пучками микроволн/ Г.М. Батанов, Н. К. Бережецкая, А. М. Давыдов, Е. М. Кончев, И. Н. Каторгин, И. А. Косый, К. А. Сарксян, В. Д. Степахин, С. М. Темчин, Н. К. Харчев//Прикладная физика, 2017, №5, С. 10-19.
68. Штин, С.М. Применение торфа как топлива для малой энергетики. / С.М. Штин // ГИАБ. 2011. -№ 7. -С. 82.
69. Гутцайт, Э.М. Безэлектродные источники света, использующие электромагнитную энергию высоких и сверхвысоких частот. / Э.М. Гутцайт // Радиотехника и электроника. -2003. -Т. 48. -№. 1. -С. 1.
70. Горбунов, В.И. Возможность дефектоскопии металлических деталей СВЧ полем. / В.И. Горбунов, В.А. Суторихин // Техническая акустика. -2010. -№ 10. -С. 16.

71. Диденко, А.Н., СВЧ-энергетика / А.Н. Диденко, Б.В. Зверев. – М.: Наука, 2003. - 446 с.
72. Данилов, О.С. Микроволновая обработка твердых горючих ископаемых. / О.С. Данилов, В.А. Михеев, Т.Е. Москаленко // ГИАБ. - 2010. - №3. - С. 203.
73. Семенищева, Е.Л. Регенерация гранулированного активного угля, насыщенного парами бутанола, микроволновым излучением. / Е.Л. Семенищева, К.Г. Старостин, В.Н. Клушин // Молодой ученый. - 2014. - №6. - С. 235.
74. Буров, В.Ф. СВЧ-плазмотрон со свободно парящим плазмодом для зажигания угольной пыли. / В.Ф. Буров, Ю.В. Стрижко. // Теплоэнергетика.- 1990. - №Т. 1. - С. 51.
75. Морозов, Н.Н. Разработка СВЧ-технологии защиты трубопровода от закупорок при транспортировке вязких жидкостей. / Н.Н. Морозов // Вестник МГТУ. 2013. - №1. -С. 135.
76. Рахманкулов, Д.Л. Опыт применения энергии микроволн в горном деле. / Д.Л. Рахманкулов, С.Ю. Шавшукова, И.Н. Вихарева, Р.Р. Чанышев // Баш. хим. ж. 2008. -№ 2. -С. 114.
77. Морозов, О.Г. Микроволновые технологии в процессах переработки и утилизации бытовых полимерных отходов. / О.Г. Морозов, Р.Р. Самигуллин, А.Р. Насыбуллин // Известия Самарского научного центра РАН. -2010. -№ 4. -С. 580.
78. Foong, S.Y. Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions/ S.Y. Foong, R.K. Liew, Y. Yang, Y.W. Cheng, P.N.Y. Yek, W.A. Wan Mahari, X.Y. Lee, C.S. Han, D.V.N. Vo, Q. Van Le, M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, C. Sonne, W. Peng, S.S. Lam // Chemical Engineering Journal.-2020.- V.- 389.
79. Кизина, О.А. Анализ современных методов и оборудования для сушки древесины / О.А. Кизина, А.Л. Адамович, Ю.Г. Грозберг // Вестник Полоцкого государственного университета. 2011. -№ 3. -С. 32.
80. Вознесенский, Э.Ф. Исследование эффектов ВЧ-плазменной модификации волосяного покрова меха методом СЗМ-микроскопии. / Э.Ф. Вознесенский // Вестник Казанского технологического университета. -2011. -№ 15. -С. 328.

81. Белов, А.А. Способ обеззараживания зерна в электромагнитном поле сверхвысокой частоты. / А.А. Белов, А.Н. Коробков // Вестник НГИЭИ. -2015. -№ 2. -С. 5.
82. Гапоненков, И.А. СВЧ-обработка осадков сточных вод пищевых производств. / И.А. Гапоненков, О.А. Федорова // Вестник МГТУ. -2013. -№ 4. -С. 681.
83. Рахманкулов, Д.Л. Микроволновое обеззараживание нефти и нефтепродуктов. / Д.Л. Рахманкулов, С.Ю. Шавшукова, И.Н. Вихарева // Баш. хим. ж. -2008. -№ 3. -С. 163.
84. Загайнов, В.Е. Новый метод термического разрушения опухолей печени локальным воздействием энергии СВЧ. / В.Е. Загайнов // Современ. технол. мед. . -2010. -№ 3. -С. 6.
85. Рахманкулов, Д.Л. Применение микроволнового излучения в терапии некоторых заболеваний / Д.Л. Рахманкулов, С.Ю. Шавшукова, И.Н. Вихарева // Баш. хим. ж. -2008. -№ 2. -С. 94.
86. Foong, S.Y. Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions/ S.Y. Foong, R.K. Liew, Y. Yang, Y.W. Cheng, P.N.Y. Yek, W.A. Wan Mahari, X.Y. Lee, C.S. Han, D.V.N. Vo, Q. Van Le, M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, C. Sonne, W. Peng, S.S. Lam // Chemical Engineering Journal.-2020.- V.- 389.
87. Кизина, О.А. Анализ современных методов и оборудования для сушки древесины / О.А. Кизина, А.Л. Адамович, Ю.Г. Грозберг // Вестник Полоцкого государственного университета. 2011. -№ 3. -С. 32.
88. Гаврилова, А.А. Применение СВЧ технологии сверхнизкой интенсивности в сельском хозяйстве. / А.А. Гаврилова, В.Г. Егорашин, А.В. Чурмасов, М.А. Кревский // Журнал радиоэлектроники. -2014. -№. 11. -С. 19.
89. Сулейманова, З.Г. Биотехнологические способы активации дрожжей. / З.Г. Сулейманова, Э.Ш. Исмаилов // Вестник ДГТУ. Технические науки. -2011. -№ 2. -С. 158.
90. Taflove, A. Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method, Third Edition / A. Taflove, S.C. Hagness.// Artech House Inc.- 2005.- p.765.

91. Zakera A, Chen Z, Wang X, Zhang Q. Microwave-assisted pyrolysis of sewage sludge: A review. *Fuel Process Technol* 2019;187:84–104.
92. Luque R, Menendez JA, Arenillas A, Cot J. Microwave-assisted pyrolysis of biomass feedstocks: the way forward, *Energy Environ Sci* 2012;5:5481–8.
93. Sobhy A, Chaouki J. Microwave-assisted Biorefiery. *Chem Eng Trans* 2010;19:25–9.
94. Wang X, Morrison W, Du Z. Biomass temperature profile development and its implications under the microwave-assisted pyrolysis condition. *Ap En* 2012;99:386–92.
95. Wang, Y. Review on the catalytic pyrolysis of waste oil for the production of renewable hydrocarbon fuels/ Y. Wang, Q.Yang, L. Ke, Y. Peng, Y.Liu, Qiu hao Wu, X. Tian, L.Dai, R. Ruan, L. Jiang // *Fuel*, V. 283, 119170
96. Богдашов, А.А Моделирование тепловых и электродинамических процессов при СВЧ-пиролизе торфа / А.А. Богдашов, Т.О. Крапивницкая, Н.Ю. Песков // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо'2018): материалы 28-й Междунар. Крымской конф. (Севастополь, 9–15 сентября 2018 г.). Севастополь. - 2018.- Т. 6.- С. 1381–1387.
97. **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.
98. Bogdashov, A.A. Simulation of microwave pyrolysis of peat/ A.A. Bogdashov, **Т.О. Крапивницкая**, N.Yu. Peskov // *Proceedings of the 28th International Conference "Microwave and Telecommunication Technology" (CriMiCo 2018)*. – 2018. - v.6. - P.- 1381-1387.
99. Bogdashov, A.A. Results of initial experiments on high-temperature microwave pyrolysis of peat/ A.A. Bogdashov, M.Yu. Glyavin, D.L. Vorozhtcov, Yu.K. Kalynov, **Т.О. Крапивницкая**, 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.

100. 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 9-14 Sept. 2018, DOI: 10.1109/IRMMW-THz.2018.8509993.
101. **Krapivnitckaia, T.O.** High-temperature microwave pyrolysis of peat as a method to obtaining liquid and gaseous fuels/ T.O. Krapivnitckaia, A.A. Bogdashov, A.N. Denisenko, M.Yu. Glyavin, Yu.K. Kalynov, S.V. Kuzikov, N.Yu. Peskov, L.L. Semenycheva, A.V. Stricovski // EPJ Web of Conferences. -2017. - v. 149. - № 02023. DOI: 10.1051/epjconf/201714902023.
102. 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. - V. 30, - Article Number 12006 (2019) DOI: <https://doi.org/10.1051/itmconf/20193012006>.
103. ГОСТ 13673-2013 Торф фрезерный. Метод определения насыпной плотности.
104. **Krapivnitckaia, T.** Theoretical and experimental demonstration of advantages of microwave peat processing in comparison with thermal exposure during pyrolysis/ T. Krapivnitckaia; S. Ananicheva; A. Alyeva; A. Denisenko; M. Glyavin; N. Peskov; A. Vikharev; A. Sachkova; S. Zelentsov; N. Shulaev// Processes.-2024.- 12.- 92. <https://doi.org/10.3390/pr12010092>
105. Паршин, В.В. Резонаторный метод исследования диэлектрических характеристик каустобиолитов/В.В. Паршин, Е.А. Серов, Д.И. Соколов, **Т.О. Крапивницкая**, А.В. Вахин, С.А. Буланова, Н.Ю. Песков, М.Ю. Глявин// Журнал Сибирского федерального университета. Химия. -2021.- 14(3): 315–324 , DOI: 10.17516/1998-2836-0239
106. Паршин, В.В. Диэлектрические свойства нефти и нефтесодержащих структур в миллиметровых и субмиллиметровых диапазонах длин волн / В.В. Паршин, Е.А. Серов, В.Е. Запечалов, **Т.О. Крапивницкая**, С.А. Буланова, А.В. Вахин, М.Р. Гафуров// Электроника и микроэлектроника СВЧ. - 2022. - т.1(1). С. -541-545.

107. **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.
108. **Крапивницкая, Т.О.** Переработка торфа методом СВЧ-пиролиза/Т.О. Крапивницкая// Материалы 23-ой Сессии молодых ученых, Нижний Новгород, 22-23 мая 2018, С.- 183-184.
109. 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 // Изв. Вузов Прикладная химия и биотехнология. – 2019. - т.9. - в.4. – С. - 750-758, DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-750-758>.
110. Патент 2737007 С1 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.
111. **Krapivnitckaia, T.** Experimental Complex for Peat Fragmentation by Low-Temperature Microwave Pyrolysis/ **T. Krapivnitckaia, S. Ananicheva, A. Alyeva, A. Denisenko, M.Glyavin, N.Peskov, D. Sobolev, S. Zelentsov**// Processes.-2023.-11.-1924-1934.-DOI: <https://doi.org/10.3390/pr11071924>
112. **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.
113. **Крапивницкая, Т.О.** Анализ продуктов низкотемпературного СВЧ пиролиза торфа/Т.О. Крапивницкая, С.А. Буланова, 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, DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-2-339-348>.
114. **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, 23-26 мая 2017. - С.101-103.
115. Алыева, А.Б. Получение низкомолекулярных органических компонентов методом микроволнового пиролиза торфа/ А.Б. Алыева, 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).-341-346.
116. Li, K. Application of carbon nanocatalysts in upgrading heavy crude oil assisted with microwave heating/ K. Li, B. Hou, Lei Wang, Yi Cui. // Nanoletters.- V.- 14.- 2014.- P.- 3002-3008.
117. 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.
118. Fizer M., A DFT study of fulvic acid binding with bivalent metals/V.Sidey, S.Milyovich, O. Fizera//Journal of Molecular Graphics and Modelling, V.102, 2021, 107800.
119. Kojima Y., Pyrolysis characteristic of kenaf studied with separated tissues, alkali pulp and alkali lignin/Kato Y., Akazawa M., Yoon S.L., Lee M.K. // Biofuel Research Journal 8 (2015) 317-323.
120. Chen Liu, Production of Levulinic Acid from Cellulose and Cellulosic Biomass in Different Catalytic Systems/X. Lu, Zh. Yu, J. Xiong, H. Bai, R.Zhang//Catalysts 2020, 10(9), 1006.
121. 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.

122. **Крапивницкая, Т.О.** СВЧ-пиролиз торфа как способ получения высокоактивного сорбента/Т.О. Крапивницкая// Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018» — М.: МАКС Пресс, МГУ, Москва, 9-13 апреля 2018 г.
123. 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.-3.-С. 380-381.
124. Ананичева, С.А. 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.-17-18 мая 2023.
125. Vakhin, A.V. The Role of Nanodispersed 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, **Т.О. Krapivnitskaia**, M.Yu. Glyavin, M.A. Khelkhal, S.A. Karandashov, O.V. Slavkina, K.A. Shchekoldin //Processes. -2021. -9(3).- 420.- DOI:<https://doi.org/10.3390/pr9030420>.
126. Земскова, Л.А. Модифицированные углеродные волокна: сорбенты, электродные материалы, катализаторы/ Л.А. Земскова// Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук.- 2009. -N 2 (144). -С. 39–52.
127. Неймарк, Н.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов/ Н.Е. Неймарк //Киев: Наукова думка.- 1982.-216 с.
128. Патент № 2620404, Российская Федерация. Способ получения мезопористого углерода / А.Г. Ткачев, А.В. Мележик, Г.В. Соломахо; патентообладатель ООО «НаноТехЦентр»; заявл. 26.01.2016; опубл. 25.05.2017.

129. Foong, S.Y. Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions/ S.Y. Foong, R.K. Liew, Y. Yang, Y.W. Cheng, P.N.Y. Yek, W.A. Wan Mahari, X.Y. Lee, C.S. Han, D.V.N. Vo, Q. Van Le, M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, C. Sonne, W. Peng, S.S. Lam // *Chemical Engineering Journal*.-2020.- V.- 389.
130. Кизина, О.А. Анализ современных методов и оборудования для сушки древесины / О.А. Кизина, А.Л. Адамович, Ю.Г. Грозберг // *Вестник Полоцкого государственного университета*. 2011. -№ 3. -С. 32.
131. 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. -11.-1344. -DOI: <https://doi.org/10.3390/catal11111344>.
132. 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, 13–15 июня 2019 г.
133. **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.- DOI: 10.1109/IRMMW-THz50926.2021.9567428.
134. Glyavin, M. Yu. Russian gyrotrons: achievements and trends/Glyavin M.Yu, Denisov G. G., Litvak A. G.//*IEEE Journal of Microwaves*.- 2021.-1(1).- P. 260-268, DOI 10.1109/jmw.2020.3030917
135. Nusinovich, G.S. The gyrotron at 50: Historical overview/ G.S. Nusinovich, M.K.A. Thumm, M. Petelin // *J. Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*.-2014.- 35(4). -P. 325-381, DOI: 10.1007/s10762-014-0050-7.
136. Thumm, M., State-of-the-art of high power gyro-devices and free electron masers/ M. Thumm// *J. Infrared Millimeter and Terahertz Waves*.-2020.- vol. 41.- P. 1–140. DOI: 10.1007/s10762-019-00631-y.

137. Proyavin, M.D. Development of a high-power continuous-wave gyrotron for high-efficiency technological k-band microwave complexes/M.D. Proyavin, M.Y. Glyavin, N.A. Zavol'sky, V.N. Manuilov, M.V. Morozkin, D.I. Sobolev, **T.O. Krapivnitskaya**// Radiophysics and quantum electronics.-2019.-v.-62(7-8).-P.-506-512.
138. Патент 2816575 С1 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.
139. Glyavin, M.Yu. Development of microwave test facility for peat pyrolysis/ M.Yu. Glyavin, Yu.K. Kalynov, **T.O. Krapivnitskaia**, S.V. Kuzikov, N.Yu Peskov, L.L. Semenycheva // Proceedings of the 26th International Conference "Microwave and Telecommunication Technology" (CriMiCo 2016). -2016. - v. 10. - P. 2287-2293.
140. Khelkhal, M.A., Thermogravimetric Study on Peat Catalytic Pyrolysis for Potential Hydrocarbon Generation// M.A. Khelkhal, S.E. Lapuk, A.V. Buzyurov, **T.O. Krapivnitskaya**, N.Yu. Peskov, A.N. Denisenko, A.V. Vakhin// Catalysts. – 2022.-10.-974.- DOI: <https://doi.org/10.3390/pr10050974>
141. 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, ISBN 978-5-317-06593-5, 2021.
142. Буланова, С.А. Comparison between catalytic and 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.- 06-10 сентября 2021- №1.- С.533.
143. Parshin, V.V. Method for measuring the dielectric parameters of powders in the MM and SubMM ranges. / V.V.Parshin, E.A.Serov, A.V.Vodop'yanov and D.A.Mansfeld // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology PP(99):1-1, 10.1109/TTHZ.2021.3076698

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Экспериментальные исследования диэлектрических свойств торфа в частотном диапазоне 110 - 260 ГГц

Большое число актуальных современных приложений, основанных на использовании методов СВЧ - воздействия на органические материалы, предполагает переход в область высоких частот вплоть до суб-терагерцового и терагерцового диапазона. Однако диэлектрические свойства этих материалов в указанных диапазонах изучены слабо. В рамках диссертационной работы в ИПФ РАН была проведена серия экспериментов для определения, как диэлектрические свойства и коэффициент поглощения торфа изменяются при переходе в суб-терагерцовый диапазон частот [105]. В этих экспериментах использовались развитые в ИПФ РАН методы измерений на основе открытых резонаторов [143]. Вследствие большой добротности применяемых резонаторов $Q \sim 10^6$ указанные измерительные установки имеют максимальную точность и чувствительность. Следует отметить, что в указанном диапазоне исследование свойств органических материалов (в частности, торфа) ранее не проводилось.

В экспериментах были исследованы два образца: в качестве образца «1» был выбран необработанный верховой сфагновый торф (Рисунок 45 а), образца «2» - углеродистый остаток, полученный при СВЧ - пиролизе торфа в условиях пониженного давления и температуре 250 °С (см. Рисунок 45 б). Оба порошка перед измерениями были просеяны через сито с размером ячейки 0.4 мм. Для исследования диэлектрических характеристик эти порошки помещались на плоское нижнее зеркало резонатора Фабри-Перо, используемого для измерений (детали работы установки описаны в [143]).

Результаты измерений показателя преломления n и параметра потерь $\text{tg } \delta$ для указанных образцов представлены на Рисунке 46. Эксперименты показали, что частотная зависимость показателя преломления в исследуемом диапазоне практически отсутствует, а полученная зависимость параметра потерь близка к линейной.

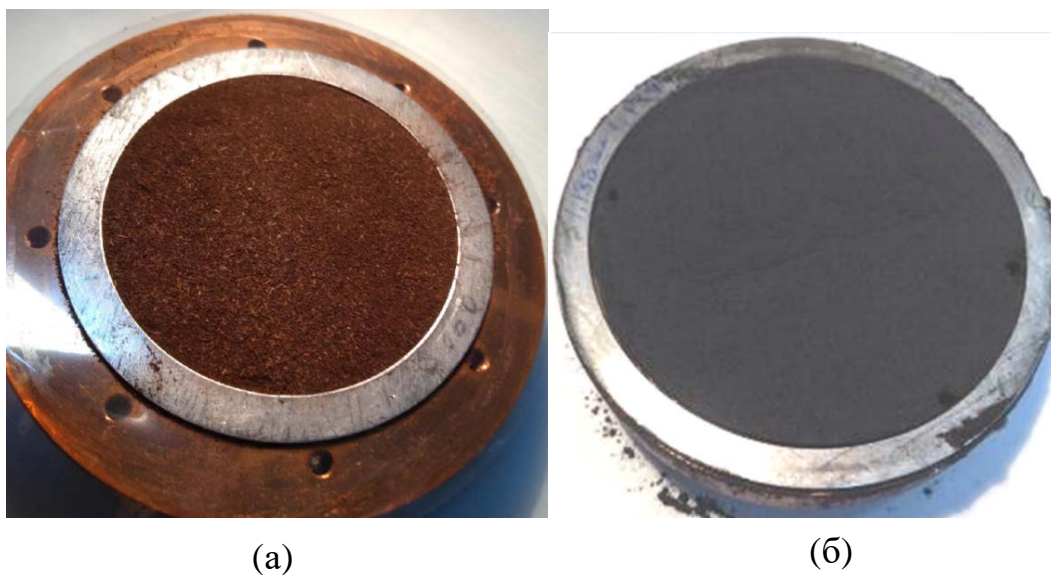
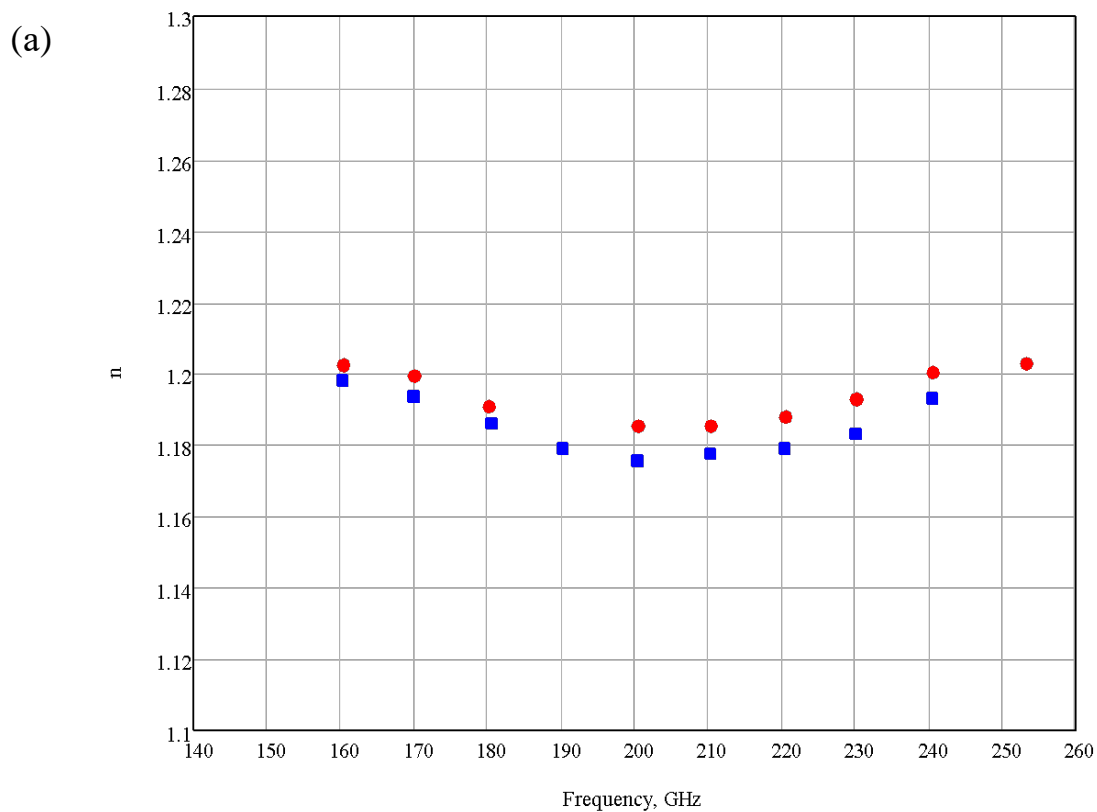


Рисунок 45 - Фотографии образцов для исследования их диэлектрических свойств (образцы помещены в кольцо-кювету): исходный торфяной порошок (а) и углеродистый остаток, полученный в процессе СВЧ - пиролиза (б)



(б)

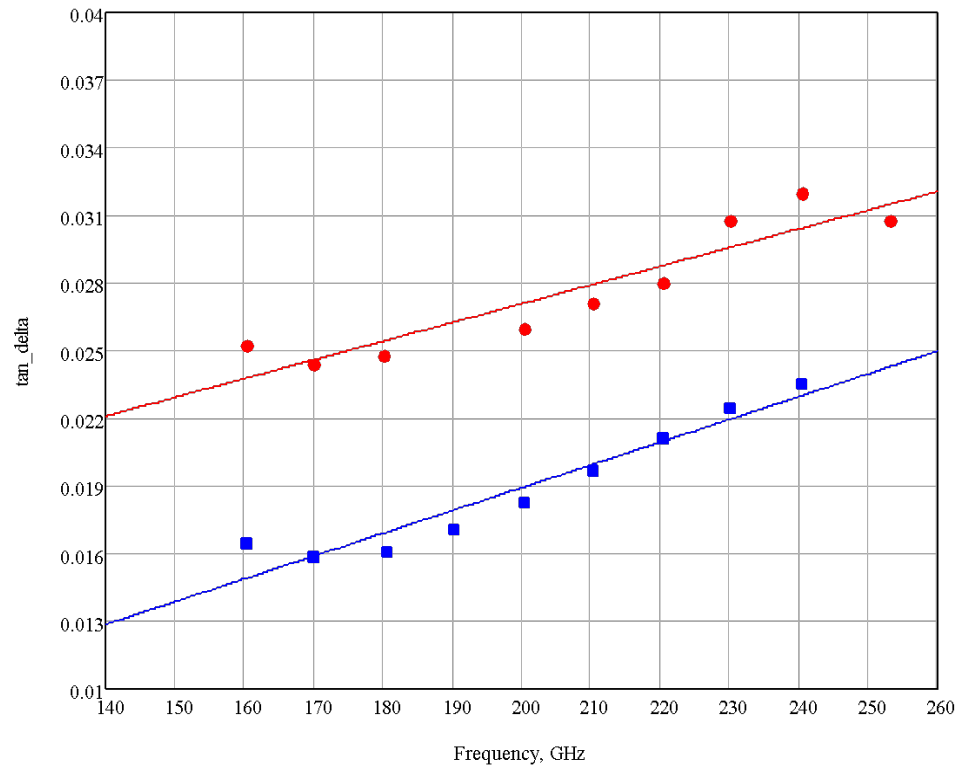


Рисунок 46 - Измеренные частотные зависимости показателя преломления n (а) и параметра потерь $\text{tg } \delta$ (б): исходный порошок торфа без обработки (красный цвет), углеродистый остаток, полученный в процессе СВЧ - пиролиза (синий цвет). Точками показаны результаты измерений, сплошными кривыми - результаты интерполяции проведенных измерений

Разброс полученной величины показателя преломления может быть объяснен незначительным отличием плотности насыпаемого порошка от измерения к измерению. Этот разброс, видимо, является естественным пределом повторяемости в условиях использованной методики насыпания порошков. В то же время, следует отметить важную отличительную особенность, присущую природным каустобиолитам и, в частности, торфу, связанную с их «случайным» и сложным многокомпонентным составом, что также должно приводить к неизбежному возникновению разброса параметров в различных выборках образцов. В то же время, в измерениях наблюдалась хорошая статистическая повторяемость. Некоторая «негладкость» частотных зависимостей, наблюдаемая в измерениях, может быть

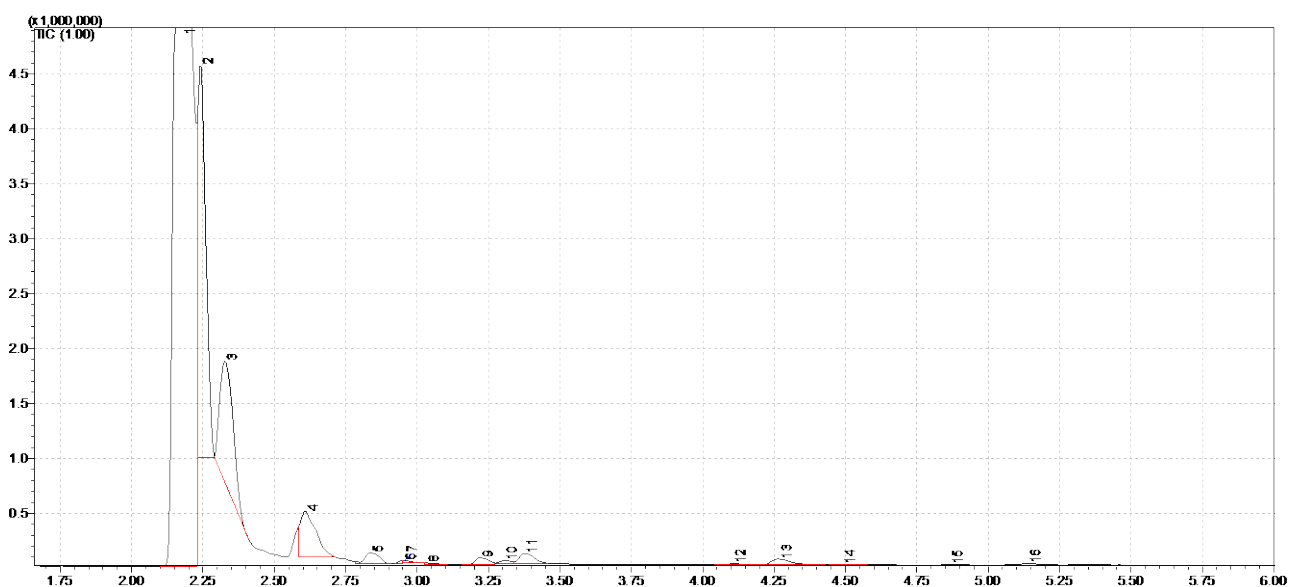
связана с неоднородностью плотности порошка по площади слоя и изменением диаметра пятна засветки резонатора в зависимости от частоты.

Была проведена серия экспериментов по определению влияния влажности (адсорбированной из воздуха воды) на величину показателя преломления и коэффициент поглощения торфа [105]. С этой целью применялись два способа высушивания торфа перед измерениями: (1) порошок выдерживался двое суток в атмосфере сухого азота и (2) порошок подогревался до температуры $\sim 100^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов. В результате исследований не выявлено какого-либо заметного изменения поглощения в порошках при обоих указанных методах высушивания в сравнении с исходными образцами (без какой-либо обработки).

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что показатель преломления при СВЧ - пиролизе остается практически неизменным, а поглощение, заметно уменьшается. В то же время, естественная влажность образцов торфа слабо влияет на СВЧ - поглощение. Показатель преломления n имеет слабую частотную зависимость в исследуемом диапазоне, а зависимость $\text{tg}\delta$ от частоты хорошо согласуется с линейной аппроксимацией. Полученный разброс значений величины показателя преломления порошка торфа в различных сериях экспериментов (от насыпания к насыпанию) не превышает 5%, что приемлемо для диагностических целей и дает хорошую оценку данной величины для анализа физико-химических процессов в торфе при воздействии СВЧ - излучения указанного диапазона.

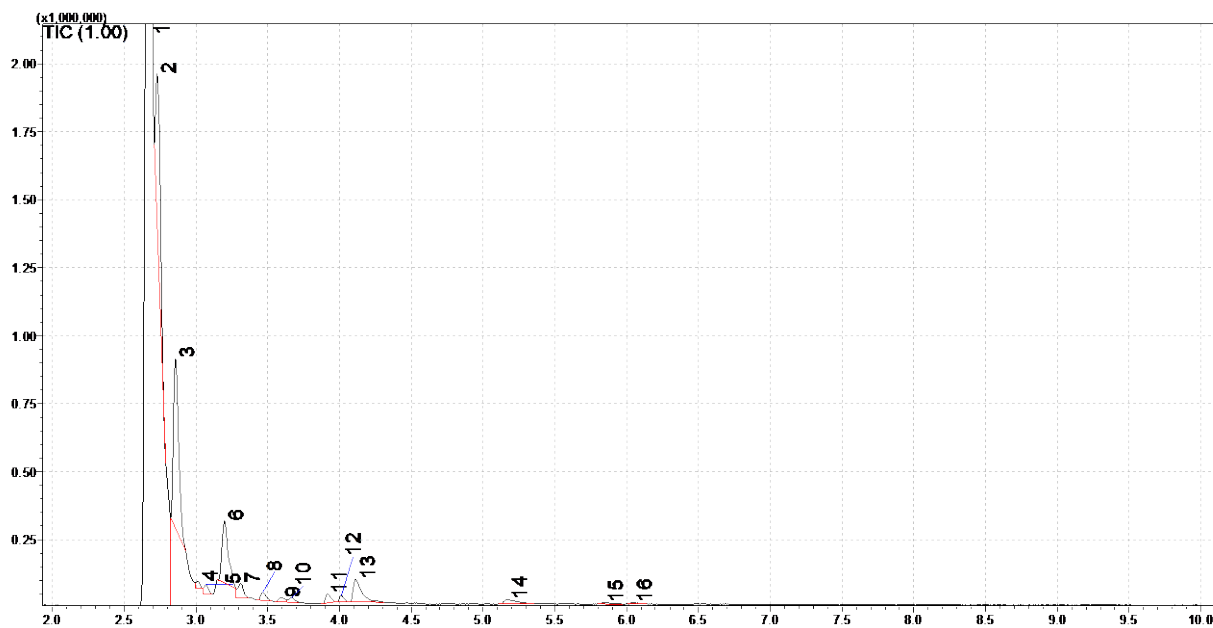
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Хроматограммы и состав образцов газового и жидкого пиролизата торфа

1. Хроматограмма образа газового пиролизата торфа, полученного в результате эксперимента с термическим нагревом.



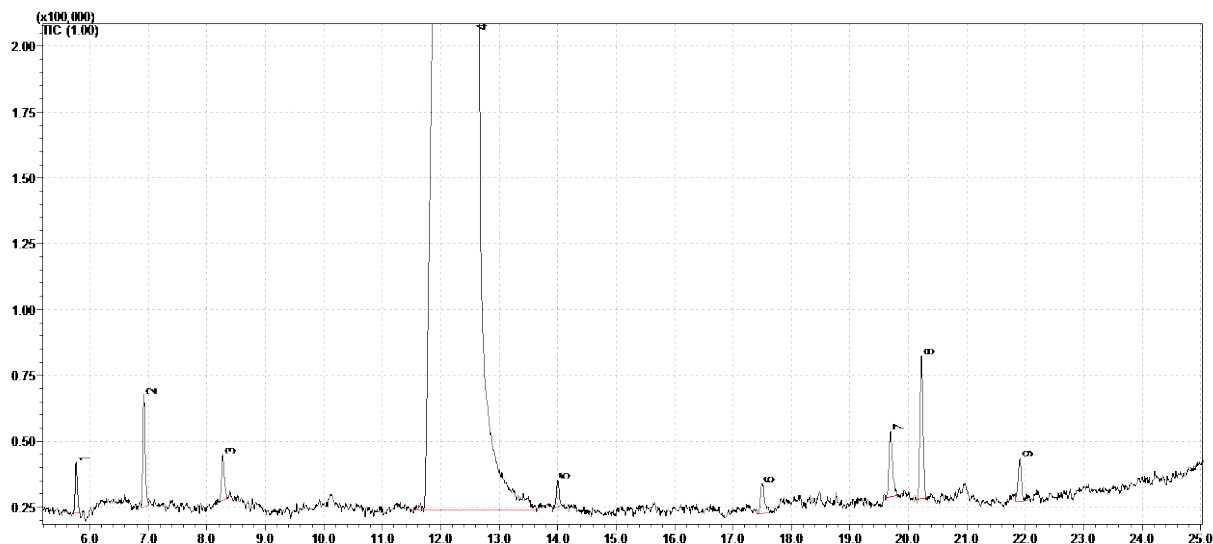
№	Время удерживания	Площадь	Площадь, %	Название
1	2.176	28562225	73.8	CO ₂ +N ₂ +etc.
2	2.242	6423734	9.5	пропен
3	2.327	3510428	8.5	бутен
4	2.608	1511969	3.6	фуран
5	2.837	369390	0.9	циклопентадиен
6	2.95	31413	0.1	циклопентен
7	2.955	43656	0.1	изобутаналь
8	3.034	41347	0.1	2-изобутеналь
9	3.22	201925	0.5	1-гексен
10	3.307	59849	0.1	гексан
11	3.377	313957	0.7	2-метилфуран
12	4.107	50336	0.1	изопентаналь
13	4.267	251766	0.6	бензол
14	4.49	28643	1.1	гептан
15	4.867	25864	0.1	1-гептен
16	5.14	73061	0.2	н-бутилвиниловый эфир

2. Хроматограмма образца газового пиролизата торфа, полученного в результате эксперимента с СВЧ - нагревом.



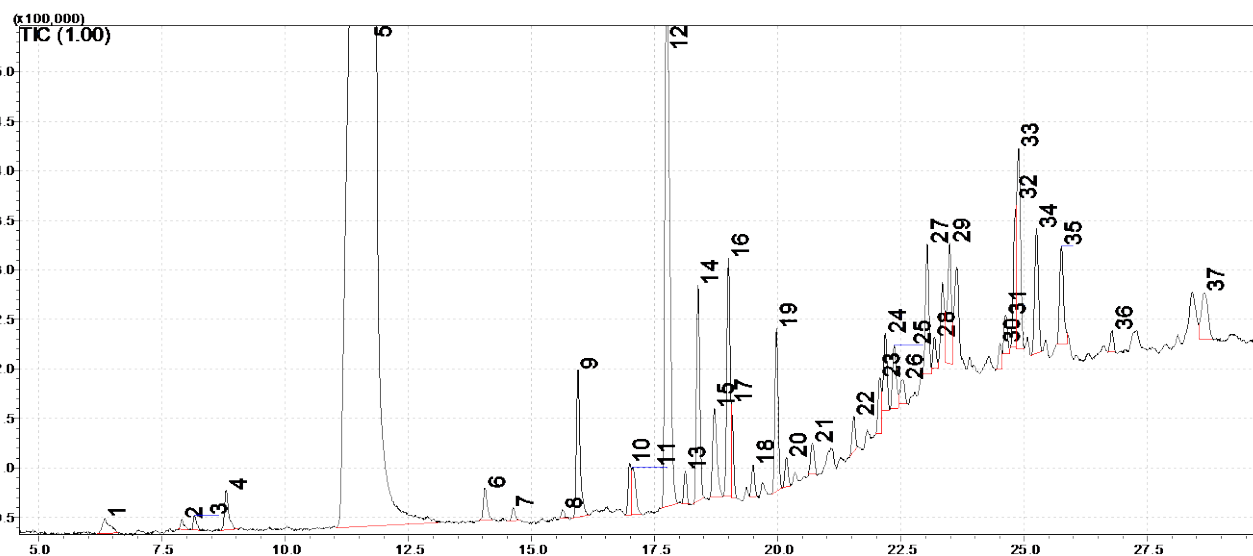
№	Время удерживания	Площадь	Площадь, %	Название
1	2.679	17999335	77.9	CO ₂ +N ₂ +etc.
2	2.73	1169790	5.1	Пропен
3	2.857	1585041	7.0	2-Бутен
4	3.07	73380	0.3	Изопентан
5	3.199	700287	3.1	Фуран
6	3.311	144737	0.9	Изопентен
7	3.466	78278	0.4	3-Пентен-1-ин
8	3.592	50659	0.2	Циклопентен
9	3.665	46022	0.2	Изогексан
10	3.917	87379	0.4	1-Гексен
11	4.013	54253	0.2	Гексан
12	4.112	344268	1.5	Метилфуран
13	5.169	100901	0.5	Бензол
14	5.844	27697	0.1	1-Гептен
15	6.046	20359	0.1	Гептан

3. Хроматограмма жидкого пиролизата торфа, полученного в результате эксперимента с термическим нагревом.



№	Время удерживания	Площадь	Площадь, %	Название
1	5.764	49360	0.1	ацетальдегид
2	6.923	120189	0.3	ацетон
3	8.271	55658	0.1	метанол
4	12.581	42766405	98.43	вода
5	13.999	32518	0.1	н-бутанол
6	17.493	57369	0.1	ацетол
7	19.694	108980	0.3	уксусная к-та
8	20.221	196076	0.5	фуральдегид
9	21.906	64511	0.2	5-метил-2-фуральдегид

4. Хроматограмма жидкого пиролизата торфа, полученного в экспериментах при СВЧ - нагреве.



№	Время удерживания	Площадь	Площадь, %	Название
1	6.334	154910	0.3	CO ₂
2	7.895	50675	0.1	Ацетон
3	8.156	67507	0.1	SO ₂
4	8.798	235962	0.4	Метанол
5	11.757	39850894	70.8	Вода
6	14.05	175718	0.3	Пиридин
7	14.622	61109	0.1	Пиколин
8	15.625	41548	0.1	2-Гидрокси-3-бутанон
9	15.939	767026	1.4	Ацетол
10	16.991	225041	0.4	Циклопентен-3-он
11	17.05	258164	0.5	2-Метил-2-циклопентенон
12	17.74	3771198	6.7	Уксусная к-та
13	18.118	129819	0.2	Ацетоксиацетон
14	18.377	1027727	1.8	Фурфурол
15	18.71	547135	1.0	Муравьиная к-та
16	18.996	1113078	2.0	Пропионовая к-та
17	19.055	253834	0.5	1-Ацетокси-2-бутанон
18	19.498	134905	0.2	3-Метил-2-циклопентенон
19	19.969	764860	1.4	5-Метил-2-фуральдегид
20	20.175	129546	0.2	Масляная к-та
21	20.695	158929	0.3	Изогексановая к-та
22	21.542	155694	0.3	5-Метил-2(5H)-фуранон
23	22.067	261171	0.5	Кротоновая к-та
24	22.179	372479	0.7	Ацетамид
25	22.36	340483	0.6	Циклогексанон
26	22.538	153081	0.3	2(5H)-Фуранон
27	23.03	624260	1.1	Корилон
28	23.176	133227	0.2	2-Метилциклопропанкарбоновая к-та
29	23.485	681168	1.2	2,5-Диметил-4-гидрокси-3(2H)-фуранон
30	24.509	109699	0.2	Креозол
31	24.621	190241	0.3	6-Азацитозин
32	24.835	529082	0.9	Мальтол
33	24.884	1070580	1.9	Фенол
34	25.249	656899	1.2	Левоглюкозенон
35	25.753	551785	1.0	Крезол
36	26.783	94327	0.2	Этилфенол
37	28.656	452569	0.8	Левулиновая к-та

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Патенты на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2737007

КОМПЛЕКС ДЛЯ МИКРОВОЛНОВОГО ПИРОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Патентообладатели: *Песков Николай Юрьевич (RU), Крапивницкая Татьяна Олеговна (RU), Соболев Дмитрий Игоревич (RU), Глявин Михаил Юрьевич (RU), Денисенко Андрей Николаевич (RU)*

Авторы: *Песков Николай Юрьевич (RU), Крапивницкая Татьяна Олеговна (RU), Соболев Дмитрий Игоревич (RU), Глявин Михаил Юрьевич (RU), Денисенко Андрей Николаевич (RU)*

Заявка № 2020121462

Приоритет изобретения 29 июня 2020 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 24 ноября 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 29 июня 2040 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2816575

**Универсальный микроволновый комплекс для
переработки каустобиолитов**

Патентообладатели: *Крапивницкая Татьяна Олеговна (RU),
Ананичева Светлана Андреевна (RU), Вихарев Александр
Анатольевич (RU), Песков Николай Юрьевич (RU), Глявин
Михаил Юрьевич (RU), Зеленцов Сергей Васильевич (RU)*

Авторы: *Крапивницкая Татьяна Олеговна (RU), Ананичева
Светлана Андреевна (RU), Вихарев Александр Анатольевич
(RU), Песков Николай Юрьевич (RU), Глявин Михаил
Юрьевич (RU), Зеленцов Сергей Васильевич (RU)*

Заявка № 2023126269

Приоритет изобретения **13 октября 2023 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **02 апреля 2024 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **13 октября 2043 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 429b6a0fe3853164baf96f83b73b4aa7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов

