

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования



«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Швец Анатолий Сергеевич

**ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
КОМПОЗИЦИОННОЙ БИОМАССЫ ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ
НАГРЕВЕ**

2.4.6 – Теоретическая и прикладная теплотехника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Стрижак Павел Александрович

Томск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	- 8 -
1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ БИОМАССЫ	- 20 -
1.1. Биомасса как энергоресурс	- 20 -
1.2. Композиционная биомасса: разновидности и концентрации компонентов, их свойства, применение	- 22 -
1.3. Методы переработки биомассы. Термическое разложение биомассы при кондуктивном, конвективном, радиационном и смешанном теплообмене	- 25 -
1.4. Особенности микроволнового нагрева биомассы.....	-31-
1.5. Управление составом генераторного газа.....	-35-
Выводы по первой главе.....	- 37 -
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ БИОМАССЫ ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ НАГРЕВЕ.....	- 39 -
2.1. Материалы и их свойства	- 39 -
2.2. Экспериментальный стенд	- 44 -
2.3. Методики исследований и погрешности	- 49 -
2.4. Состав генераторного газа.....	- 51 -
2.4.1. Вид и состав биомассы	- 51 -
2.4.2. Разновидности опилок	- 57 -
2.5. Характеристики микроволнового нагрева биомассы при варьировании плотности засыпки, структуры слоев и влажности	- 60 -
2.5.1. Расположение навески в центре и на периферии тигля.....	- 62 -
2.5.2. Расположение навески в виде совокупности фрагментов	- 66 -
2.5.3. Структура поверхности навески.....	- 71 -
2.5.4. Варьирование дисперсности частиц в навеске	- 74 -

2.5.5. Варьирование доли влаги в навеске	- 76 -
2.6. Влияние состава парогазовой смеси в реакторе на характеристики термического разложения биомассы при микроволновом нагреве	- 80 -
2.6.1. Газифицирующая среда с водяным паром	- 82 -
2.6.2. Газифицирующая среда с углекислым газом	- 86 -
2.7. Определение эффективной мощности и длительности микроволнового нагрева	- 88 -
2.8. Рекомендации по использованию результатов исследований	- 104 -
3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОВОЛНОВОГО НАГРЕВА КОМПОЗИЦИОННОЙ БИОМАССЫ.....	- 105 -
3.1 Физическая модель.....	- 105 -
3.2. Математическая модель	- 108 -
3.3. Методы решения	- 111 -
3.4. Апробация модели	- 113 -
3.5. Результаты параметрических исследований	- 114 -
4. РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ РАЗВИТИЯ СИСТЕМ МИКРОВОЛНОВОГО НАГРЕВА КОМПОЗИЦИОННОЙ БИОМАССЫ.....	- 125 -
4.1. Научно-обоснованные технические предложения.....	- 125 -
4.2. Рекомендации для достижения максимальной эффективности микроволнового нагрева	- 129 -
4.3. Практические приложения	- 131 -
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	- 133 -
ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	- 134 -
ЛИТЕРАТУРА	- 136 -
ПРИЛОЖЕНИЕ. Акты и справки об использовании результатов исследований	- 151 -

ВВЕДЕНИЕ

Сельскохозяйственная отрасль сталкивается с увеличением объемов формируемых отходов [1]. Соответствующие тенденции обусловлены ростом населения и производства требуемой продукции для его существования [2]. Повышается спрос на выработку электроэнергии и создания продуктов с высокой добавленной стоимостью из возобновляемых источников [1]. На сегодняшний день потребление энергии осуществляется за счет традиционных углеводородных видов топлива, запас которых ограничен [3]. Учитывая технологический прогресс, потребление энергии будет расти и к 2050 году может достигнуть 1500 Экса Джоуль энергии в год [2]. Развитие возобновляемых источников энергии имеет жизненно важное значение для снижения выбросов парниковых газов и повышения надежности энергетических систем [4]. В ближайшие десятилетия ожидается непрерывное развитие и переход на более сложное возобновляемое сырье [5]. Одним из наиболее важных аспектов для развивающихся стран является обеспечение доступа к энергии в сельских районах, не подключенных к единой энергосистеме [6,7]. Имея большой потенциал, биомасса является оптимальным источником энергии в децентрализованных системах энергоснабжения сельских районов с задействованием систем, базирующихся на термохимических процессах: пиролиз, газификация, сжигание [8]. В сельской местности, как правило, имеется большое количество доступных ресурсов биомассы - опавшие листья, торф, отходы сельского хозяйства. Опавшая листва – источник энергии для небольших систем отопления в частных домах, торф используется для выработки электроэнергии на ТЭЦ, отходы деревообрабатывающей промышленности: щепы, опилки - эффективное топливо для котельных. Солома и початки кукурузы могут использоваться в качестве топлива на сельскохозяйственных предприятиях. Быстрорастущие виды, такие как мискантус, могут использоваться для получения биомассы. Для более быстрой переработки лигноцеллюлозного сырья целесообразно использовать термохимические методы конверсии [10].

Процессы термохимической конверсии включают горение, газификацию, сжижение и пиролиз [11,12]. Сжигание биомассы в потоке воздуха — процесс, в результате которого выделяется тепловая энергия [12]. Газификация — процесс конвертации биомассы в генераторный газ, путем нагрева биомассы в газифицирующей среде (воздух, водяной пар, углекислый газ) [13]. Сжижение биомассы — это процесс преобразования органического материала, такого как древесина, сельскохозяйственные отходы, трава, в жидкое топливо или биотопливо. Этот процесс включает термохимическую конверсию при пониженных температурах [14]. Пиролиз (термическое разложение) — термохимический процесс, при котором биомасса нагревается до 300–700 °С в инертной атмосфере. Пиролиз лигноцеллюлозной биомассы дает три фракции: твердый остаток, конденсируемые летучие вещества (бионефть и водная фракция) и неконденсируемые летучие вещества (также называемые неконденсируемыми газами — генераторный газ) [15]. Соотношение между различными продуктами варьируется в зависимости от температуры реакции, скорости нагрева и предварительной обработки биомассы. Твердый остаток, полученный в результате пиролиза лигноцеллюлозной биомассы, может использоваться в качестве хранилища углерода, поэтому бионефть, полученная в результате того же процесса, имеет потенциал в качестве углерод-отрицательного и возобновляемого топлива. Большая часть исследований процессов термического разложения проводится с использованием традиционных источников нагрева, таких как электрические и газовые нагреватели. Однако, преимущества микроволнового нагрева с точки зрения снижения требований к предварительной обработке, энергоэффективности, более быстрого времени обработки, ценных побочных продуктов, снижения выбросов и сокращения технического обслуживания способствуют значительной экономии затрат по сравнению с традиционными методами нагрева [16].

Традиционный процесс пиролиза является дорогостоящим из-за неэффективного нагрева и потерь тепла, актуальной представляется

возможность использования микроволнового излучения в качестве источника нагрева для процесса термического разложения композиционной биомассы. Микроволновый нагрев обладает множеством преимуществ в различных процессах, особенно в химической и материаловедческой областях. Микроволны взаимодействуют с полярными молекулами в материале, заставляя их вращаться и вибрировать, что приводит к быстрому нагреву. [16]. Скорость нагрева до 50 °С/мин значительно превосходит традиционные методы, что сокращает время реакций. Микроволновый нагрев направлен, поэтому меньше энергии теряется на нагрев среды вокруг обрабатываемого материала, что экономит энергию, а сочетание быстрого нагрева, сокращения времени реакций и снижения потребления энергии приводит к более низким производственным затратам. Микроволны могут проникать в материал на значительную глубину, позволяя нагревать крупные объекты равномерно. Микроволновый нагрев является эффективным для обработки материалов с разной плотностью и составом. При традиционном или вакуумном пиролизе тепло передается от внешнего источника (электричество или сгорание топлива) к материалу через теплопроводность. Тепло сначала нагревает поверхность, и только затем проникает внутрь материала. Передача тепла через теплопроводность медленная, особенно для материалов с низкой теплопроводностью, внешняя поверхность материала может нагреться значительно быстрее, чем внутренние слои, что приводит к неравномерному нагреву. Неэффективная передача тепла приводит к большим потерям энергии. Микроволны непосредственно взаимодействуют с диполями материала, заставляя их вибрировать и генерировать тепло непосредственно внутри материала. Тепло накапливается в его глубинных слоях. Такие условия более эффективны, чем при кондуктивном или конвективном нагреве благодаря равномерному распределению тепла [16]. Поскольку микроволновое излучение позволяет достичь повышенных значений температуры и скорости нагрева, термическое разложение биомассы при микроволновом нагреве считается быстрым, энергоэффективным и

экономящим время процессом по сравнению с традиционным и вакуумным пиролизом [16-19]. В таблице 1 приведено сравнение эффективности методов нагрева.

Таблица 1 - Эффективность методов нагрева [16-19].

Характеристика	Традиционный / вакуумный пиролиз	Микроволновый нагрев
Механизм нагрева	Теплопроводность	Дипольное взаимодействие
Скорость нагрева	Медленная	Быстрая
Эффективность	Низкая	Высокая
Равномерность нагрева	Неравномерный	Равномерный
Энергетические затраты	Высокие	Низкие
Качество продукта	Может быть неоднородным	Однородный

Устойчивость производства газообразного топлива из биомассы зависит от экологических, социальных и экономических аспектов. Основными экологическими аспектами являются выбросы парниковых газов, изменения в землепользовании, биоразнообразии, а также водопользование и управление. Среди социальных аспектов наиболее важными являются: создание рабочих мест, управление и развитие сельских районов, утилизация агропромышленных отходов. Наиболее важным экономическим аспектом для устойчивости является рентабельность инвестиционных проектов по производству и использованию биоэнергии [20,21]. Одна из первых инициатив по широкому исследованию биотоплива (генераторного газа, биомасла, биоугля), полученного в результате микроволнового нагрева осадка сточных вод, представлена в 2002 году [22, 23]. Рекуперация биомассы термическим разложением при микроволновом нагреве привлекает внимание промышленности вследствие определенных преимуществ (быстрый нагрев и энергоэффективность). Развитие технологии использования микроволнового

излучения для производства биоугля сдерживается техническими проблемами, несмотря на обширные исследования в лабораторных масштабах. Для успешной коммерциализации необходимо преодолеть несколько препятствий, таких как создание мощного магнетрона, разработка эффективной системы откачки, подбор прочного материала для создания реактора, и разработка конструкции эффективной конденсационной установки. Развитие системы непрерывного микроволнового нагрева является основным направлением исследований вследствие перспективности технологии валоризации отходов биомассы [15-23]. Пока рабочие параметры и конструкции реактора для обеспечения непрерывности процесса не определены в полной мере вследствие ограниченного понимания способов подачи сырья и одновременного выпуска продуктов (биоугля, биомасла и генераторного газа).

В области термической конверсии биомассы и промышленных отходов наибольший вклад в понимание физико-химических особенностей внесли известные специалисты: Алексеенко С.В., Аньшаков А.С., Баранова М.П., Богомолов А.Р., Бурдуков А.П., Ведрученко В.Р., Вершинина К.Ю., Глушков Д.О., Горлов Е.Г., Дектерев А.А., Делягин Г.Н., Дзюба Д.А., Заворин А.С., Зайченко А.Ю., Заостровский А.Н., Козлов А.Н., Кравченко И.В., Кравченко А.И., Кузнецов Г.В., Кулагин В.А., Ларионов К.Б., Любов В.К., Мальцев Л.И., Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Мостовщиков А.В. Мурко В.И., Няшина Г.С., Овчинников Ю.В., Осинцев В.В., Пак А.Я., Патраков Ю.Ф., Попов В.И., Пузырев Е.М., Рыжков А.Ф., Салганский Е.А., Саломатов В.В., Свищев Д.А., Стрижак П.А., Сыродой С.В., Табакаев Р.Б., Тугов А.Н., Устименко А.Б., Федорова Н.И., Федяев В.И., Ходаков Г.С., Чернецкий М.Ю., Шарыпов О.В., Veneroso D., Brodie G., Gajewski W., Hu B., Kefa C., Kijo-Kleczkowska A., Kim S.H., Lee C.H., Liu J., Liu H., Luo J., Lei H., McKendry P., Mohapatra S.K., Pisupati S.V., Salema A., Svoboda K., Wang H., Zhou R., Zhu M. и др. Нерешенной в полной мере задачей остается установление эффективных

условий термического разложения композиционной биомассы при микроволновом нагреве.

Цель диссертационной работы – определение по результатам экспериментальных исследований, стендовых испытаний и математического моделирования необходимых условий и интегральных характеристик микроволнового нагрева композиционной биомассы для интенсификации ее термического разложения, направленного на получение генераторного газа в реакторе с учетом взаимного влияния исходного сырья.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка экспериментальной методики, создание лабораторного и испытательного стендов, планирование и проведение исследований с целью установления совокупности основных входных параметров, влияющих на характеристики термического разложения композиционной биомассы при микроволновом нагреве.

2. Определение номенклатуры и допустимых концентраций перспективных компонентов биотоплива для обеспечения эффективной термической конверсии при микроволновом нагреве.

3. Изучение механизма и закономерностей термического разложения композиционной биомассы с применением перспективных схем подвода энергии в условиях микроволнового нагрева.

4. Регистрация интегральных характеристик процесса термического разложения композиционной биомассы при микроволновом нагреве: время задержки и длительность выхода летучих компонентов, необходимый критический тепловой поток, оптимальный темп нагрева, минимальные и максимальные концентрации компонентов генераторного газа, доля твердого остатка и жидкого продукта.

5. Определение по результатам экспериментов и стендовых испытаний влияния основных входных параметров (мощность СВЧ-излучения, дисперсность частиц биомассы, влажность материала, структура слоя навески, длительность воздействия СВЧ-излучения, компонентный

состав биомассы, состав парогазовой смеси в реакторе и др.) на характеристики (время задержки выхода газов, продолжительность термического разложения, концентрации компонентов генераторного газа и др.) и критические условия физико-химических процессов.

6. Разработка физической и математической моделей, описывающих процесс термического разложения композиционной биомассы при микроволновом нагреве.

7. Проведение параметрических исследований с целью установления характеристик термического разложения биомассы при варьировании значений технологических параметров в диапазонах, соответствующих промышленным реакторам.

8. Формулирование обобщенных критериальных выражений и сравнительный анализ эффективности процесса термического разложения композиционной биомассы в разногабаритных реакторах.

9. Разработка схем микроволновых реакторов для термического разложения композиционной биомассы с учетом полученных результатов экспериментов, математического моделирования, стендовых испытаний и аналитических расчетов.

10. Разработка рекомендаций по применению результатов диссертационных исследований для развития технологий термического разложения композиционной биомассы при микроволновом нагреве в промышленных реакторах.

Объектом исследования являлась композиционная биомасса из сырья, полученного с деревообрабатывающих предприятий Томской области.

Предметом исследований являлись пороговые (необходимые и достаточные) условия и интегральные характеристики получения генераторного газа при термическом разложении композиционной биомассы в системе на базе микроволнового нагрева.

Научная новизна работы. Установлены характеристики и необходимые пороговые условия микроволнового нагрева композиционной биомассы для

наиболее полного термического разложения сырья с получением повышенных концентраций компонентов генераторного газа за счет синергетических эффектов. Определены зависимости интегральных характеристик, в частности, времени задержки, длительности термического разложения, концентрации компонентов генераторного газа от совокупности входных параметров. На основании результатов экспериментальных исследований и стендовых испытаний разработана физическая и математическая модели термического разложения композиционной биомассы. Применение разработанных моделей позволило установить зависимости характеристик исследованного процесса от мощности микроволнового излучения в диапазонах, соответствующих промышленным реакторам.

Практическая значимость работы. Определены пороговые (необходимые для инициирования) и эффективные (по мультикритериальным оценкам) условия микроволнового нагрева для интенсификации термического разложения композиционных смесей на основе биомассы с учетом совокупности определяющих параметров, например, мощность СВЧ, структура слоя, состав и свойства материала, схема загрузки. Результаты исследований и прогностические модели целесообразно использовать на предприятиях топливно-энергетического сектора для расширения номенклатуры сырьевой базы, обеспечения получения генераторного газа с повышенными интегральными характеристиками, его использования в качестве основного и дополнительного источника энергии, улучшения экологической обстановки вблизи объектов генерации тепловой и электрической энергии. Проведенные исследования позволили обосновать рентабельность применения микроволновых реакторов для получения генераторного газа при термическом разложении композиционной биомассы с применением различных газифицирующих сред (воздух, пар, углекислый газ, их смесь). Разработаны схемы микроволновых реакторов непрерывного действия. На основе экспериментальных данных, результатов испытаний и моделирования рассчитаны необходимые и достаточные значения параметров

работы реакторов для обеспечения эффективного термического разложения композиционной биомассы.

Достоверность полученных результатов подтверждается оценками систематических и случайных погрешностей результатов измерений, удовлетворительной повторяемостью результатов опытов при идентичных начальных значениях основных параметров, использованием малоинерционных и высокоточных программно-аппаратных комплексов, а также сравнением с теоретическими и экспериментальными данными других исследователей в тестовых условиях.

Связь работы с научными программами и грантами. Диссертационные исследования режимов и критических условий микроволнового нагрева композиционной биомассы выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект программы БРИКС № 19-53-80019, выполненный сотрудниками Лаборатории тепломассопереноса ТПУ совместно с коллегами из Индии и Бразилии). Мультикритериальный анализ эффективности систем термической конверсии смесевых составов с учетом экономических, энергетических, экологических, эксплуатационных и иных параметров проводился в рамках исследований по проекту Приоритет-2030-ЭБ-018-202-2024. Тематика исследований соответствует приоритетному направлению СНТР РФ: «Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии».

Научные положения, результаты и выводы, выносимые на защиту:

1. В идентичных условиях микроволнового нагрева концентрации основных компонентов генераторного газа (CO , CH_4 , H_2) при термическом разложении соломы выше на 25–85%, чем в опытах с другими видами биомассы (листья березы, сосновые, кедровые и березовые опилки). Определяющую роль играет наименьшее значение CO_2 , зафиксированное для композиционной биомассы (ниже на 44–48 % по сравнению с другим сырьем).

За счет воспроизведения установленных в опытах синергетических эффектов при термическом разложении композиционной биомассы можно воспроизводить условия для гибкого управления составом генераторного газа в энергетических системах.

2. Варьирование схемы расположения биомассы в тигле реактора показало, что концентрации H_2 при равномерном распределении навески по всей поверхности основания тигля увеличились с 29% до 50%, CO – с 38% до 50%. Концентрации диоксида углерода меньше в 2.5–3 раза по сравнению со схемой, при которой биомасса размещена на 50% поверхности тигля. Создание на поверхности биомассы искусственных каналов пористости позволяет увеличить выход H_2 и CO в 2–3 раза. Установленные закономерности позволяют повысить эффективность термической конверсии биомассы на энергетических предприятиях.

3. Увеличение доли влаги в навеске композиционной биомассы с 25 % до 75 % способствует снижению концентраций компонентов генераторного газа. Концентрации CO , CO_2 , CH_4 и H_2 уменьшились на 62–65%, 60–64%, 46–50% и 51–55%, соответственно. Поддержание повышенной концентрации пара в реакторе сдерживает термическое разложение композиционной биомассы. Установлены оптимальные соотношения влаги в навеске и водяного пара в газифицирующей среде, а также дополнительно введенного в объем реактора CO_2 для получения генераторного газа с повышенными концентрациями CO , CH_4 и H_2 .

4. При повышении мощности микроволнового излучения с 840 Вт до 2200 Вт выход CO увеличился в 4 раза, H_2 – в 8 раз, CH_4 – в 3 раза. Масса твердого остатка снизилась на 80–85%. При выборе мощности СВЧ-излучения в промышленных реакторах целесообразно учитывать значения относительных показателей эффективности микроволнового термического разложения сырья в теплогенерирующих реакторах с учетом энергетических, экологических, экономических и технологических индикаторов.

5. Разработаны физическая и математическая модели термического разложения композиционной биомассы при микроволновом нагреве, отличающиеся от известных учетом одновременного влияния совокупности основных процессов тепломассопереноса, фазовых превращений и химического реагирования в объеме реактора. Выполнены параметрические исследования, позволившие установить интегральные характеристики термического разложения биомассы в широких и типичных для промышленных реакторов диапазонах варьирования входных параметров (мощность СВЧ, время нагрева, тип тигля, влажность биомассы, её расположение на поверхности тигля и др.).

6. Разработаны схемы микроволновых реакторов для реализации термической конверсии композиционной биомассы. Результаты выполненных технико-экономических расчетов использованных реакторов обосновывали эффективность систем микроволнового нагрева для термической конверсии композиционной биомассы в энергетических установках различной производительности.

Личный вклад автора состоит в постановке и планировании экспериментальных исследований, проведении опытов и расчетов, обработке результатов экспериментальных и теоретических исследований, оценке систематических и случайных погрешностей, анализе и обобщении полученных результатов, разработке рекомендаций практического использования полученных результатов, формулировке защищаемых положений и выводов. Разработка методик измерений, физических и математических моделей, анализ и обобщение результатов, подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем, д.ф.-м.н., профессором Стрижаком Павлом Александровичем. Автор диссертации выражает благодарность коллективу Лаборатории тепломассопереноса ТПУ за помощь в проведении экспериментов и стендовых испытаний.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационных исследований апробированы в виде докладов на конференциях: XV Всероссийская (VII международная) научно-техническая конференция студентов, аспирантов, и молодых ученых «Энергия – 2020» (г. Иваново, 7-10 апреля 2020 года); XXVII Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (г. Екатеринбург, 2-7 апреля, 2023 года); XXVI международный научный симпозиум имени академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 3-7 апреля 2023 года); I Всероссийская научная конференция с международным участием «Енисейская теплофизика – 2023» (г. Красноярск, 28-31 марта 2023 года); международная научно – практическая конференция «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2023 (г. Севастополь, 18-21 сентября 2023 года); XVIII Всероссийская (X Международная) научно-техническая конференция «ЭНЕРГИЯ – 2023» (г. Иваново, 16-18 мая 2023 года); XXVIII международный научный симпозиум имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 1-3 апреля 2024 года); IV Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы энергомашиностроения, нефтяной и газовой отрасли» (г. Ижевск, 11-12 апреля 2024 года).

Акты и заключения об использовании результатов исследований. Результаты проекта используются в образовательном процессе при подготовке магистрантов НИ ТПУ, при проведении научно-производственных работ на предприятиях г. Томска, Ижевска, Нефтеюганска.

Публикации. Результаты диссертационных исследований опубликованы в 9 печатных работах, в том числе 3 – в журналах из списка ВАК РФ: «Кокс и химия» (Coke and Chemistry), «Инженерно-физический журнал» (Journal of Engineering Physics and Thermophysics). Опубликовано 6 работ в международных рецензируемых изданиях, индексируемых «Scopus» и «Web of Science»: «Journal of Analytical and Applied Pyrolysis» (Q1), «Energies» (Q1), «Applied Sciences» (Q2), «Waste to Profit: Environmental Concerns and

Sustainable Development». Подготовлены заявки на патентование концептуальной технологической схемой организации термического разложения композиционной биомассы при микроволновом нагреве, лабораторного и испытательного стендов для проведения исследований в области термического разложения композиционной биомассы при микроволновом нагреве. Подготовлена заявка на получение свидетельства на программу для ЭВМ, позволяющую прогнозировать времена задержки термического разложения и выхода компонентов генераторного газа, рассчитывать параметры для оптимизации процесса термического разложения биомассы при микроволновом нагреве.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 159 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков и 13 таблиц. Библиография включает 213 наименований.

Краткое содержание работы:

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, отражена практическая значимость и научная новизна полученных результатов.

В первой главе проанализировано современное состояние теоретических и экспериментальных исследований термического разложения биомассы, сформулированы нерешенные задачи в данной области, определены сложности, сдерживающие развитие технологий микроволнового нагрева композиционной биомассы с целью ее термического разложения.

Во второй главе приведены полученные результаты экспериментальных исследований характеристик и предельных условий микроволнового термического разложения биомассы. Представлено описание разработанных автором диссертации экспериментального и испытательного стендов и методики проведения исследований, оценок погрешностей измерений, результатов исследования основных закономерностей и характеристик

микроволнового термического разложения биомассы. Обоснованы причины выбора состава композиционной биомассы и методик ее подготовки.

В третьей главе представлены результаты математического моделирования процессов термического разложения биомассы при микроволновом нагреве в широком диапазоне варьирования входных параметров. Предложена схема реактора непрерывного действия.

В четвертой главе представлены разработанные рекомендации по использованию полученных результатов в энергетике. Обосновано, что термическое разложение биомассы за счет микроволнового нагрева эффективно в ряде приложений: переработка промышленных и коммунальных отходов, включая пластик, резину, полимерные материалы в топливо, газ или удобрения; генерация газа (метан или водород); получение угля из биомассы или углеродосодержащих материалов; производство воска, смолы, красителей и др. Определены рациональные условия использования композиционной биомассы в реакторах с микроволновым нагревом.

В заключении подведены основные итоги выполненных диссертационных исследований, а также сформулированы выводы.

1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ БИОМАССЫ

1.1. Биомасса как энергоресурс

Растущие темпы добычи угля, нефти, природного газа ускоряют истощение разведанных запасов полезных ископаемых [23]. Многие страны (Россия, Китай, Индия, США, Евросоюз и др.) приняли соответствующие меры по корректировке энергетической структуры, повышению её эффективности, развитию возобновляемых источников и ограничению потребления ископаемых ресурсов [24,25]. Одним из способов удовлетворения потребностей экологического и экономического кризисов является развитие системы применения возобновляемых источников энергии (ветер, солнце, геотермальная энергия, биомасса) [26]. Использование энергии биомассы оказывает значительное влияние на развитие возобновляемых источников энергии [26,28]. Ресурсы биомассы оцениваются в 146 млрд. тонн в год. Если 10 % этой биомассы использовать для производства энергии (с эффективностью преобразования 50 %), то будет произведено около 3.1 трлн тонн нефтяного эквивалента энергии [29]. В качестве альтернативы, если 10 % биомассы использовать для производства органических химических продуктов (при коэффициенте конверсии 10 %), то можно произвести 1.6 млрд. тонн сырья [29].

Актуальность замены ископаемого топлива биомассой высока по нескольким причинам [26]: возобновляемость, широкая распространенность во многих регионах мира, легкодоступность, пониженная стоимость по сравнению с традиционными источниками энергии, углеродно-нейтральность. Интенсивная урбанизация и антропогенная деятельность (вырубка лесов, рост потребления продуктов питания, индустриализация) приводят к формированию больших объемов отходов (аграрные, сельскохозяйственные, отходы жизнедеятельности живых организмов, промышленные, канализационные, сточные воды) [31].

Исследования по получению ценных продуктов из биомассы путем микроволнового нагрева проводятся во всем мире. Биомасса растительного происхождения, особенно отходы лесного и сельского хозяйства, является отличным вариантом для термического разложения микроволновым нагревом. Она доступна в больших количествах, ее источник – возобновляемый (фотосинтез), и она обладает хорошими свойствами для микроволнового нагрева. [32]. Обзор некоторых результатов исследований на тему влияния характеристик сырья (размер частиц, содержание влаги, неорганических и органических веществ) на эффективность термического разложения при помощи микроволнового нагрева представлен в [33]. Отмечены большие перспективы практического использования биомассы в качестве энергоресурса. Целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин являются основными компонентами биомассы. Общий термин, используемый для их обозначения – лигноцеллюлозный [34]. В процессе микроволнового нагрева составляющие волокна биомассы имеют различную термохимическую стабильность. Например, гемицеллюлоза расщепляется быстрее (от 200°C до 300°C), чем целлюлоза (от 300°C до 400°C). Тем не менее лигнин является наиболее термостойким вследствие его постепенного разложения (от 200 °C до 500 °C) [35,36]. Состав волокна биомассы варьируется в зависимости от его природы. Компоненты, такие как лигнин, целлюлоза и гемицеллюлоза, напрямую связаны с выходом побочных продуктов термического разложения [37,38].

Обычно биомасса требует подготовки для использования в процессе термического разложения. Предварительный анализ биомассы включает определение содержания влаги и размера частиц [39,40]. Последняя переменная включает резку и измельчение исходного сырья до получения частиц требуемого размера. Например, для багассы сахарного тростника рациональный размер составляет от 0,12 до 0,5 мм [41,42]. Размер частиц исходного сырья влияет не только на скорость нагрева и максимальную температуру процесса, но и на выход бионефти [41]. Частицы слишком малого

размера (менее 0.25 мм) могут препятствовать (при конверсии из них формируется плотная корка) передаче тепла в глубинные слои навески, тем самым замедляя процесс ее термического разложения [43]. Когда сырье имеет гораздо большие размеры, например, блоки или тюки [44], термическое разложение с помощью микроволнового нагрева протекает быстрее, чем при электрическом нагреве. На основе анализа результатов исследований [39,41] сформулировано заключение о том, что частицы размерами 2–4 мм более перспективны для термического разложения биомассы с помощью микроволнового нагрева. Также отмечено [42], что, хотя содержание влаги и неорганических веществ способствует росту эффективности процесса при микроволновом нагреве, также повышенная влажность может ухудшать качество получаемой бионефти. Повышенное содержание неорганических веществ способствует снижению выхода бионефти [42]. Наличие органических веществ в сырье, наоборот, способствуют выходу бионефти. Для повышения характеристик термического процесса требуются микроволновые поглотители [45].

1.2. Композиционная биомасса: разновидность и концентрация компонентов, их свойства и применение

Композиционная биомасса представляет смесь различных видов биологических материалов и веществ, таких как растительные отходы, животные отходы, лесные ресурсы, водоросли [46]. Композиционная биомасса является эффективным и экологичным источником энергии, поскольку она позволяет совместно использовать отходы нескольких источников вместо выборочной обработки и утилизации каждого из них [47,48]. Композиционная биомасса более перспективна по сравнению с другими видами топлива [47]. Во-первых, при ее горении в атмосферу выделяется ограниченное количество углекислого газа и других вредных выбросов [49]. Во-вторых, использование композиционной биомассы способствует утилизации отходов, что позволяет сократить количество мусора, направляемого на свалку или сжигание [49].

В-третьих, использование биомассы в качестве энергоресурса способствует созданию новых рабочих мест и развитию сельской экономики [49]. Использование композиционной биомассы распространено в Европе [50]. Этот вид топлива может стать еще более востребованным, поскольку многие страны стремятся снизить зависимость от нефти и газа и перейти на возобновляемые источники энергии [50]. Современное состояние композиционной биомассы как топлива можно охарактеризовать следующим образом:

1. *Развитие технологий.* Современные технологии позволяют использовать композиционную биомассу в качестве топлива. Определяющими являются такие процессы как сжигание, газификация и пиролиз [51].

2. *Нормативное регулирование.* Некоторые страны приняли законы и нормы, которые позволяют использовать композиционную биомассу в качестве топлива. Например, в Европе приняты нормативные акты по увеличению доли возобновляемых источников энергии за счет вовлечения повышенных объемов биомассы [52].

3. *Развитие инфраструктуры.* Разработаны специальные системы для транспортировки и хранения композиционной биомассы [53].

4. *Экономическая выгода.* Композиционная биомасса становится все более эффективным и экономически выгодным топливом по сравнению с нефтью, природным газом и углем [54].

5. В отдельных случаях производство композиционной биомассы может оказывать некоторое отрицательное влияние на окружающую среду вследствие *конкурирования с производством пищевых культур* [54].

Россия, Бразилия и Индия – крупнейшие производители композиционной биомассы [55]. Россия обладает огромными запасами биомассы, особенно в лесной и сельскохозяйственной сферах [56]. Россия – один из крупнейших производителей древесины в мире. Лесные ресурсы предоставляют огромный потенциал для использования в качестве топлива, а

также для производства древесных материалов, целлюлозы и бумаги. Лесозаготовительные и деревообрабатывающие предприятия генерируют значительное количество отходов, таких как кора, щепы, опилки, которые могут быть использованы для получения биомассы. Бразилия является одним из крупнейших производителей и экспортеров биомассы в мире. В стране производится широкий спектр различных видов биомассы, включая сахарный тростник, сою, пальмовое масло, древесину и другие растения. Сахарный тростник - главный источник биомассы в Бразилии. Он используется для производства биоэтанола, который является популярным биотопливом в стране и экспортируется за ее пределы. Бразилия также производит большое количество биомассы из сои, которая используется для производства биодизеля. [56]. Биомасса в Индии играет важную роль в производстве энергии и поддержании устойчивости развития. Основные источники биомассы включают в себя багас, производимый на сахарных заводах, древесные опилки и обрезки, солому и другие сельскохозяйственные отходы. Индия активно развивает использование биомассы в производстве энергии, в том числе биоэнергетики, биотоплива и биогаза. [56]. Данные страны развивают производство композиционной биомассы и стремятся увеличить долю использования возобновляемых источников энергии в экономике [54,56].

Исследование биомассы является важной частью изучения возобновляемых источников энергии, эти исследования включают:

1. Определение и категоризация различных видов биомассы. Это позволяет оценить биологическое разнообразие, динамику популяций и воздействие человеческой деятельности на природные ресурсы. [57].

2. Изучение технологий и методов производства биоэнергии из биомассы, которые могут улучшить ее экономическую эффективность и уменьшить ее воздействие на окружающую среду [58].

3. Анализ экономической эффективности использования биоэнергии по сравнению с традиционными источниками [59].

4. Изучение физико-химических и структурных свойств биомассы. Определение химического состава биомассы, определение структуры биомассы, включая ее микроструктуру, пористость и механические свойства, определение свойств биомассы, которые могут влиять на ее использование в различных отраслях, таких как производство биотоплива, химическая промышленность, производство удобрений и другие [60].

5. Оценка воздействия процессов производства биоэнергии на окружающую среду и мер по уменьшению его негативного влияния [61].

6. Исследование потенциала увеличения производства биоэнергии из биомассы с учетом перспектив развития данной отрасли [61].

Исследования в области композиционной биомассы имеют большое значение для разработки новых материалов и технологий, которые помогут улучшить экономическую эффективность и уменьшить воздействие на окружающую среду.

1.3. Методы переработки биомассы. Термическое разложение биомассы при кондуктивном, конвективном, радиационном и смешанном теплообмене

Производство химических продуктов, энергии или биотоплива из биомассы осуществляется с помощью различных механизмов конверсии [62-64]: пиролиз, торрефикация, газификация, горение. Они составляют основу эффективных способов преобразования различных типов биомассы в энергию, биотопливо и химические соединения с использованием твердых, жидких и газообразных промежуточных продуктов [65,67]. В таблице 1.3.1 выделены основные достоинства и недостатки различных методов переработки биомассы.

Таблица 1.3.1 - Основные методы переработки биомассы.

Процесс	Метод	Описание	Достоинства	Недостатки	Приложения
Связывание	Связующая добавка [68]	Добавление связующего агента в сырье биомассы для улучшения хар-к сцепления в процессе	Позволяет производить топливо высокой прочности и однородной формы.	Требует предварительной обработки материалов биомассы. Использование специфических связующих может иметь негативные последствия	Подходит для изготовления брикетов из некачественного сырья биомассы (например, опилок, соломы и бумажных отходов).
Связывание	Лигниновая связь [69]	Предполагает использование лигнина, природного связующего агента биомассы, для сжатия и формирования твердого топлива.	Натуральное связующее позволяет производить брикеты высокой плотности и прочности.	Ограниченная доступность лигнина в некоторых видах сырья биомассы может привести к получению брикетов более низкого качества, если их не обработать должным образом.	Подходит для производства твердого топлива из биомассы с высоким содержанием лигнина.
Термический процесс	Карбонизация [70]	Нагрев материалов биомассы (180–250 °С) в инертной среде для получения биоугля (древесного угля), который затем сжимается в твердое топливо	Получается высокоэнергетическое твердое топливо с низким содержанием влаги, которое подходит для производства твердого топлива длительного хранения и улучшения его гидрофобных свойств	Процесс требует высокой температуры и затрат энергии. Он производит токсичные побочные продукты.	Подходит для производства твердого древесного угля из древесных отходов и других материалов биомассы с высоким содержанием углерода.

Продолжение таблицы 1.3.1

Термический процесс	Торрефикация [71]	Нагревание биомассы (200–300 °С) при низкой температуре без доступа кислорода	Высокая теплотворная способность, гидрофобность, стабильность горения	Необходимость высокой температуры, вредные вещества, дороговизна	Используется в качестве топлива, удобрения, исходного сырья, добавки при производстве
Термический процесс	Пиролиз [72]	Нагревание материалов биомассы (300–900 °С) в отсутствие кислорода	Помимо твердого топлива, производит различные виды биотоплива	Требует высокой температуры и затрат энергии. Производит токсичные побочные продукты	Производство биотоплива из материалов с высоким содержанием энергии
Механический процесс	Поршневой пресс [73]	Уплотнение сырья биомассы с помощью поршневого пресса для получения твердого топлива.	Производит брикеты/пеллеты высокой плотности и однородной формы и подходит для мелкомасштабного производства твердого топлива.	Для работы требуется электричество, имеет низкую производительность и высокие затраты.	Подходит для мелкомасштабного производства твердого топлива из сельскохозяйственных отходов, отходов лесного хозяйства и других материалов биомассы.
Механический процесс	Экструзия [74]	Сжатие сырья биомассы через фильеру с помощью экструдера для получения твердого топлива.	Подходит для непрерывного производства и может производить твердое топливо высокой плотности и однородной формы.	Высокие затраты. Высокий расход электроэнергии для работы.	Подходит для непрерывного производства твердого топлива из отходов лесного хозяйства, сельскохозяйственных отходов и другого сырья биомассы.
Механический процесс	Валковый пресс [75]	Включает уплотнение материалов биомассы с помощью валкового пресса для получения твердого топлива.	Подходит для крупномасштабного производства и позволяет производить твердое топливо однородной формы	Требует предварительной обработки сырья биомассы, высокие начальные затраты и расход электроэнергии для работы.	Подходит для крупномасштабного производства твердого топлива из отходов сельского и лесного хозяйства

Продолжение таблицы 1.3.1

Механический процесс	Пеллетный завод [76]	Прессование материалов биомассы через матрицу с помощью гранулятора для получения гранул.	Подходит для транспортировки и хранения на большие расстояния и позволяет производить пеллеты высокой плотности	Для работы требуется электричество и высокие затраты. Предварительная обработка сырья биомассы.	Для изготовления пеллет из материалов биомассы, опилки, сельскохозяйственные и лесные отходы.
Механический процесс	Гидравлический пресс [77]	Прессование сырья биомассы с помощью гидравлического пресса для формирования брикетов, пеллет.	Производит брикеты высокой плотности и однородной формы. Обычно его применяют для мелкосерийного производства.	Высокие затраты. Расход электроэнергии для работы. Предварительная обработка материалов биомассы.	Для изготовления пеллет из материалов биомассы, опилки, сельскохозяйственные и лесные отходы.
Механический процесс	Винтовой пресс [78]	Прессование материалов биомассы через вращающийся шнек для придания формы брикетов	Подходит для мелкого и среднего производства. Энергоэффективен и требует минимального количества электроэнергии для работы.	Винтовой пресс подвержен износу и требует частого технического обслуживания. Предварительная обработка материалов биомассы. Винтовой пресс не подходит для крупносерийного производства	Подходит для домашних хозяйств и малых предприятий, желающих производить твердое топливо для приготовления пищи или отопления

Наиболее широко используются системы пиролиза. Разложение органических материалов при высоких температурах без доступа воздуха. При таком разложении материалы превращаются в твердые углеродные остатки (уголь), жидкие и газообразные фракции [79]. Поскольку исторически биомасса была первым сырьем, подлежавшим пиролизу, первые классификации пиролиза и пиролизеров предложены для биомассы. Реакторы мгновенного, быстрого, промежуточного, традиционного пиролиза, предназначенные для термического разложения биомассы,

включают следующие типы (рисунок 1.3.1): с неподвижным, текучим, фонтанным, циркулирующим, вихревым, транспортным слоем, перемещаемым и вращающимся пневматически, с абляционными, центрифужными, шнековыми, винтовыми реакторами, приводимыми в движение механически.

Существует несколько способов классификации пиролизеров, в зависимости от того, какой аспект процесса является наиболее важным.

Один основан на способе подачи тепловой энергии [80]:

- Прямое нагревание: биомасса контактирует непосредственно с источником тепла (например, печь);
- Непрямое нагревание: биомасса нагревается через теплообменник;
- Микроволновый нагрев: биомасса нагревается с помощью микроволнового излучения.

Другим критерием является режим работы реактора: реакторы с фиксированным слоем, где биомасса загружается в реактор и не перемещается во время процесса. Реакторы с подвижным слоем: биомасса перемещается через реактор, например, в виде потока или вращающегося барабана. Реакторы с кипящим слоем: биомасса поддерживается в “кипящем” состоянии потоком газа при атмосферном давлении, вакууме или избыточном давлении инертного газа, с и без катализатора.



Рисунок 1.3.1 - виды реакторов-пиролизеров [80].

Известны несколько схем нагрева для термического разложения биомассы, которые базируются на кондуктивном, конвективном, радиационном и смешанном теплообмене. Кондуктивный теплообмен осуществляется при контакте твердых тел. Тепло передается от более горячего к холодному. При использовании кондуктивной схемы пиролиза биомассы тепло передается от нагревающего элемента к материалу, который находится в непосредственном контакте с ним. Преимуществом кондуктивной схемы является более равномерное распределение тепла и повышенная скорость нагрева. Недостатком является возможность образования заделок сыпучих материалов в нагревающем элементе [81]. При использовании конвективной схемы пиролиза биомассы тепло передается через носитель тепла к материалу. Этот способ также позволяет получить высокую степень эффективности. Возможны риски неравномерности распределения тепла. Может потребоваться дополнительное использование вентиляционных систем [82]. Радиационный теплообмен основан на использовании электромагнитных волн, которые передаются через вакуум или носитель тепла. При использовании радиационной схемы термическая энергия передается от источника тепла через электромагнитные волны к материалу. Этот способ позволяет обеспечить быстрый и равномерный нагрев твердых материалов, но требует повышенных затрат на оборудование и может быть опасен для людей [83]. Смешанный теплообмен использует комбинацию двух или более способов нагрева. При данной схеме, термическая энергия передается через комбинацию конвективной, кондуктивной и радиационной схем нагрева. Этот способ позволяет повысить эффективность нагрева и предотвратить нежелательные эффекты, возникающие при использовании только одного из способов нагрева [81-83].

Повышенная детализация на этапе проектирования исследовательских или промышленных установок препятствует оптимальному выбору рациональной концепции. При сравнении всех вышеперечисленных схем сформулирован вывод о том, что каждая из них имеет определенные

достоинства и недостатки. Целесообразность применения той или иной из них зависит от требований к интегральным показателям технологического процесса. Выбор конкретного типа реактора зависит от совокупности факторов, таких как тип сырья, требуемая производительность, стоимость.

1.4. Особенности микроволнового нагрева биомассы

Современные промышленные процессы, связанные с термической конверсией биомассы, требуют от сопутствующих технологий высокой эффективности и скорости нагрева. При необходимости нагрева большого объема обрабатываемого материала увеличивается длительность процесса обработки, существует риск неравномерного нагрева, который приводит к возникновению локальных высокотемпературных горячих точек или теплового разгона [84]. Равномерный нагрев имеет решающее значение в большинстве практических приложений. В связи с чем, особое значение приобретает метод СВЧ (электромагнитные волны сверх высокой частоты) – нагрева. Главное преимущество СВЧ-нагрева заключается в том, что он обеспечивает равномерный нагрев материала по всему объему. Это в корне отличает его от традиционных методов нагрева, где тепло передается через поверхность, и внутренние слои нагреваются медленнее. Диапазон СВЧ – излучения находится между радиоволнами и инфракрасным излучением, охватывая частоты от 300 МГц до 300 ГГц. В отличие от традиционных методов нагрева, где тепло передается через поверхность материала, СВЧ – излучение проникает вглубь материала, взаимодействуя с его молекулами. Это приводит к колебаниям молекул и возникновению внутреннего трения между ними, которое преобразует энергию излучения в тепловую энергию [85]. Поглощение энергии СВЧ – излучения зависит от диэлектрических свойств материала, его состава и влажности. СВЧ – нагрев позволяет значительно сократить время обработки материала по сравнению с традиционными методами. Благодаря прямому нагреву материала, СВЧ – нагрев позволяет повысить коэффициент полезного действия технологического процесса

сокращая энергозатраты. СВЧ – излучение обеспечивает равномерный нагрев материала по всему объему, что особенно важно для обработки материалов с неоднородной структурой. Также, СВЧ – излучение позволяет контролировать температуру и скорость нагрева, что важно для точной реализации технологического процесса. Помимо прочего, СВЧ – нагрев является более экологичным методом, по сравнению с традиционными, поскольку не требует использования открытого огня и других вредных веществ. Метод СВЧ – нагрева находит широкое применение в различных отраслях промышленности. Эффективно используется для переработки отработанных автомобильных шин, резиносодержащих изделий, биомассы, а также бытовых и промышленных отходов. Эффект горячей точки микроволнового нагрева имеет значительное влияние на выход и характеристики продуктов переработки. Микроволновый нагрев позволяет обеспечить повышенный выход газа и твердого вещества, но более низкий выход жидкости, чем традиционный пиролиз [86]. Твердый продукт термического разложения биомассы при микроволновом нагреве имеет повышенные значения теплотворной способности и удельной поверхности в зависимости от величины входного уровня микроволновой мощности. Важнейшее преимущество СВЧ – нагрева заключается в способности электромагнитных волн проникать вглубь материала, за счет свойств электромагнитных волн.

Электромагнитные волны — колебания электрических и магнитных полей, распространяющиеся в пространстве с конечной скоростью. Они обладают следующими свойствами [84 - 86]:

1. Перенос энергии: Электромагнитные волны переносят энергию, которая может быть преобразована в другие формы энергии (тепловую, световую и др.).

2. Поперечный характер: Электрическое и магнитное поля в электромагнитной волне колеблются перпендикулярно направлению распространения волны.

3. Скорость распространения: Скорость распространения электромагнитных волн в вакууме равна скорости света ($c = 299\,792\,458$ м/с). В среде скорость распространения меньше, и зависит от ее свойств (диэлектрической проницаемости и магнитной проницаемости).

4. Частота и длина волны: Электромагнитные волны характеризуются частотой (ν) и длиной волны (λ), которые связаны соотношением: $c = \nu\lambda$. Частота — это количество колебаний волны в секунду, измеряется в герцах (Гц), а длина волны - расстояние между двумя соседними гребнями или впадинами волны, измеряется в метрах (м).

5. Интерференция: при наложении двух или более электромагнитных волн происходит интерференция, в результате которой амплитуда результирующей волны может усиливаться (интерференция максимумов) или ослабевать (интерференция минимумов).

6. Дифракция: при прохождении электромагнитной волны через отверстие или вокруг препятствия происходит дифракция, в результате чего волна отклоняется от прямолинейного распространения.

Возбуждение и распространение электромагнитного излучения описывается законами Ампера – Максвелла, Фарадея, уравнениями Максвелла, принципом Гюйгенса и принципом суперпозиции.

1.5. Управление составом генераторного газа

Управление составом генераторного газа – это важный процесс, который используется для оптимизации параметров системы с целью получения генераторного газа необходимого объема и состава. Состав газа можно регулировать в зависимости от условий процесса термического разложения биомассы, типа исходного сырья и требований к топливу [87]. Основные факторы биомассы, влияющие на получение генераторного газа: тип сырья (влажность, размер частиц, химический состав), рабочие условия (тип реактора, газифицирующая среда, температура процесса), катализаторы [87-89]. Влияние различных типов биомассы (стеблей кукурузы, сосновой

древесины и водорослей) на эффективность микроволнового нагрева исследовано в [90]. Установлено, что тип биомассы и температура оказывают значительное влияние на энергоэффективность, эксергетический КПД и производство водорода. Энергетическая оценка показала, что эффективность термического разложения максимальна для стеблей кукурузы и составила 63 % (при температуре 600 °С).

В [91] исследованию подвергались древесные гранулы, полученные при микроволновом нагреве в случае варьирования массы навески биомассы и мощности микроволн. На основе анализа результатов (характеристик продуктов биоугля и биомасел) обосновано, что мощность микроволн и масса навески биомассы оказывают ограниченное влияние. В [92] обосновано, что оптимизация выхода и свойства биоугля существенно зависят от свойств сырья, типов реакторов, рабочих параметров.

На выход продуктов термического разложения также оказывают влияние влажность топлива и применение катализаторов. В [93] изучен микроволновый нагрев растительных остатков (влажность 0–40 %) в сочетании с каталитическим риформингом. Установлено, что увеличение содержания влаги растительных остатков приводит к значительному снижению выхода угля и одновременному увеличению объема образования газа (максимальный выход газа составил 82.6 мас.% при влажности 40 %). Обосновано, что микроволновый нагрев лучше всего подходит для обработки влажного топлива по сравнению с другими технологиями термического разложения. В [94] изучалось влияние размера частиц (5, 10, 40, 60 и 100 меш) кукурузной соломы на характеристики микроволнового нагрева. Меш – внесистемная единица измерения размеров ячеек проволочных сеток (сит), а также размера частиц сыпучих тел. В отношении частиц термин «меш» обозначает, что они проходят через сито с соответствующим размером отверстий [94]. Установлено, что максимальная температура и скорость нагрева, выход твердого и жидкого продуктов снижаются по мере уменьшения частиц. Показано, что без какой-либо предварительной обработки эффект

катализа незначителен, а применение одного из двух методов обработки способствует увеличению температурного профиля микроволнового нагрева. Благодаря перечисленным выше исследованиям показано, что тип, состав и характеристики биомассы оказывают существенное влияние на характеристики продуктов термического разложения биомассы при микроволновом нагреве. Их следует учитывать при разработке систем для реализации энергоэффективного и рентабельного процесса микроволнового воздействия.

На объем и состав побочных продуктов существенно влияет содержание влаги в биомассе вследствие присутствия органических соединений. Содержание воды в биомассе возможно в трех состояниях: водяной пар, связанная вода, свободная жидкость [95]. Биомасса с высоким содержанием влаги снижает скорость образования биоугля, но увеличивает выход бионефти. Высокая влажность биомассы позволяет получить бионефть с повышенной водной фракцией, пониженными значениями вязкости и теплотворной способности [96].

Размеры частиц биомассы влияют на выход побочных продуктов при термическом разложении биомассы с помощью микроволнового нагрева. В частности, небольшой размер подразумевает повышенное производство биогаза и бионефти. И, наоборот, частицы большего размера способствуют интенсификации выхода биоугля [97]. Основная причина заключается в том, что размеры частиц определяют влияние на время реакции и температуру биомассы. Мелкие частицы способствуют смещению процесса термического разложения в сторону пониженных температур, вызывая быструю термохимическую конверсию [98].

Существует корреляция между элементарным составом сырой биомассы и побочных продуктов, полученных с помощью микроволнового нагрева. Например, на выход биоугля влияет значительная разница между элементарным и средним составом элементов. Повышенное содержание водорода приводит к росту содержания влаги. Повышенное содержание

углерода в биомассе приводит к увеличению производства CO_2 в процессе термохимической конверсии [98].

Энергетическая конверсия биомассы с использованием микроволнового нагрева представляет способ, обеспечивающий повышенный выход побочных продуктов. Условия и природа биомассы, мощность микроволн и время реакции являются факторами, влияющими на качество и выход бионефти, биоугля и генераторного газа. Предварительная обработка биомассы, высокое содержание воды и размер частиц обеспечивают более высокий выход бионефти и генераторного газа. Рабочие условия микроволнового нагрева, такие как входная мощность, скорость нагрева, и микроволновый реактор также влияют на результаты. Изменяя эти параметры до оптимальных диапазонов, можно повысить эффективность выхода побочных продуктов для получения более высокого потенциала производства энергии и улучшенного элементного состава. Оптимизация побочных продуктов и их качества варьируется в зависимости от условий работы системы микроволнового реактора. Добавление большого количества микроволнового поглотителя и высокая микроволновая мощность вызывают большее улетучивание крупных молекул и быстрое высвобождение малых молекул. Это приводит к низкому выходу биоугля и неоднородной модификации его структуры. Пониженная температура и более длительное время реакции являются оптимальными условиями для получения биоугля с более эффективной адсорбцией и объемом микропор, для последующего применения. Сочетание высокой мощности и способности к поглощению микроволнового излучения у топлива способствуют термическому разложению тяжелых углеводородов и приводят к образованию газообразной фракции. Умеренная мощность микроволн и слабая восприимчивость к микроволнам выгодны для производства бионефти с повышенным содержанием ароматических соединений [87], [90-98].

Выводы по первой главе

1. Выделены основные отличия характеристик композиционной биомассы от традиционных видов топлива. Обоснованы преимущества применения смесевых топлив на основе биомассы, которые состоят в высоких энергетических характеристиках, меньшем воздействии на окружающую среду при хранении, транспортировке и конверсии, пониженной стоимости. Определены основные направления развития технологии использования композиционной биомассы: добыча, транспортировка, хранение и переработка.

2. Выполнен анализ современного состояния исследований термического разложения биомассы при микроволновом нагреве. Выделены два основных направления: разработка топливных составов и их характеристики; определение параметров, влияющих на характеристики процесса микроволнового воздействия. Из них наиболее актуальным и менее изученным является исследование процессов и закономерностей выхода генераторного газа и побочных продуктов.

3. Проанализированные результаты исследований свидетельствуют о значительном отличии закономерностей, предельных условий и интегральных характеристик физико-химических процессов, протекающих при микроволновом нагреве биомассы, по сравнению с традиционными видами топлива.

4. До настоящего времени не изучено влияние основных внешних и внутренних факторов на характеристики (генераторный газ, пиролизная жидкость, биоуголь) и предельные условия (длительность нагрева, мощность, тепловые потоки и др.) при микроволновом нагреве композиционной биомассы.

5. Не разработаны физические и математические модели, описывающие основные закономерности и характеристики процесса микроволнового нагрева биомассы в широком диапазоне варьирования параметров для соответствия приложениям: производство электрической и

тепловой энергии, получение оксида углерода и водорода, синтез метанола, оксосинтез, синтез Фишера – Тропша.

6. Не разработаны специализированные установки для проведения процесса термического разложения композиционной биомассы при микроволновом нагреве с непрерывной подачей материала.

7. Не получены математические выражения для описания закономерностей процесса термического разложения композиционной биомассы при микроволновом нагреве, которые можно было бы использовать при прогнозировании основных характеристик физико-химических процессов и предельных (пороговых) условий.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ БИОМАССЫ ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ НАГРЕВЕ

2.1. Материалы и их свойства

В пиролизных установках с микроволновыми реакторами используются различные материалы, включая органические, нефтепродукты и др. Их свойства варьируются в зависимости от состава и структуры слоя. Типичные материалы, конвертируемые в микроволновых установках [99]:

1. Органические отходы и биомасса: солома, опилки, листья и другие растительные остатки. В их состав входят целлюлоза, лигнин и другие органические полимеры [99].
2. Уголь, отходы углеобогащения и различные нефтепродукты [100].
3. Пластиковые отходы: полиэтилен, полипропилен, полистирол и другие синтетические полимеры [101].

Свойства этих материалов существенно влияют на характеристики термического разложения. Например, некоторые материалы имеют более высокую термическую стабильность. Это приводит к повышенной пороговой температуре разложения и большему количеству газовых продуктов. Другие материалы содержат повышенное количество влаги или минеральной части, что ограничивает скорость микроволнового разложения [99-101].

Древесная биомасса является наиболее перспективным источником энергии [28, 102], так как представляет экологичный материал, относящийся к возобновляемым источникам энергии. Древесина является CO_2 нейтральной [103]. При ее сгорании выделяется такое же количество углекислого газа, которое потребовалось для роста дерева. Прирост древесной биомассы в России за год составляет 700 млн. м^3 [104].

Опилки – один из самых перспективных видов биомассы для рекуперации с целью получения экологически чистой энергии [103]. Опилки или стружка представляют доступное лигноцеллюлозное соединение (отходы промышленности и сельского хозяйства). В настоящее время огромное

внимание уделяется обращению с отходами и исследованиям по их преобразованию в различные соединения. Опилки в качестве биоотходов промышленности и сельского хозяйства широко применяются во многих сферах [105]. Возобновляемая биомасса имеет специальное применение для восстановления и управления загрязненными, эффективного разделения нефти и воды, получения активированного угля, топлива и биомасла, экстракции целлюлозы и др. [105]. Опилки или древесные отходы в основном состоят из целлюлозы (45–50%), лигнина (23–30%), гемицеллюлозы (20–30%) и различных экстрактивных веществ (кислоты, растворимый сахар, смолы, воск, масло) [106, 107]. Опилки обладают повышенной механической стабильностью, высокой пористостью, большой площадью поверхности, низким удельным весом, имеют повышенную удерживающую способность жидкости, высокое содержание углерода [108].

Изучение механизма и кинетики микроволнового нагрева листьев, соломы и опилок актуально для повышения эффективности рекуперации энергии и снижения выбросов CO_2 . В [109-111] в качестве материала выбрана солома. Основные компоненты газообразного продукта: CO , H_2 , CO_2 и CH_4 . Установлено, что около половины навески биомассы преобразовано в H_2 (55–57 %), также отмечено пониженное содержание CO_2 (17–21 %).

В [112] исследован медленный и быстрый пиролиз в сравнении с микроволновым нагревом листьев яблони, бамбука, кипариса, платана гаультерии. Общее содержание составляющих (CO , H_2 , CO_2 и CH_4) генераторного газа достигло 95 % для всех трех типов процесса. Отмечено, что микроволновый нагрев по сравнению с медленным и быстрым пиролизом, характеризуется наибольшим выделением CO и H_2 , максимальным молярным соотношением $\text{H}_2:\text{CO}$, а также минимальным выходом CO_2 . В [113, 114] показано, что опилки имеют высокую диэлектрическую проницаемость, а значит, поглощают микроволны.

В зависимости от климата и территории, преобладают различные породы деревьев, переработка которых позволяет получить определенный тип

биомассы. Исходя из этого в настоящем исследовании выделены наиболее типичные виды биомассы, которые широко распространены в большинстве регионов мира, а именно листья, солома и опилки. Характеристики биомассы указаны в таблице 2.1.1.

Таблица 2.1.1 - характеристики биомассы.

Тип биомассы	Элементный анализ (мп,%)					Характеристики			
	C	H	O	N	S	φ	ЛОС	A ^d	Q (МДж/кг)
Пшеничная солома	39.90 ± 0.15	5.75 ± 0.02	41.97 ± 0.07	0.65 ± 0.08	0.13 ± 0.05	6.55	-	11.59 ± 0.76	16.12 ± 0.19
Листья смешанного леса	49.91	5.92	43.22	0.86	0.09	6.95	76.85	6.25	17.05
Сосновые опилки	53.5	6.93	32.55	3.33	0.66	7.85 ± 0.05	77.27 ± 0.65	2.78 ± 0.12	18.55 ± 0.43
Березовые опилки	54.3	5.2	40.0	0.4	–	3.5	80.1	1.1	18.67
Кедровые опилки	39 ± 0.64	4.80 ± 0.82	53.09 ± 1.46	0.82 ± 0.30	2.24 ± 0.30	8.29 ± 0.27	66.43 ± 0.28	16.05 ± 1.05	18.1

При изучении особенностей термического разложения биомассу помещают, как правило, в тигли. Их обычно изготавливают из специальных материалов, таких как глина или керамика, для выдержки высоких температур без деформации [115]. В результате термического разложения в тиглях образуются: газ, жидкость или биоуголь. Материалы тиглей могут быть различными в зависимости от целей использования и условий эксперимента. Распространенными материалами для изготовления тиглей также являются [116]: кварцевое стекло, графит, карбид кремния, карбид бора и другие.

Кварцевое стекло является наиболее универсальным материалом, так как обладает высокой термостойкостью, химической инертностью и прозрачностью в инфракрасном диапазоне. Его использование ограничено

высокой стоимостью [117]. Графитные тигли обладают высокой термостойкостью и химической инертностью, что позволяет использовать их при высоких температурах и в химически агрессивных условиях [118].

Карбиды кремния и бора имеют высокую термостойкость и механическую прочность, что позволяет использовать их для пиролиза в условиях высоких температур и давлений. Однако их использование ограничено высокой стоимостью [118]. Глиняные тигли являются наиболее доступными. Они чаще изготавливаются из таких глин как каолин и песчаник. Такие тигли используются для довольно простых органических материалов, но они не прочны и непригодны для работы с высокими температурами или коррозионными веществами [116].

Керамические тигли изготавливают с добавлением оксидов алюминия и циркония, карбида кремния и др. Оптимальный состав зависит от требуемой термостойкости и химической инертности. Керамика имеет более низкую стоимость по сравнению с кварцевым стеклом и используется в более широком диапазоне приложений. Керамические тигли имеют дополнительные преимущества [117], такие как повышенная прочность и более равномерный разогрев.

Важно учитывать размеры и форму тигля, а также рациональную геометрию поверхности. Например, для термического разложения биоотходов и получения биоугля используются большие тигли с куполообразной формой и покрытием из графита, который повышает теплопроводность и защищает материал от коррозии. Для анализа химических веществ используются небольшие керамические тигли с плоским дном и стенкой, позволяющей оперативно извлекать навеску [115-118].

Выбор материала и формы тигля с учетом конкретной решаемой задачи помогает повысить эффективность процесса и продлить срок его эксплуатации. В диссертационных исследованиях применялись тигли из красной термостойкой глины и керамики (рисунок 2.1.1).



(а)

(б)



(в)

Рисунок 2.1.1 - тигли, использованные в экспериментах: (а) – красная глина; (б) – глина с эмалированной поверхностью; (в) – керамика.

2.2. Экспериментальный стенд

На основе анализа результатов исследований, выделенных в таблице 2.2.1, определены наиболее перспективные конструкции микроволновых реакторов для термического разложения биомассы.

Таблица 2.2.1 - известные установки микроволнового нагрева.

СВЧ-реактор	Особенности и условия процесса	Сырье	Основные результаты	№
Микроволновый реактор «Sanle Microwave Technology Co., Ltd.», мощность 0–3000 Вт, частота - 2.45 Гц.	Газ-носитель N ₂ , скорость потока 3л/мин. Мощность микроволн 400–800Вт. Применены различные виды и пропорции добавок (K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ , CuO, Fe ₃ O ₄ (5, 10, 20 мас. %).	Пшеничная солома (размер частиц 0–0.09 мм).	Максимальное объемное содержание СО 25.83 об.% (при 400 Вт), СО ₂ 54.27 об.% (при 400 Вт), СН ₄ 0.24 об.% (при 600 и 800 Вт), Н ₂ 29.47 об.% (при 800 Вт).	[111]
Микроволновый реактор (МАХ, СЕМ Corporation), мощность 750 Вт, частота - 2.45 Гц.	Температура 480–560 °С, подача биомассы 2 г/мин, степень вакуума ниже 100 мм рт.ст.	Древесные опилки и кукурузная солома, размер частиц биомассы от 0.9 до 1.9 мм.	Максимальный выход бионефти для древесных опилок 65 мас.%.	[119]
Panasonic NN-SD787S. -1250 Вт, частота - 2.45 Гц.	Микроволновый поглотитель – кокс (диаметр 1.5×3 мм).	Микро-водоросли <i>Chlorella sp.</i>	Максимальный выход бионефти 28.6% (750 Вт).	[120, 121]
СУ-СР1100С-S, СУ-РУ1100С-S «Hunan Changyi Microwave Technology Co., Ltd.».	Модель СУ-СР1100С-S Мощность 4200 Вт. Модель СУ-РУ1100С-S Мощность 1500 Вт.	Высушенный на воздухе коровий навоз (50 гр)	Выход генераторного газа и теплотворная способность максимального значения 71,02 мас.%, 85,70 об.% и 10,87 МДж/Нм ³ .	[122]

По результатам обобщения преимуществ и недостатков конструкций опытных установок [111], [119-122] спроектированы стенды для проведения настоящего исследования. Преимущества стендов: использование магнетрона от микроволновой печи, простота конструкции и эксплуатации, гибкость в проведении экспериментов, отслеживание концентраций генераторного газа в режиме реального времени. Длина волны при частоте 2.45 ГГц составляла 12.2 см. За счет использования в проведенных экспериментах микроволновой печи удалось реализовать технологию термического разложения с более широкой группой установок. В частности, использовать магнетроны с идентичной частотой, но в составе реакторов с разными типоразмерами. Основным элементом установки СВЧ-нагрева является магнетрон. В таблице 2.2.2 представлены характеристики магнетронов, выпускаемых в России, для понимания возможностей выбора элементов стенда под конкретные технологические задачи.

Таблица 2.2.2 - характеристики магнетронов, выпускаемых в России [123].

Выходная мощность, кВт	Частота, МГц	Анодное напряжение, кВ	КПД, %	Охлаждение	Магнитная Система
1.0	2375	3.6-4	62	Воздушное	Постоянный магнит
2.5	2375	3.6-4	60	Водяное	Электромагнит
5.0	2375	5.5	56-60	Водяное	Электромагнит
10.0	429	10	65	Водяное	Электромагнит
25.0	910	10	75-80	Водяное	Электромагнит

Технологические установки, в которых в качестве теплоносителя используется электромагнитное излучение СВЧ-диапазона, классифицируются [123] по: 1) величине мощности (малая, средняя, большая); 2) исполнению (настольные, напольные, встроенные); 3) воздействию (периодического и непрерывного действия). В настоящем исследовании применялись установки малой и средней мощности. На рисунках 2.2.1 и 2.2.2 представлены экспериментальные стенды для решения задач диссертационных исследований. Основными элементами стендов являются микроволновый реактор, осуществляющий нагрев биомассы, и газоанализатор Тест 1.

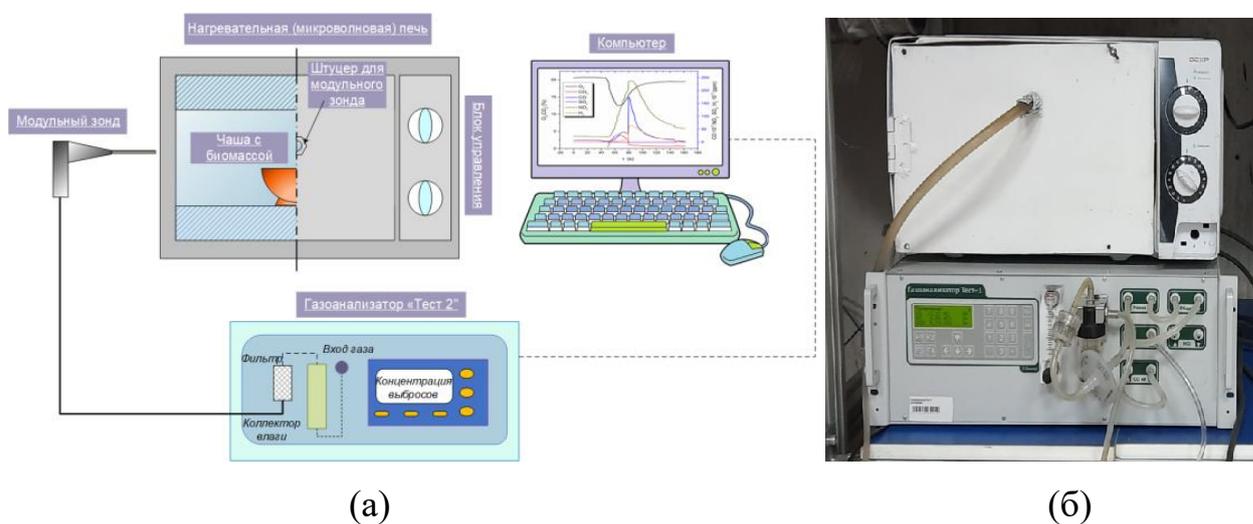


Рисунок 2.2.1 - схема (а) и внешний вид (б) стенда мощностью 800 Вт.

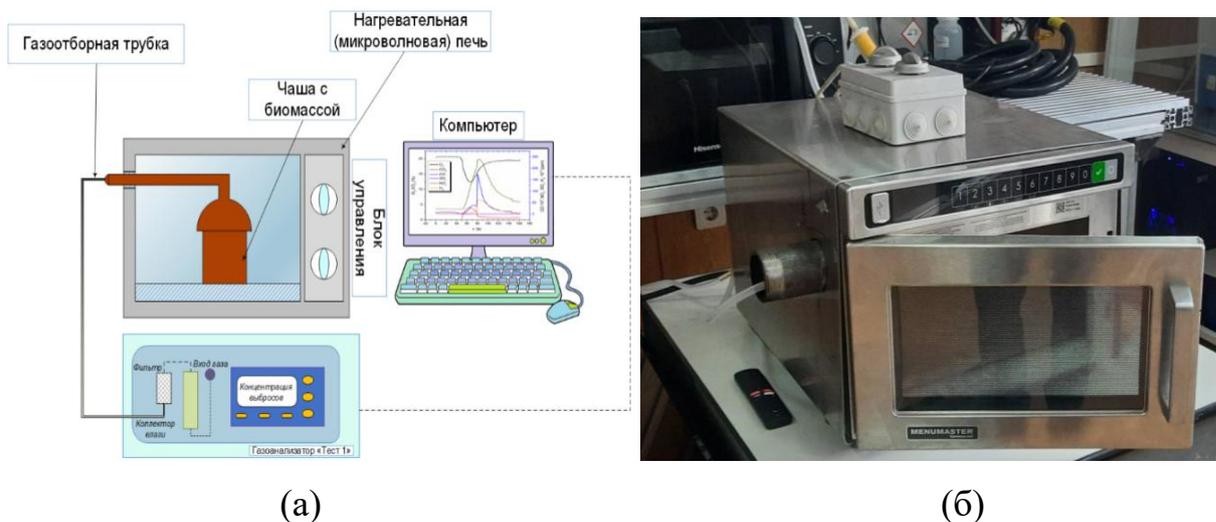


Рисунок 2.2.2 - схема (а) и внешний вид (б) стенда мощностью 2200 Вт.

В камеру микроволнового реактора помещался тигель с навеской биомассы. Нагрев внутреннего пространства реактора осуществлялся с помощью микроволновых волн от магнетрона. Блок управления позволял регулировать мощность нагревателя в диапазоне от 200 до 2200 Вт. После ввода навески в реактор герметично закрывалась дверца, в которую встраивался газоотборный шланг. Для стенда мощностью 800 Вт забор газовой пробы происходил непосредственно из реактора, для стенда мощностью 2200 Вт забор газовой пробы происходил из закрытого тигля. Для измерения концентрации газов применялся газоанализатор Тест 1. Газоанализатор Тест 1 представляет газоаналитическую систему, разработанную компанией «Бонэр» под специализированные задачи, связанные с измерением концентраций компонентов газовой смеси, образующихся при горении, газификации и пиролизе навесок сырья. В состав входят: модульный зонд, конденсатосборник, систему фильтрации пробы, вычислительный блок газоанализатора, внутри которого установлены побудитель расхода, капилляр, форкамера и измерительные электрохимические сенсоры O₂, CO, SO₂, NO_x, NO₂, H₂S, HCl. Дополнительно газоанализатор Тест 1 оснащен оптическими сенсорами CO₂, CH₄ и полярографическим сенсором H₂. Характеристики измерительных каналов представлены в таблице 2.2.3.

Таблица 2.2.3 - технические характеристики газоанализатора.

Компонент газовой смеси	Диапазон измерений	Погрешность	Быстродействие
O ₂	0–25 %	±0.2 об. % (абсолютной)	≤ 15 с
H ₂ (полярографический сенсор)	0–5 %	±0.2 об. % (абсолютной)	≤ 35 с
CO ₂ (оптический сенсор)	0–30 %	±2% (осн. приведенная)	≤ 25 с
CH ₄ (оптический сенсор)	0–30%	±5% (относительной)	≤ 25 с
CO	0–40000 ппм	±5% (относительной)	≤ 35 с

Продолжение таблицы 2.2.3

NO	0–1000 ппм	±5% (относительной)	≤ 35 с
NO ₂	0–500 ппм	±7% (относительной)	≤ 45 с
SO ₂	0–1000 ппм	±5% (относительной)	≤ 45 с
H ₂ S	0–500 ппм	±5% (относительной)	≤ 45 с
HCl	0–2000 ппм	±5% (относительной)	≤ 45 с

* ппм – единица измерения концентрации (1 ппм = 0.0001 %),

** все сенсоры без пояснений электрохимические.

2.3. Методики исследований и погрешности

Этапы исследований включали процедуры:

(1) Подготавливалась навеска биомассы, которая выдерживалась в течение 24 ч в связке с водой. Соотношение биомассы и воды варьировалось. Формировалась навеска, масса которой определялась с помощью весов с точностью 10^{-5} г. Масса навески варьировалась от 10 до 30 г.

(2) Навеска укладывалась в тигель. В экспериментах навеска в основном располагалась по краю тигля со стороны магнетрона (рисунок 2.3.1).



Рисунок 2.3.1 - Расположение биомассы в тигле.

(3) Тигель помещался в камеру микроволнового реактора. Дверь герметично закрывалась. В неё встраивался газоотборный шланг газоанализатора Тест 1.

(4) Запускались магнетрон и газоанализатор. Инициировался процесс регистрации газов. В процессе эксперимента зонд осуществлял забор образовавшихся газообразных веществ. Далее под действием создаваемой насосом газоанализатора тяги газообразные вещества попадали во влагоотделитель для осушки.

(5) Далее газообразные вещества направлялись в газоанализатор для анализа компонентного состава газовой смеси. Изменения измеряемых параметров в режиме реального времени отображались на мониторе ПК при помощи программного обеспечения Тест. При проведении эксперимента атмосферный воздух не поступал в полость нагревательной камеры печи. Длительность каждого эксперимента в среднем составляла 45 мин.

(6) После эксперимента собирался и взвешивался твердый остаток. Перед началом следующего эксперимента реактор и все газовые каналы продувались сжатым атмосферным воздухом. В рамках одной серии при идентичных условиях проводились от 2 до 3 экспериментов.

(7) Проводилась обработка данных. Выполнялись осреднение результатов экспериментов и контроль случайных погрешностей. Вычислялись средние значения концентраций с помощью метода трапеций. Подробно данный метод вычисления описан в [124]. Площадь под кривыми зависимостей концентраций от времени аппроксимировалась прямоугольными трапециями (шаг по времени равнялся 1 с). Далее определялась площадь каждой трапеции. Затем рассчитывалось отношение суммы площадей всех трапеций ко времени, в течение которого регистрировался выход газового компонента. После усреднения результатов экспериментов определялись доверительные интервалы, случайные погрешности, исключались грубые ошибки. Пример расчета среднего значения концентраций H_2 в процессе микроволнового нагрева биомассы приведен на рисунке 2.3.2.

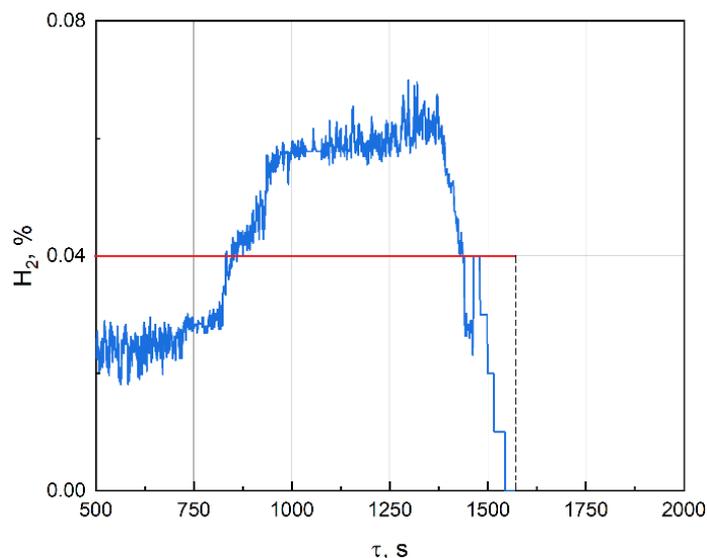


Рисунок 2.3.2 - типичный тренд изменения концентрации H_2 в процессе микроволнового нагрева соломы.

Выход компонента регистрировался сразу после включения нагрева (рисунок 2.3.2). Продолжительность основного этапа выделения компонентов генераторного газа составило 1568 с. Площадь трапеции 62.9 %. Путем деления площади на время выхода установлено среднее значение концентраций $H_2 \approx 0.04$ %.

2.4. Состав генераторного газа

2.4.1. Вид и состав биомассы

На объем и состав генераторного газа влияет совокупность факторов [87,125,126]: тип сырья (влажность, размер частиц, химический состав), рабочие условия (тип реактора, газифицирующая среда, температура процесса), катализаторы. Влияние различных типов биомассы (стеблей кукурузы, сосновой древесины и водорослей) на эффективность микроволнового нагрева исследовано в [127]. Установлено, что тип биомассы и температура оказывают значительное влияние на энергоэффективность, эксергетический КПД и производство водорода. Энергетическая оценка показала, что эффективность термического разложения максимальна для стеблей кукурузы и составила 63 % (при температуре 600 °С). Микроволновый нагрев водорослей производил больше водорода (85 г H_2 /кг водорослей) по

сравнению со стеблями кукурузы и сосновой древесиной (64.5 г Н₂/кг и 78 г Н₂/кг водорослей). Обзор результатов исследований на тему влияния характеристик сырья (размер частиц, содержание влаги, неорганических и органических веществ) на эффективность термического разложения при помощи микроволнового нагрева приведен в [33]. Характеристики сырья имеют значительное влияние на эффективность термического разложения при помощи микроволнового нагрева. Одним из важных параметров является размер частиц сырья. Исследования показали, что уменьшение размера частиц сырья способствует более равномерному нагреву и более эффективному разложению органических веществ. Содержание влаги, неорганических и органических веществ в сырье оказывает значительное влияние на процесс микроволнового нагрева. Вода отлично поглощает микроволновую энергию, но сама при этом нагревается не так эффективно. Это приводит к снижению температуры внутри материала и замедлению процесса термического разложения. Высокое содержание влаги может привести к перегреву и даже разрушению нагревательного элемента, так как вода при испарении увеличивает свой объем и создает давление. Испарение воды потребляет значительную часть тепловой энергии, что снижает эффективность процесса. Неорганические и органические вещества, содержащиеся в сырье, также влияют на процесс термического разложения при микроволновом нагреве. Например, некоторые неорганические вещества являются инертными и не оказывают влияния на разложение, в то время как другие приводят к образованию токсичных продуктов или препятствуют разложению органических веществ.

В [128] обосновано, что размеры частиц исходного сырья влияют не только на скорость нагрева и максимальную температуру процесса термического разложения с помощью микроволнового излучения, но и на выход (получаемый объем в единицу времени) бионефти. Отмечено, что маленький размер частиц (в частности, менее 0.25 мм) замедлял процесс термического разложения, так как ухудшался теплообмен между ними [128].

Когда сырье размещалось в виде блоков или тюков [44], термическое разложение при микроволновом нагреве проходило намного быстрее, чем при электрическом нагреве. На основе анализа результатов исследований сформулировано заключение о том, что частицы размерами 2–4 мм позволяют обеспечить повышенную производительность газа при термическом разложении биомассы с помощью микроволнового нагрева. Варьируемое содержание влаги и неорганических веществ позволяет менять характеристики процесса микроволнового нагрева в широких диапазонах, и также может вносить вклад в водные фракции. Высокое содержание неорганических веществ способствует снижению выхода бионефти, а наличие органических веществ в сырье, наоборот, способствуют выходу бионефти. Для повышения интегральных характеристик процесса термического разложения биомассы применяются микроволновые поглотители (катализаторы).

В [45] изучено влияние типа биомассы на характеристики процесса термического разложения. Использованы образцы водорослей и лигноцеллюлозной биомассы (скорлупы арахиса). Температура процесса регистрировалась непрерывно с применением термопары. Для скорлупы арахиса температура достигла 1170 °С, а водорослей – 1015 °С. Энергия активации составила 221.96 и 214.27 кДж/моль. Выход бионефти достигал 27.7 мас. % и 11.0 мас. % для водорослей и скорлупы арахиса.

В [129,130] обосновано, что оптимизация выхода и качества биоугля существенно зависит от свойств сырья, типов реакторов, рабочих параметров.

На выход продуктов термического разложения биомассы оказывают влияние ее влажность и применение катализаторов. В [131] изучен микроволновый нагрев растительных остатков (влажность 0–40 %) в сочетании с каталитическим риформингом. Установлено, что увеличение содержания влаги растительных остатков приводит к значительному снижению выхода угля и одновременному увеличению образования газа (максимальный выход газа составил 82.60 мас.% при влажности 40 %).

Показано, что СВЧ-нагрев более эффективен при обработке влажного топлива по сравнению с другими технологиями пиролиза.

В [132] при термическом разложении кукурузной соломы показано, что без какой-либо предварительной обработки эффект катализатора незначителен, а применение одного из двух методов обработки способствует увеличению температурного профиля микроволнового нагрева.

Перечисленные выше исследования показали, что тип, состав и характеристики биомассы оказывают существенное влияние на продукты термического разложения при микроволновом нагреве. Их следует учитывать при разработке энергоэффективных и рентабельных технологий микроволнового нагрева. В данном разделе изучена зависимость интегральных характеристик выхода генераторного газа при микроволновом нагреве от свойств и типа биомассы. Нагрев проводился до снижения показателей компонентов генераторного газа. Далее процесс продолжался без воздействия тепла от внешнего источника. Использовались листья, солома, смесь опилок (кедровые 30 %, березовые 30 %, сосновые 30 %), смесь биомассы (солома 50 %, опилки 25 %, листья 25 %). Масса навески составляла 15 г. Максимальные значения концентраций компонентов газовой смеси приведены на рисунке 2.4.1.1.

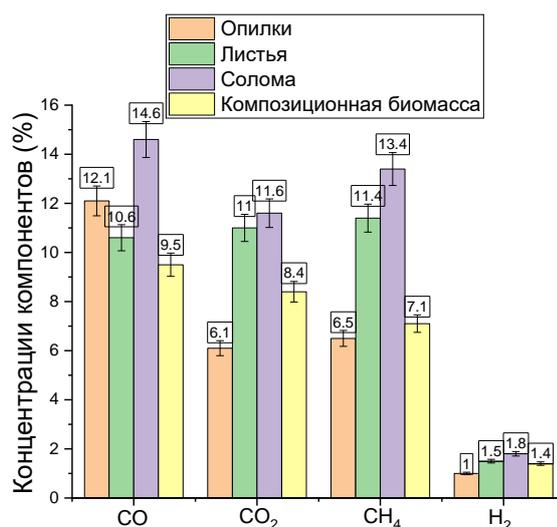


Рисунок 2.4.1.1 - максимальные концентрации компонентов газовой смеси при варьировании вида биомассы.

Анализ полученных в ходе эксперимента данных (рисунок 2.4.1.1) показал, что в идентичных условиях процесса при нагреве соломы значения концентрации CO выше (на 18–28 %), чем у других видов биомассы. Наименьшее значение CO₂ зафиксировано для опилок – 6.11 %, что на 44–48 % меньше по сравнению с другими видами биомассы. Термическое разложение композиционной биомассы сопровождалось снижением концентраций горючих газов в 1.5 раза, по сравнению с отдельными компонентами. При нагреве соломы зарегистрированы максимальные значения концентраций CO, CO₂, CH₄ и H₂ равные 14.59, 11.66, 13.39, 1.82 % (рисунок 2.4.1.1a). Установленные отличия концентраций газов обусловлены различным содержанием летучих веществ в биомассе (таблица 2.1.1) и ее морфологическим составом [133, 134]. Морфология имеет важное значение в инженерии и материаловедении. На термическую стабильность материала влияют ориентация его кристаллической решетки, размер зерна, гранулометрический состав и форма частиц (таблица 2.4.1.1) [135].

Таблица 2.4.1.1 - Характеристика морфологии биомассы.

Параметр	Характеристика	Описание	Эффективность	№
Морфологические свойства	Площадь поверхности	Общая площадь внешних поверхностей частиц биомассы на единицу массы или объема.	Влияет на реакционную способность топлива, каталитическую активность и другие свойства поверхности.	[136-138]
	Форма частиц	Форма частиц биомассы (цилиндрическая, сферическая, прямоугольная)	Влияет на управляемость процесса, теплопроводность	[139, 140]
	Морфология фаз	Форма, размер и распределение фаз в материале	Влияет на тепловые свойства и свойства термического разложения	[141, 142]
	Аморфная структура	Отсутствие дальнего порядка в материале	Механическая прочность, термическая стабильность	[143, 144]

Продолжение таблицы 2.4.1.1

	Шероховатость поверхности	Мера текстуры поверхности, которая обычно характеризуется высотой и расстоянием между элементами поверхности	Механические свойства, термическая стабильность	[145]
Микроструктура	Размер зерен	Размер отдельных зерен или кристаллов внутри материала.	Механические свойства и поведение материала в процессе термического разложения	[146]
	Фазовый состав	Типы и количество различных фаз, присутствующих в материале.	Свойства и поведение материала	[137]
	Пористость	Количество и размер пор или пустот в материале.	Теплопроводность, термическая стабильность	[147]

Одним из ключевых параметров, влияющих на характеристики процесса микроволнового нагрева, является влажность биомассы. Высокая влажность сырья приводит к увеличению времени термического разложения и снижению выхода генераторного газа и твердого остатка. В данном исследовании использовались виды биомассы с варьируемой влажностью. Например, значение этого параметра составляло: для соломы $\varphi = 6.55$, листьев $\varphi = 6.95$, смеси опилок $\varphi = 6.85$ [148]. Листья имеют наибольшее значение влажности и наименьшие концентрации компонентов генераторного газа. Важна структура биомассы. Так как в исследовании использовались частицы одинакового размера, то выделено влияние морфологических свойств биомассы. Чем выше удельная дисперсность частиц в образце биомассы, например, как у опилок, тем эффективнее протекает процесс термического разложения. Содержание летучих компонентов в опилках влияет на скорость образования компонентов генераторного газа в процессе термического разложения, а содержание минеральных веществ влияет на качество и состав получаемых продуктов рекуперации [148].

По мере того, как солома нагревается в микроволновом поле, ее морфологическая структура (соответственно, размеры частиц, пористость и форма) будет влиять на скорость разложения и образования побочных продуктов. Высокая пористость частиц соломы позволяет эффективнее абсорбировать микроволновое излучение, повышая эффективность процесса [143]. При термическом разложении листьев снижается общая эффективность процесса, которая оказывает влияние на получаемые продукты, так как листья обладают высокой влажностью. Получившиеся частицы биомассы из листьев имеют низкую плотность и пористость, что также влияет на выход компонентов генераторного газа [135]. С точки зрения экологического аспекта, опилки являются наиболее безопасными для термического разложения, так как выделяют не только меньшее количество CO_2 , но и H_2S (101 ppm), что в 1.4–2 раза меньше, чем выделяется при термическом разложении листьев и соломы. При термическом разложении опилок доля твердого остатка составляла – 0.3 %. При нагреве композиционной биомассы доля твердого остатка составляла – 0.9 %, что обосновывает перспективы синергии отдельных компонентов биомассы для увеличения выхода компонентов генераторного газа, уменьшения вредных выбросов, катализации процессов микроволнового нагрева. Для листьев зафиксирован наибольший твердый остаток – 5.4 %, для соломы – 4 %.

Различные виды биомассы имеют разные свойства, такие как содержание влаги, плотность, химический состав и термическая стабильность. Они оказывают влияние на процесс микроволнового нагрева. Биомасса с высоким содержанием влаги (листья) требует больше энергии для ее испарения во время процесса. Это затрудняет образование генераторного газа и повышает энергетические затраты. Биомасса с высокой плотностью (опилки, солома) более эффективна в поглощении микроволновой энергии и нагреве, что помогает ускорить процесс термического разложения. Биомасса может иметь низкую термическую стабильность (листья), что приводит к быстрому разложению и выделению состава генерацию газа с пониженными долями H_2 ,

CO, CH₄. Другие виды биомассы являются более стабильными и способными сохранять свою структуру во время термического воздействия (опилки, солома). Более стабильные виды биомассы являются предпочтительными для микроволнового нагрева. Для оптимизации процесса термического разложения биомассы необходимо учитывать как морфологические, так и физико-химические свойства биомассы и подбирать параметры процесса в соответствии с этими характеристиками.

2.4.2. Разновидности опилок

В качестве исходного сырья при микроволновом нагреве использованы кедровые опилки (крупно- и мелкодисперсные), а также их смесь (кедровые 30 %, березовые 30 %, сосновые 30 %). Масса навески составляла 15 г. На рисунке 2.4.2.1 представлен внешний вид навесок биомассы, а концентрации генераторного газа – на рисунке 2.4.2.2.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 2.4.2.1 - вид навесок биомассы: а) кедровые опилки (крупнодисперсные – 3000 мкм); б) кедровые опилки (мелкодисперсные – 250 мкм); в) смесь опилок.

Установлено, что максимальные концентрации CO, CO₂ и CH₄ зарегистрированы для смеси опилок (12.64, 6.11 и 6.46 %). Минимальные значения концентраций CO и CO₂ (9.69 и 4.3 %) зарегистрированы при нагреве мелкодисперсных опилок. Показано, что значение концентраций CH₄ для данного вида опилок на 3.7 % меньше максимального значения для смеси.

При нагреве крупнодисперсных опилок зарегистрированы промежуточные значения концентраций CO и CO₂ из представленных данных (10.37 и 5.7 %). Значения CH₄ минимальные – 4.79 %. Средние значения концентраций H₂ для всех видов опилок изменялись незначительно. Разница между значениями составила менее 0.3 %.

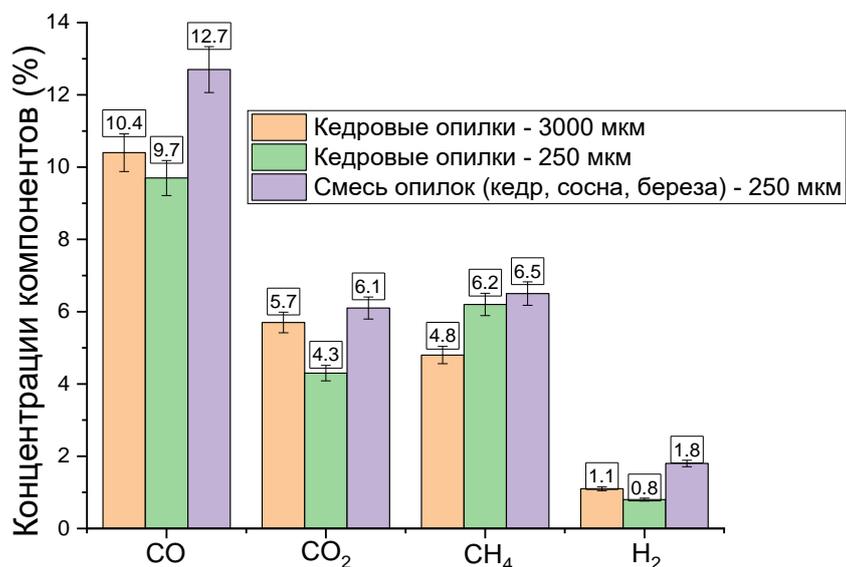


Рисунок 2.4.2.2 - максимальные значения концентраций компонентов газовой смеси для исследованных разновидностей опилок.

Для всех трех видов биомассы начало активного выделения компонентов генераторного газа совпадало по времени (≈ 150 с). Разница в концентрациях обусловлена различной морфологией опилок, обсужденной выше. Прогрев более мелких частиц реализовывался быстрее, что позволило получить больше генераторного газа. Микроволновый нагрев более мелких частиц проходит интенсивнее, за счет равномерного нагрева частиц изнутри и стабильного теплообмена между частицами биомассы, в следствии чего исключается эффект локального нагрева или образования горячих точек, что приводит к повышенным скоростям химического реагирования [149, 150]. Кедровые опилки меньшего размера, по сравнению с крупными, характеризуются меньшими значениями концентраций компонентов генераторного газа. В некоторых случаях, крупные опилки могут быть более

эффективны в поглощении тепловой энергии. Например, крупные частицы при засыпке навески в тигель, образуют не плотную пористую поверхность, что облегчает проникновение микроволнового излучения в глубинные слои навески. При этом важно учитывать и форму частиц (стружка, опилки). В зависимости от условий, в более крупных частицах происходит равномерное распределение энергии и ускоренный нагрев. В случае со смесью опилок концентрации газов максимальны. Каждый вид опилок обладает определенными характеристиками и свойствами. В результате синергии смеси опилок концентрации CO и CH₄ выросли в 1.3 раза, CO₂ в 1.4 раза по сравнению с отдельными видами опилок. Соответственно, за счет применения смесей опилок можно обеспечить параметры для повышения концентраций генераторного газа.

Проведено сравнение полученных данных с известными результатами моделирования и экспериментов. В [87] представлены характеристики микроволнового нагрева еловых опилок. Зарегистрированы значения концентраций компонентов газовой смеси: H₂ – 38.1 об. %, CO – 39.5 об. %, CH₄ – 8.13 об. %, CO₂ – 11.8 об. %. Данные значения превышают результаты, полученные в настоящей диссертационной работе, при сохранении общих тенденций. Основные отличия заключаются в применении катализаторов, которые повышают скорость реакций термического разложения. Это способствует достижению максимального выхода компонентов генераторного газа. Выставлялось разное время обработки: 20 мин [114] и 15–40 мин (до падения показателей компонентов генераторного газа). Длительность воздействия СВЧ-излучения влияет на температуру процесса: чем больше время воздействия, тем больше температура. Фиксированное время обработки 20 минут в исследовании [114] обусловлено применением катализаторов (Al, Cu, Fe, Zn, Ni, Co), которые ускоряют процесс термического разложения, в том числе и за счет быстрого роста температуры.

Полученные диссертационные результаты по концентрациям H₂ относительно дисперсности частиц биомассы удовлетворительно согласуются

с данными исследования [151], в рамках которого изучено влияние размера частиц биомассы на выход и состав генераторного газа. Используются частицы отходов пальмового масла размерами 0.15–1.0, 1.0–2.0, 2.0–5.0 мм. Согласно полученным результатам [151], выход H_2 при уменьшении размера частиц с 5 мм до 0.15 мм увеличился на 5 %. В случае данного эксперимента значения концентраций H_2 для мелкодисперсных опилок на 4 % больше, чем для крупнодисперсных. Полученные результаты согласуются с приведенными исследованиями [114,151] при общих тенденциях, частицы с меньшей дисперсностью более эффективны в поглощении микроволновой энергии и получении генераторного газа.

2.5. Характеристики микроволнового нагрева биомассы при варьировании плотности засыпки, структуры слоев и влажности

Изучение влияния структуры биомассы и площади поверхности слоя важно при проведении процесса термического разложения микроволновым нагревом. Среди имеющихся исследований, направленных на изучение влияния структуры биомассы целесообразно выделить работы [44,152]. В [44] изучался микроволновый нагрев прессованных блоков пшеничной и кукурузной соломы (размер блока 1000 мм × 600 мм × 600 мм). Большой размер блока соломы способствовал неравномерному распределению температуры внутри навески. Показано, что содержание H_2 достигло наивысшего значения 35 об. %, генераторного газа (H_2 и CO) превышало 50 об.%. В [152] изучены характеристики нагрева слоя биомассы (ветки фруктовых деревьев в виде равномерного слоя и гранул) с помощью численного моделирования режима нагрева навески в многомодовой микроволновой системе. При моделировании применялось программное обеспечение COMSOL Multiphysics на основе метода конечных элементов. Также использовались температурные данные модифицированной отечественной многомодовой СВЧ-системы на частоте 2.45 ГГц и мощности 300 Вт. Высота слоя биомассы и его форма (слой или гранулы) оказывают

существенное влияние на температурный профиль при микроволновом нагреве. При низкой высоте слоя микроволны проникают в материал более эффективно, обеспечивая равномерный нагрев. Однако, в этом случае может быть недостаточно материала для достижения желаемой температуры.

При большей высоте слоя микроволны не проникают глубоко в материал, что приводит к неравномерному нагреву. Внешние слои материала могут перегреваться, а внутренние слои - оставаться холодными. Кроме того, высота слоя может затруднить отвод продуктов термического разложения и привести к их накоплению. Существует определенная оптимальная высота слоя, при которой максимальная температура материала достигается для конкретного размера полости реактора. Эта высота зависит от ряда факторов, таких как тип материала, мощность микроволнового излучения, размер и форма реактора. Данные [44, 152], подтверждают, что расположение биомассы в реакторе оказывает существенное влияние на характеристики генераторного газа при микроволновом нагреве.

2.5.1. Расположение навески в центре и на периферии тигля

Изучено влияние расположения навески биомассы (масса навески 15 г) в тигле на характеристики выхода и состав генераторного газа. На рисунке 2.5.1.1 изображены воспроизведенные схемы расположения биомассы в тигле. Интенсивный рост концентраций генераторного газа начинался по истечении 400 с (в среднем для трех вариантов расположения биомассы в тигле). Время активного выделения компонентов газа при расположении биомассы на периферии тигля и равномерной посыпке по всей поверхности составило около 700 с и 800 с. При расположении биомассы на половине тигля – 1500 с. Далее интенсифицировался выход летучих веществ.

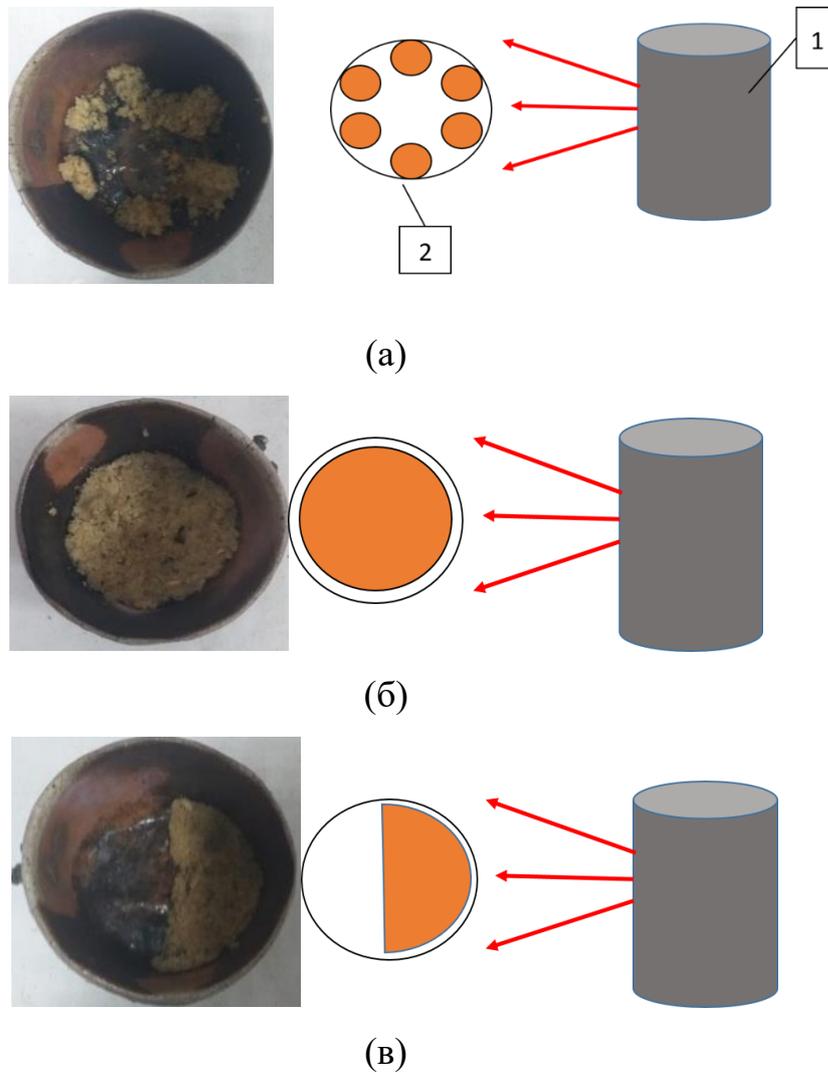


Рисунок 2.5.1.1 - расположение биомассы в тигле: на периферии (а); равномерная насыпка по всей поверхности (б); на половине основания (в); магнетрон (1); биомасса (2).

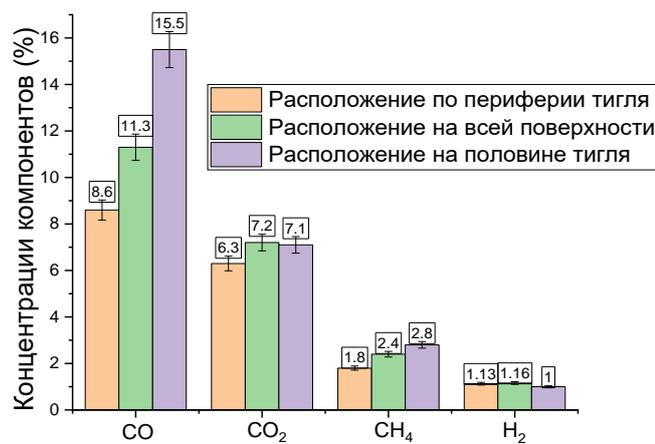


Рисунок 2.5.1.3 - максимальные значения концентраций компонентов газовой смеси при варьировании расположения биомассы на подложке.

Установлено, что значения концентрации СО при расположении навески биомассы на половине тигля увеличиваются почти в 2 раза по сравнению с расположением на периферии и в 1.5 раза по сравнению с размещением по всей поверхности тигля в виде монослоя. Причина отличия концентрации газов связана с разной площадью контакта биомассы с поверхностью тигля. При расположении навески на периферии в виде отдельных фрагментов биомасса прогревалась интенсивнее, получая тепловую энергию от микроволнового излучения вследствие теплообмена с тиглем. Навеска прогревалась неравномерно. Регистрировались минимальные значения концентраций СО, СО₂, и СН₄ (8.6, 6.3, 1.8 %). При расположении биомассы по всей поверхности тигля зарегистрированы максимальные значения СО₂ и Н₂ (рисунок 2.5.1.3), которые составили 7.2 и 1.16 %. При таком расположении навеска прогревалась вследствие микроволнового излучения и теплообмена с поверхностью тигля.

На рисунке 2.5.1.4 изображен внешний вид твердого остатка микроволнового нагрева биомассы при варьировании положения навески в тигле.

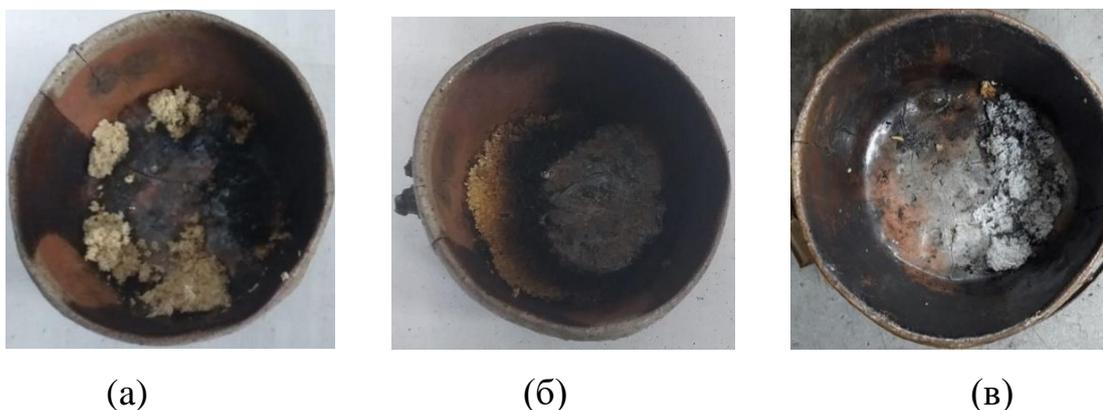


Рисунок 2.5.1.4 - внешний вид твердого остатка микроволнового нагрева биомассы при варьировании положения навески: на периферии (а); равномерная насыпка по всей поверхности (б); на половине тигля (в).

Анализ внешнего вида твердого остатка процесса термического разложения (рисунок 2.5.1.4) показал, что расположение навески на поверхности тигля и относительно магнетрона влияет на равномерность нагрева и полноту реагирования навески. Расположение навески на половине тигля позволило биомассе прореагировать полностью. Зарегистрирован наименьший твердый остаток (3.4 %) по сравнению с расположением биомассы на периферии (4.2 %) и по всей поверхности тигля (4.5 %). При расположении навески биомассы на периферии она прогревалась неравномерно в связи с отсутствием интенсивного теплообмена между частицами биомассы. Локальный нагрев малоэффективен в следствии малой площади поглощения СВЧ-волн. Первыми начинали прогреваться фрагменты, расположенные ближе к магнетрону, далее – остальные. В случае равномерного распределения по поверхности тигля полнота реагирования связана с тем, что большая поверхность требует большего количества входящей энергии и равномерного нагрева.

Проведено сравнение полученных данных с результатами численных и экспериментальных исследований, представленных в [153-157]. Геометрия и размеры навески, а также ее положение в реакторе существенно влияют на распределение микроволновой энергии и, как следствие, на температурный профиль. При микроволновом нагреве в биомассе формируется “горячая точка” – область с высокой температурой. Это связано с тем, что микроволны поглощаются и преобразуются в тепловую энергию неравномерно. “Горячая точка” постепенно расширяется в окружающие слои биомассы, нагревая ее. Существенный температурный градиент возникает между “горячей точкой” и центром слоя или гранул. Биомасса обладает низкой теплопроводностью, что ограничивает теплопередачу от “горячей точки” к остальным частям материала. Диффузия тепла также ограничена, что замедляет процесс выравнивания температуры. Чтобы повысить скорость теплопередачи, биомассу часто измельчают до мелких размеров. Полученные в исследовании данные совпадают с результатами, полученными в [154-159].

2.5.2. Расположение навески в виде совокупности фрагментов

При идентичных условиях проведены эксперименты с распределенным положением навески на поверхности тигля, в виде отдельных фрагментов. На рисунке 2.5.2.1 изображены варианты расположения фрагментов навески в тигле: в виде совокупности крупных и мелких фрагментов, равномерное расположение на половине поверхности тигля.

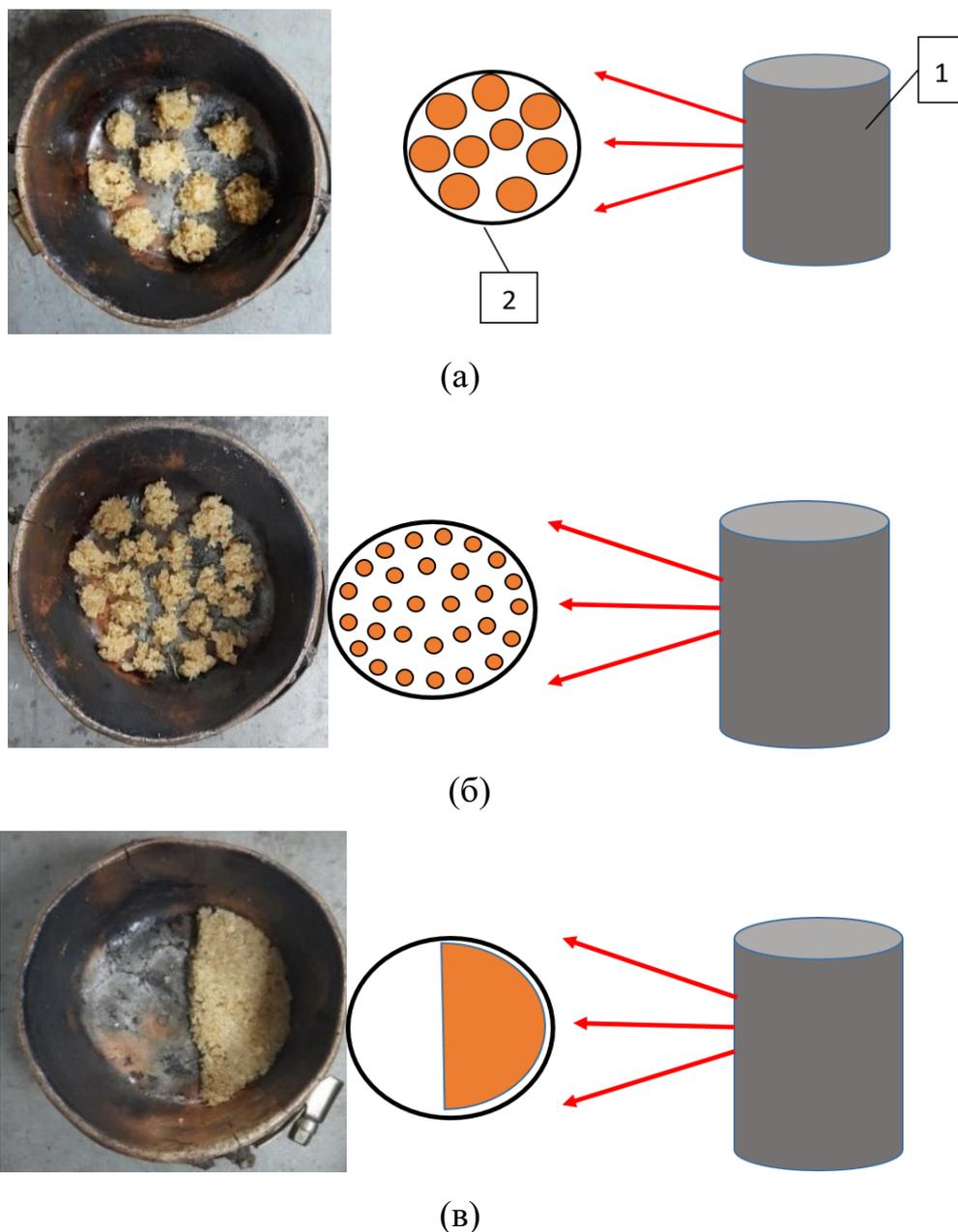


Рисунок 2.5.2.1 - расположение навески в тигле: в виде совокупности крупных фрагментов (а), в виде совокупности мелких фрагментов (б), расположение на половине тигля (в).

Интенсивный рост концентрации основных компонентов газовой смеси начинался истечении 230 с (в среднем для первых двух вариантов расположения) и 315 с при расположении на половине тигля. Время активного выделения компонентов газа при расположении биомассы в виде крупных (6 мм), мелких (3 мм) фрагментов, на половине тигля составило 1220, 586 и 1575 с. Мелким фрагментам потребовалось меньшее время для прогрева и сушки до момента начала выхода генераторного газа. На рисунке 2.5.2.3 представлены значения максимальных концентраций компонентов газовой смеси при варьировании расположения фрагментов навески в тигле.

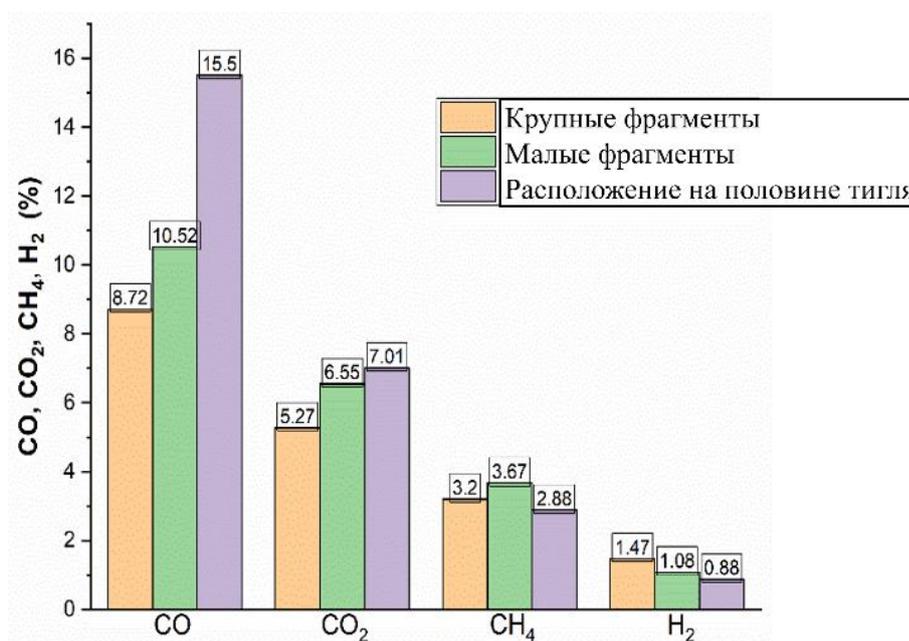


Рисунок 2.5.2.3 - максимальные значения концентраций компонентов газовой смеси при варьировании расположения фрагментов навески на подложке.

Согласно полученным данным (рисунок 2.5.2.3) концентрации CO при размещении навески монолитным слоем на 42 % выше, чем при расположении биомассы в виде совокупности крупных фрагментов, и на 33 %, чем при расположении в виде совокупности мелких фрагментов. Концентрации CH₄ и H₂ при варьировании расположения фрагментов на тигле изменялись незначительно. Расхождения значений не более 1 %. Установлено, что минимальные значения CO и CO₂ (8.72 % и 5.27 %) зарегистрированы в эксперименте с расположением навески в виде крупных фрагментов. Это

обусловлено площадью контакта навески со стенками тигля и удаленностью отдельных фрагментов друг от друга и от магнетрона (отсутствует теплообмен между фрагментами биомассы).

На рисунке 2.5.2.4 изображен внешний вид твердого остатка микроволнового нагрева биомассы при варьировании положения фрагментов навески в тигле. Согласно полученным результатам, полнота реагирования биомассы при расположении навески в виде совокупности мелких фрагментов и равномерного слоя на половине тигля подтверждает полученные выше результаты: расположение на половине тигля позволило биомассе прореагировать полностью, о чем говорит наименьший оставшийся твердый остаток – 3.4 % по сравнению с расположением по краям – 4.2 %. Наименьший твердый остаток зафиксирован при расположении биомассы в виде мелких капель фрагментов – 0.3 %.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 2.5.2.4 - внешний вид твердого остатка микроволнового нагрева биомассы при варьировании расположения фрагментов навески на подложке: в виде совокупности крупных фрагментов (а); в виде совокупности мелких фрагментов (б); равномерный слой на половине тигля (в).

2.5.3. Структура поверхности навески

Известные микроволновые реакторы имеют некоторые ограничения, связанные с образованием горячих точек вследствие не сбалансированного электромагнитного распределения [160]. Изучение распространения микроволнового излучения важно для исследования эффективности процесса

термического разложения биомассы при СВЧ нагреве. Установлено, что электромагнитное поле и плотность мощности имеют значительные концентрации на периферии реакционной поверхности и выступающих объектов [160]. Эти области вызывают локальный нагрев вследствие значительных температурных градиентов. Материалы реактора и тары (тигли, колбы, трубки) также существенно влияют на распределение электромагнитного поля. На температурные градиенты влияют геометрия камеры реактора, расположение и характеристики сырья (диэлектрические, физические и термические свойства). В результате всех этих параметров микроволновый реактор подвержен неравномерному распределению электромагнитного поля. Поскольку электромагнитная энергия преобразуется исходным сырьем в тепловую, конечная температура зависит от распределения этой энергии в камере реактора и способности сырья поглощать микроволновое излучение.

В микроволновых реакторах с одним магнетроном, расположенным в боковой части, распределение точек максимальной концентрации электромагнитного поля и мощности излучения сосредоточено по краям нагреваемой навески (рисунок 2.5.3.1). Равномерный нагрев в таких реакторах достигается путем вращения сырья в реакционной полости вокруг своей оси, за счет вращательного механизма, так как в настоящем исследовании изучалось влияние площади поверхности материала на выход генераторного газа, вращающий фактор исключен для точности результатов определения влияния структуры поверхности и понимания физики процесса.



Рисунок 2.5.3.1 - распределение точек концентраций электромагнитного поля и мощности на нагреваемом сырье в реакторах с одним магнетроном.

При проведении экспериментов варьировалась структура реакционной поверхности биомассы. Поры являлись небольшими пустотами округлой формы на поверхностном слое навески (рисунок 2.5.3.2, а). Каналы представляли узкое, вытяженное, полое пространство, разделяющее слои биомассы (рисунок 2.5.3.2, б).

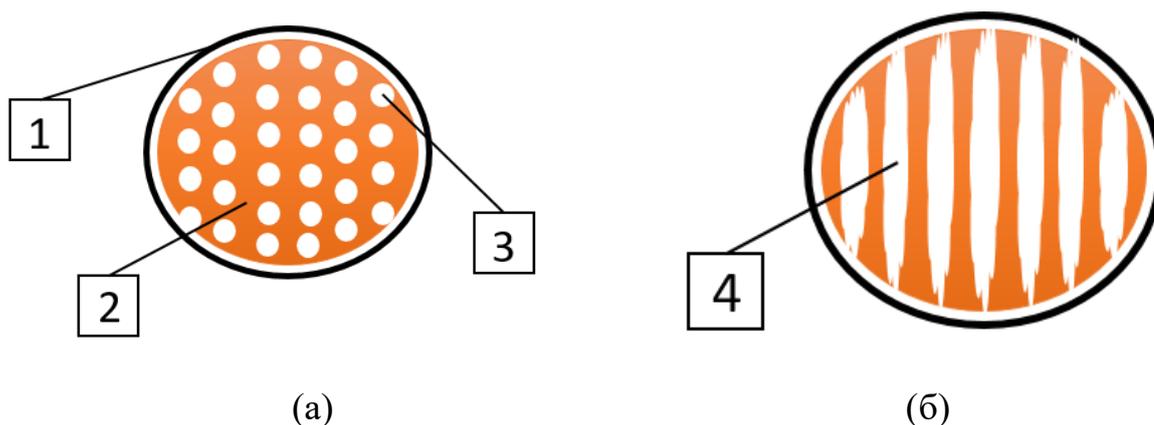


Рисунок 2.5.3.2 - структура поверхности биомассы с искусственными порами (а) и каналами (б); 1 – тигель; 2 – биомасса; 3 – поры; 4 – каналы.

Установлено, что создание искусственных каналов пористости на поверхности биомассы позволило увеличить выход CO на 12 %, выход CH₄ на 8%. Значения концентраций H₂ изменялись незначительно, разница значений составила не менее 1.2 % (рисунок 2.5.3.3).

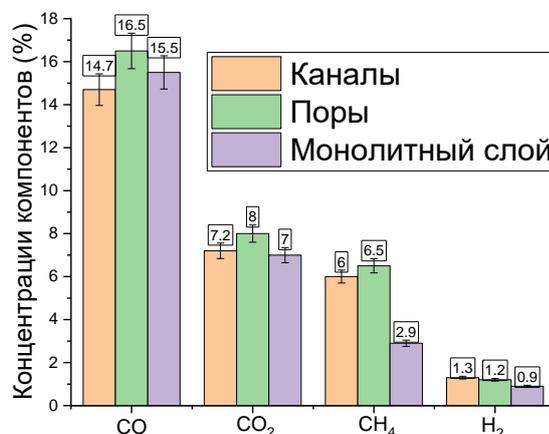


Рисунок 2.5.3.3 - максимальные значения концентраций компонентов газовой смеси при варьировании структуры поверхности биомассы.

Полученные результаты связаны с изменением распределения электромагнитной энергии в камере реактора. Так, при создании искусственных каналов на поверхностном слое биомассы зафиксированы наименьшие значения концентраций компонентов генераторного газа. Это связано с тем, что вследствие засыпки неплотным слоем происходит не равномерное распределение излучения и теплообмена на поверхностном слое биомассы (рисунок 2.5.3.4). Возникает эффект горячих точек (локальный нагрев).



Рисунок 2.5.3.4 - эффект горячих точек.

Локальный нагрев – явление, при котором в определенных сечениях навески образуются зоны с большей температурой, чем в остальных. Это приводит к неравномерному нагреву и потере общей мощности нагрева [160]. Входящая мощность концентрируется в нескольких точках, вызывая большой перепад температур. Отраженное от стенок камеры реактора излучение попадает на отдельные не плотные части засыпки, общая эффективность процесса снижается, теплообмен между частицами биомассы селективный. Это оказывает влияние на качество полученных основных (генераторный газ) и побочных (твердый и жидкий остаток) продуктов термического разложения.

Создание пор на поверхности биомассы позволило получить максимальные концентрации компонентов генераторного газа. Перфорированная структура реакционной поверхности способствует более глубокому проникновению микроволнового излучения вглубь навески, способствуя равномерному нагреву (рисунок 2.5.3.5). Повышается общая эффективность процесса, сбалансированный теплообмен между частицами биомассы позволяет ускорить процесс термического разложения.



Рисунок 2.5.3.5 - распределение электромагнитного излучения при перфорированной структуре поверхности.

При плотной структуре поверхности зафиксировано не значительное уменьшение концентраций компонентов генераторного газа по сравнению с

пористой поверхностью. Однако процесс термического разложения проходил медленнее на 3 минуты, так как при плотной структуре поверхности микроволновое излучение медленнее проникает вглубь материала (рисунок 2.5.3.6). Это увеличивает необходимое время воздействия излучения на навеску биомассы.



Рисунок 2.5.3.6 - нагрев при плотной структуре поверхности навески.

В современных исследованиях структуре слоя биомассы уделяется недостаточное внимание. Биомассу, преимущественно, распределяют либо в виде слоя по всей реакционной поверхности, либо в виде гранул или брусков [158,161,162].

Электрическое и магнитное поля в микроволновом реакторе распределены таким образом, чтобы достигнуть максимальной эффективности нагрева [163]. В магнетроне электроны ускоряются в магнитном поле и движутся по круговой траектории. Это движение электронов создает переменное магнитное поле, которое, в свою очередь, создает переменное электрическое поле. Генерируемые микроволны направляются в волновод - металлическую трубку, которая служит для передачи микроволн к камере печи. Микроволны, распространяющиеся в камере печи, создают переменные электрическое и магнитное поля, которые перпендикулярны друг другу и направлению распространения волны. Поляризованные молекулы воды в продуктах, помещенных в печь, начинают

вращаться под воздействием электрического поля, поглощая энергию микроволн и нагреваясь.

Формулы для расчета электрического и магнитного поля в микроволновом реакторе зависят от ее конструкции и параметров работы. Обычно для электрического поля используется уравнение Максвелла:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho / \epsilon_0, \quad (2.5.1)$$

где \mathbf{E} - вектор электрического поля, ρ - плотность электрического заряда, ϵ_0 - электрическая постоянная.

Для магнитного поля внутри микроволновой печи используется уравнение Максвелла в дифференциальной форме:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.5.2)$$

где \mathbf{B} - вектор магнитного поля.

Закон циркуляции Ампера с добавлением Максвелла: Напряженность магнитного поля (\mathbf{H}) равна сумме плотности тока проводимости (\mathbf{J}) и скорости изменения электрического поля смещения (\mathbf{D}) со временем:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \partial \mathbf{D} / \partial t. \quad (2.5.3)$$

После решения уравнений Максвелла можно определить распределение электрического и магнитного поля внутри микроволновой печи. Обычно, особое внимание уделяется распределению электрического поля, так как именно оно нагревает материал.

В [164] проводились исследования микроволнового нагрева материалов различной формы (прямоугольной, цилиндрической, сферической), в следствии которых установлено, что геометрия и плотность объекта оказывают высокое влияния на процесс нагрева.

Показано [164], что в углах прямоугольного блока происходит концентрация микроволнового поля, так как в этом месте волны отражаются от нескольких поверхностей, усиливая друг друга. Это приводит к более интенсивному нагреву в углах, особенно под поверхностью, где волны могут проникать глубже. В цилиндрах малого диаметра с малыми диэлектрическими потерями (малая способность поглощать микроволновую энергию) волны

проходят через центр цилиндра, нагревая его. При увеличении коэффициента потерь или диаметра цилиндра, волны начинают больше отражаться от поверхности, создавая “кольцо” высокой температуры под верхней и нижней поверхностями. В сферах малого диаметра волны концентрируются в центре, создавая наиболее высокую температуру. При увеличении диаметра или коэффициента потерь материала, волны начинают отражаться от поверхности сферы, и нагрев смещается к подповерхностным слоям.

Материал с высокой плотностью поглощает микроволновую энергию более эффективно, что приводит к более быстрому и интенсивному нагреву. Это может привести к неравномерному распределению температуры, так как поверхностные слои могут перегреться, а внутренние слои останутся холодными. Материал с низкой плотностью поглощает микроволновую энергию менее эффективно, что приводит к более медленному и менее интенсивному нагреву. Однако, это может обеспечить более равномерное распределение температуры, так как волны проникают глубже [164].

Расположение биомассы в тигле оказывает влияние на процесс микроволнового нагрева. Важным фактором является равномерное распределение биомассы по тиглю. Если биомасса распределена неравномерно, то нагрев может быть неоднородным. Это приводит к неполному разложению и снижению эффективности процесса. Если навеска распределена равномерно по тиглю, то это способствует равномерному нагреву и более полному термическому разложению. Расположение биомассы в тигле влияет на скорость нагрева. Например, если биомасса находится близко к стенкам тигля, то она может нагреваться быстрее, чем если бы она находилась в центре тигля. Это может быть полезным для увеличения скорости процесса, но также может привести к частичному перегреву биомассы и потерям энергии.

2.5.4. Варьирование дисперсности частиц в навеске

Использованы опилки дисперсностью 140, 250 и 2000 мкм, которые предварительно пропитывались влагой (доля влаги снижала количество сухой биомассы). Масса навески составила 15 грамм. CO и H₂ начинали выделяться с первых секунд нагрева частиц размерами 2000 мкм. Зарегистрирована наибольшая продолжительность времени выделения генераторного газа. Наименьшая продолжительность процесса зарегистрирована для частиц размерами 140 мкм.

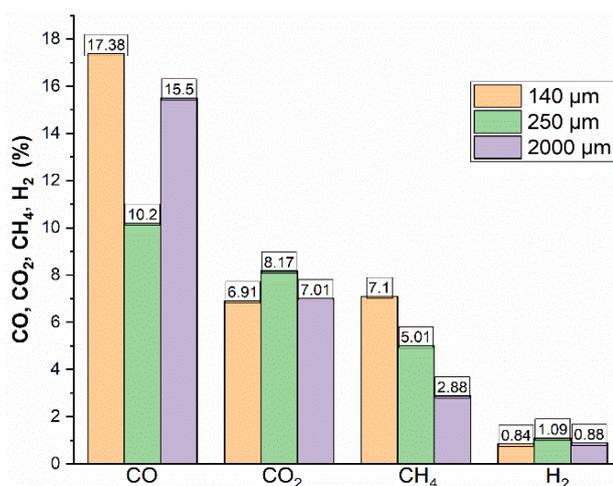


Рисунок 2.5.4.2 - максимальные значения концентраций компонентов генераторного газа при варьировании дисперсности частиц биомассы.

По результатам экспериментов установлено, что нагрев мелких по размеру частиц (140 мкм) характеризуется более высокими концентрациями CO, CH₄, (рисунок 2.5.4.2) по сравнению с нагревом частиц размером 250 мкм, 2000 мкм. Выход CO при термическом разложении опилок с размерами частиц 140 мкм увеличился на 42 и 11 % по сравнению с опилками размером 250 и 2000 мкм (рисунок 2.5.4.2). Полученные результаты согласуются с данными [149], в рамках которого изучено влияние размера частиц биомассы от 0.3 мм до 1 мм на выход: газ, смолу и полукокс. Температура в реакторе варьировалась от 700 °C до 1000 °C. Результаты показали, что частицы биомассы меньшего размера производят больше H₂, CO и CH₄, чем частицы большего размера. В частности, частицы размерами 0.3–0.5 мм обеспечивают

большой выход H_2 (33.93 об.%). Это примерно в 1.5 раза больше по сравнению с выходом аналогичного газа для частиц размерами 0.5–1 мм.

В [151] также изучено влияние размера частиц биомассы на выход и состав генераторного газа. В качестве сырья выбраны частицы отходов производства пальмового масла размерами 0.15–1.0, 1.0–2.0, 2.0–5.0 мм. Согласно полученным результатам, выход H_2 при уменьшении размера частиц с 5 до 0.15 увеличился на 5 %. Для частиц размерами 250 мкм зарегистрированы минимальные значения CO и NO 10.2% и 0.08 ppm. В данном исследовании подтвержден фактор влияния дисперсности частиц на эффективность термического разложения. Обоснование полученных результатов заключается в следующем: мелкие частицы имеют большую площадь поверхности и, следовательно, повышенные скорости нагрева и химических реакций. Рост скорости нагрева усиливает выход легких газов, снижается масса кокса и конденсата [151], [165]. При более крупном размере частицы увеличивается градиент температуры внутри нее. В один и тот же момент времени внутри частицы температура ниже, чем на ее поверхности, что приводит к росту выхода полукокса и смол, уменьшается доля газа [166].

Размеры частиц биомассы играют важную роль в процессе микроволнового нагрева. Более мелкие частицы обеспечивают более эффективную передачу энергии микроволн внутри материала. Это связано с тем, что они имеют высокую поверхностную активность и легче поглощают энергию микроволн. Использование мелких частиц биомассы в процессе микроволнового нагрева повышает его эффективность и улучшает качество получаемых продуктов. Полученные результаты согласуются с тенденцией исследований выше [151, 165], с уменьшением размера частиц увеличивается эффективность процесса термического разложения.

2.5.5. Варьирование доли влаги в навеске

Микроволны проникают в материал и напрямую взаимодействуют с молекулами, заставляя их вибрировать и генерировать тепло. Это отличается от кондуктивного нагрева, где тепло передается от внешнего источника к поверхности, а затем внутрь материала [151]. Взаимодействие микроволн с материалами зависит от их диэлектрических свойств, а вода является отличным примером материала, эффективно поглощающего микроволны [166]. Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью и коэффициентом потерь лучше поглощают микроволновую энергию. Молекулы воды являются полярными, то есть имеют положительный и отрицательный полюса. В электрическом поле микроволн эти молекулы выстраиваются в определенном направлении, но из-за быстрого изменения направления поля они быстро вращаются, сталкиваясь друг с другом и генерируя тепло [166]. Вращательное движение молекул воды приводит к трению между ними, и энергия микроволн преобразуется в тепловую энергию. Вода быстро удаляется из материала, так как микроволны действуют на ее молекулы непосредственно. После испарения воды, частицы материала нагреваются и начинают преобразовываться в полукокс.

Изучено влияние содержания влаги биомассы на интегральные характеристики выхода генераторного газа при микроволновом нагреве опилок дисперсностью частиц 2000 мкм. Биомасса предварительно пропитывалась влагой (в соответствии с описанной выше методикой) для достижения конечной влажности навески 25 %, 50 %, 75 %. Масса навески с водой составляла 15 г. При увеличении доли влаги количество сухой биомассы уменьшалось. На рисунке 2.5.5.1 приведены максимальные значения концентраций компонентов газовой смеси при варьировании влажности биомассы.

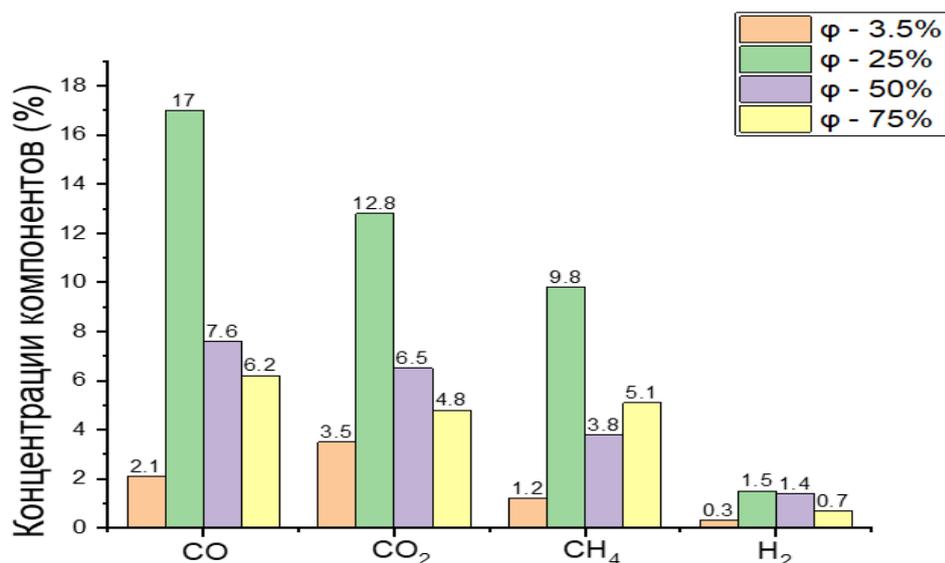


Рисунок 2.5.5.1 - максимальные значения концентраций компонентов газовой смеси при варьировании влажности биомассы.

Исходя из анализа представленных результатов (рисунок 2.5.5.1) установлено, что увеличение влажности навески (с 25 до 75 %) ведет к снижению концентраций всех компонентов газовой смеси, образующейся в процессе термического разложения опилок. Так, при влажности 25 % достигнуты максимальные концентрации CO, CO₂, CH₄ и H₂ (рисунок 2.5.5.1). При повышении влажности навески до 75 % концентрации перечисленных газов снизились на 63 %, 62 %, 47.5 %, 52 %. Доля твердого остатка при увеличении влаги возрасла более чем в 2 раза.

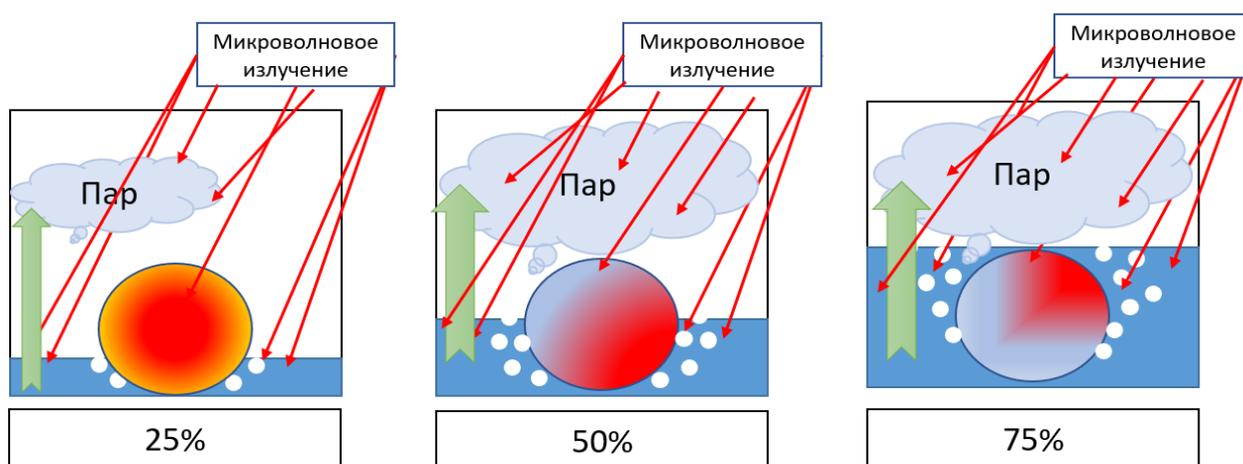


Рисунок 2.5.5.2 - распространение микроволнового излучения в камере реактора при наличии влаги.

Полученные результаты связаны с формированием паровоздушной смеси в зоне реакции, которая берет на себя часть тепловой энергии, снижая тем самым общую мощность нагрева (рисунок 2.5.5.2). При большом количестве жидкости в камере реактора образуется большое количество пара, который абсорбирует входящее СВЧ излучение, в связи с чем происходит не равномерный нагрев сырья, снижается общая мощность нагрева и увеличивается длительность процесса. При оптимальном количестве жидкости в камере реактора, вода выступает в качестве катализатора, имея большую диэлектрическую проницаемость 81 Ф/м, по сравнению с опилками 1.8 – 2.2 Ф/м (в зависимости от влажности) [68].

Вода интенсивно поглощает входящее излучение, способствуя разогреву среды вокруг биомассы и улучшая теплообмен. Также при испарении воды, в слое биомассы образуются поры, которые облегчают проникновение микроволн вглубь биомассы и ускоряя время процесса термического разложения (рисунок 2.5.5.3).

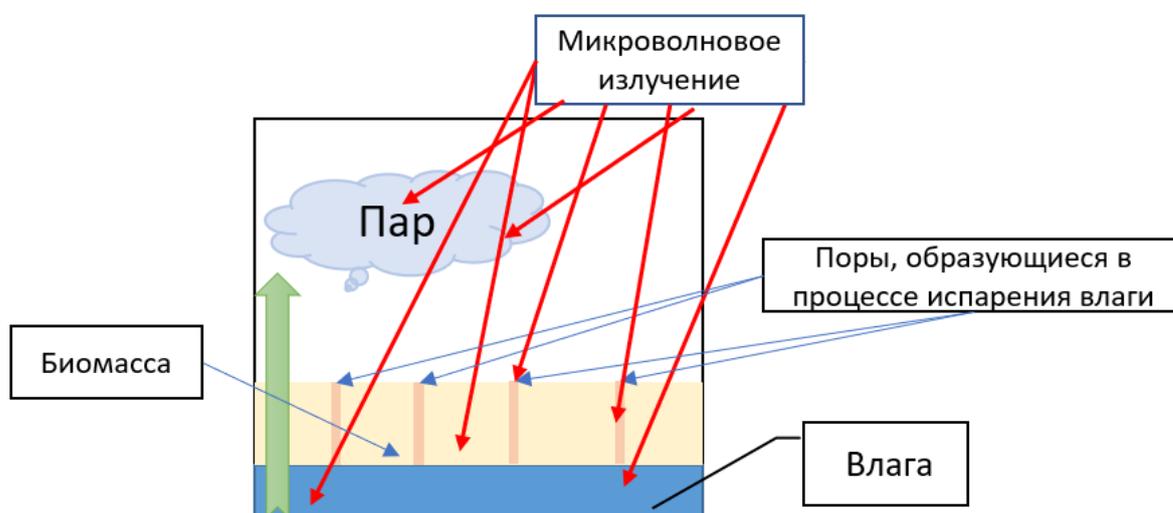


Рисунок 2.5.5.3 - образование пор в процессе испарения влаги.

Полученные в диссертационных исследованиях данные согласуются с экспериментальными результатами [167]. Доказано, что при микроволновом нагреве влага участвует в теплообмене и способствует разогреву среды вокруг реакционной поверхности, а также передаче тепловой энергии от нее непосредственно к навеске биомассы. В результате интенсифицируется

термическое разложение биомассы, выход газа увеличивается, а доля твердого остатка снижается. Однако большое количество влаги способствует замедлению реакции термического разложения, что вызвано поглощением нагревательной энергии паром и высокой теплоемкостью воды. В [168,169] обосновано, что с увеличением влажности навески значение диэлектрической проницаемости увеличивается. Это указывает на значительную роль воды в поглощении энергии. Однако влияние содержания влаги ограничивалось на уровне 60 % и выше. Это связано с ограниченным проникновением микроволн при высоком содержании влаги [168].

При проведении экспериментов установлено, что компоненты газовой смеси раньше всего начинают выделяться при нагреве биомассы влажностью 25 % (время начала выделения составляет 65 с). Для этой же навески зарегистрировано самое продолжительное время выделения газов (1235 с). Увеличение влажности биомассы до 75 % снижает длительность выделения газов.

Полученные в настоящей работе результаты находятся в соответствии с данными полученными в [170]. В частности, в настоящем исследовании при увеличении содержания влаги в биомассе с 3.5 % до 25 % произошло повышение концентраций компонентов генераторного газа, CO и CH₄ увеличились в 7 раз, CO₂ в 2 раза, H₂ в 4 раза. Согласно данным [170] при увеличении содержания влаги в биомассе с 1.5 до 45 % произошло увеличение H₂ и CO₂ на 7.5 % и 14.4 %, снижение концентраций CO и CH₄ на 8.6 % и 26.5 %. Общая тенденция в обоих случаях сохраняется.

Высокая влажность биомассы приводит к следующим эффектам: (1) меньшая эффективность переноса тепла: вода обладает высокой теплопроводностью и теплоемкостью, поэтому наличие большого количества влаги в биомассе замедляет температурный рост и понижает эффективность передачи тепла от микроволнового источника к биомассе. Это приводит к более длительному времени нагрева и более низкой эффективности процесса. (2) увеличение давления и парообразования: высокая влажность биомассы

может привести к повышению давления в реакторе и образованию большого количества водяного пара. Это может привести к изменению равновесия реакций термического разложения и образованию большого количества газов, что может повлиять на состав и свойства получаемых продуктов. (3) снижение температуры процесса: влага поглощает энергию микроволнового излучения. Поэтому при наличии влаги необходимо большее количество энергии для достижения оптимальной температуры разложения. Это может привести к необходимости увеличения времени или мощности нагрева, что повлияет на эффективность процесса.

2.6. Влияние состава парогазовой смеси в реакторе на характеристики микроволнового нагрева биомассы

При термическом разложении биомассы образуются основные компоненты генераторного газа CO , H_2 , CH_4 и CO_2 . Процесс протекает в присутствии определенной газифицирующей среды. В настоящем исследовании в качестве газифицирующей среды использовались водяной пар и CO_2 .

Газификация биомассы – это термохимический процесс, который включает в себя высокотемпературное разложение биомассы в присутствии газифицирующей среды (обычно воздух, кислород, водяной пар или углекислый газ). В результате газификации образуется генераторный газ – смесь горючих газов, таких как водород, метан, окись углерода и небольшое количество других газов. Процесс газификации очень чувствителен к различным параметрам, таким как температура, время, давление, состав газифицирующей среды и свойства биомассы. Известно об исследованиях влияния газифицирующей среды на процесс термического разложения биомассы при микроволновом нагреве. Большая часть работ посвящена исследованию влияния пара или воздуха на процесс газификации, в газификаторах или реакторах пиролиза. Пока недостаточно работ посвящено исследованию влияния среды CO_2 на процесс газификации с использованием

микроволнового излучения. В [171] проведено сравнение двух сред: водяного пара и воздуха. В качестве биомассы использовались опилки. Эксперименты выполнены на газификаторе. В результате экспериментов установлено, что эксергетическая эффективность газификации опилок с подачей воздуха снижается с 24% до 18,8%, с подачей пара изменения эксергии составляют с 28% до 17%. Это обусловлено тем, что пониженные температуры газификации биомассы с подачей воздуха смещают реакции в сторону образования метана и диоксида углерода, которые являются экзотермическими. В этом процессе выделяющееся тепло расходуется на эндотермическое образование H_2 и CO . Следовательно, производится больше водорода и окиси углерода. При паровой газификации биомассы выделяющееся тепло расходуется на испарение воды, а не на эндотермические реакции CO и H_2 . Общее производство генераторного газа снижается при паровой газификации биомассы.

В [172] изучены характеристики быстрого пиролиза биомассы в реакторе с псевдоожиженным слоем в атмосфере N_2 , CO_2 , CO , CH_4 и H_2 . В качестве навески использовались початки кукурузы с размерами частиц 1-2 мм, которые высушивались при температуре 80 °С. Обосновано, что быстрый пиролиз кукурузных початков в атмосфере CO обеспечил общий выход жидкости 49,6%. Это является самым низким по сравнению с 57,1%, 55,3%, 58,7% и 56,4%, полученными в атмосфере N_2 , CO_2 , CH_4 и атмосфере H_2 . При пиролизе в атмосфере CO_2 производилось меньше угля. Этот результат связан с реакцией полукокса и CO_2 при высокой температуре, что дополнительно подтверждено увеличением выхода CO в атмосфере CO_2 . Пиролиз в атмосфере CO_2 и CH_4 позволил получить наименьшую селективность по CO_2 и CH_4 . Эти результаты показывают, что соответствующая атмосфера подавляет реакции с образованием продуктов. Атмосфера CO и CO_2 дает более высокое относительное содержание кислот и кетонов и пониженное относительное содержание фенолов и сахаров. Эти две атмосферы

производили меньше метоксисодержащих соединений (предшественников полимеризации биомасел) и больше монофункциональных фенолов.

В [173] применялись листья овощей (45 мас.%), белый рис (35 мас.%) и мясо (20 мас.%) для моделирования пищевых отходов. В качестве реактора выбрана многомодовая микроволновая печь с частотой микроволн 2450 ГГц. CO_2 и N_2 выбраны в качестве реакционной атмосферы. Согласно результатам экспериментов, время пиролиза пищевых отходов (30 г) при различной мощности микроволн требовало около 900 с. Однако реакция между CO_2 и органическим веществом в основном происходила при температуре выше 600 °С. Когда мощность микроволн увеличилась до 1400 Вт, температура пиролиза пищевых отходов достигла 700°С за 480с (N_2) и 580с (CO_2). Скорость нагрева пищевых отходов в реакционной атмосфере CO_2 ниже, чем в атмосфере N_2 при той же мощности микроволн. По сравнению с атмосферой N_2 , микроволновый нагрев пищевых отходов в реакционной атмосфере CO_2 требовал большего количества тепла, что способствовало повышению выхода генераторного газа, увеличился с 46,73 л / кг до 67,35 л / кг в атмосфере CO_2 .

Выполненный анализ известных результатов исследований показал, что атмосфера CO_2 оказывает благоприятные условия на характеристики генераторного газа при микроволновом нагреве. Влияние паровой среды на процесс микроволнового нагрева зависит от многих параметров и оказывает как положительный, так и отрицательный эффект на характеристики генераторного газа. В [171-173] показано, что реакционная атмосфера оказывает определяющее влияние на процесс микроволнового нагрева биомассы. Но пока не опубликованы результаты экспериментов с контролируемым варьированием подачи газифицирующего агента. Проведение соответствующих экспериментов поможет в более глубоком изучении специфики и механизмов реакции биомассы с газифицирующей средой при микроволновом нагреве.

2.6.1. Газифицирующая среда с водяным паром

Изучены характеристики микроволнового нагрева в газифицирующей среде с повышенными концентрациями водяного пара. Нагрев проводился в течение 15 минут. Масса навески составляла 15 грамм. Использовались опилки с варьируемой исходной влажностью. С помощью парогенератора пар подавался в рабочую камеру микроволнового реактора через специальное отверстие. Подача происходила в импульсном режиме, после чего включался нагрев. При подаче пара объёмом 200 мл рост концентраций начинался с 4 минуты, падение концентраций происходило по истечению 20 минут. При подаче пара объёмом 400 мл рост концентраций начинался с 4 минуты, а падение с 14 минуты. При объёме подаваемого водяного пара около 600 мл рост начинался с 4 минуты, а снижение концентраций с 11 минуты. На рисунке 2.6.1.1 приведены максимальные значения концентрации компонентов газовой смеси при подаче водяного пара.

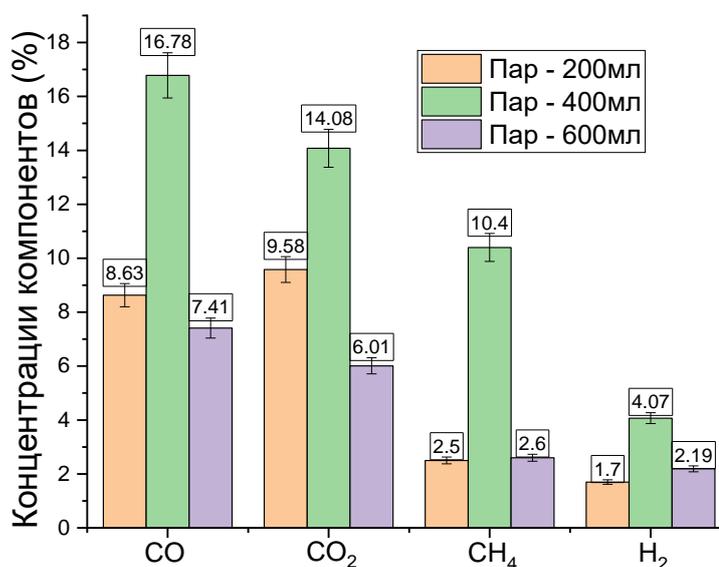


Рисунок 2.6.1.1 - максимальные значения концентрации компонентов газовой смеси при подаче водяного пара.

На рисунке 2.6.1.1 показано, что наибольшие значения концентраций компонентов генераторного газа зафиксированы при подаче 400 мл водяного пара в реактор. При увеличении объема подаваемого водяного пара с 200 мл до 400 мл концентрации H₂ увеличивались на 59%, CO на 49%, CO₂ на 32%.

При увеличении объема пара до 600 мл концентрации компонентов генераторного газа снизились до значения, соответствующих опытам с подаваемым объемом водяного пара около 200 мл. Избыточное количество пара, присутствующего в реакторе, снижало температуру и приводило к образованию газа низкого качества. При определенных параметрах подачи увеличивался выход генераторного газа, как это произошло при увеличении объема подаваемого пара с 200 мл до 400 мл. Полученные данные показали, что наибольшее время выделения компонентов генераторного газа зафиксировано при 200 мл пара в реакторе. С дальнейшим увеличением объема пара длительность выделения компонентов генераторного газа уменьшалась. Подведенная энергия расходуется на нагрев биомассы и несущего пара. Это означает, что пар поглощает тепло, которое могло бы быть использовано для разложения биомассы. Исследование показало, что в паровой атмосфере процесс разложения протекает быстрее, чем в воздухе. Это объясняется тем, что пар повышает температуру процесса и создает более благоприятные условия для реакций разложения, при оптимальном количестве пара в зоне реакции. Пар влияет на длительность выделения компонентов генераторного газа и массу оставшегося твердого остатка. Это связано с тем, что пар вступает в реакции с биомассой, что может изменять состав продуктов разложения.

Водяные пары являются эффективными поглотителями микроволн, что обеспечивает быстрый нагрев и рост температуры процесса. Коэффициент диэлектрических потерь воды выше [173], чем у биомассы. Это приводит к улучшенному поглощению микроволн и преобразованию последних в тепло. Диэлектрические свойства навески биомассы увеличиваются с повышением влажности и температуры. Несмотря на ожидаемый рост концентраций компонентов генераторного газа при увеличении подачи пара с 200 мл до 600 мл наблюдается снижение концентраций. Средние концентрации CO меньше на 12%, CO₂ на 22%, H₂ на 43%. Большое количество пара, подаваемого в камеру, снижало температуру активации реакций. Следовательно,

требовалось больше тепловой энергии для поддержания повышенной температуры [174]. При увеличении подачи пара процесс переходит к более экзотермическим реакциям, которые выделяют меньше газообразных продуктов и увеличивают количество твердого остатка. В паровой атмосфере могут происходить конкурентные реакции, которые снижают выход целевых продуктов (CO, CO₂, H₂). Следовательно, увеличение подачи пара до 600 мл превышает оптимальный уровень.

В [174] представлены результаты эксергетического анализа системы производства водорода посредством газификации биомассы в диапазоне 10–32 кг/с из опилок. Основное внимание в исследовании уделялось влиянию температуры газификации, подачи биомассы и закачки пара на выход водорода и энергоэффективность. Результаты показывают, что производительность водорода в результате паровой газификации биомассы зависит от количества пара и биомассы, вводимых в газификатор.

В [175-178] приведены результаты термодинамического анализа газификации других типов биомассы. Проведены параметрические исследования с варьированием таких параметров, как скорость подачи биомассы, температура газификации и содержание биомассы. Показано, что важными параметрами газификации биомассы являются влажность биомассы и количество среды для газификации. Согласно данным [179] большая часть подведенной тепловой энергии расходуется на нагрев воды до состояния пара, а не на термическое разложение биомассы. Это приводит к снижению КПД процесса, так как часть энергии теряется впустую. Подача избыточного количества пара снижает температуру в реакторе, что замедляет процесс газификации и снижает выход генераторного газа. Общее производство генераторного газа снижается при паровой газификации биомассы [171]. Полученные в ходе исследования данные коррелируют с данными, полученными в [171, 179]. В частности, при увеличении объема подаваемого водяного пара с 200 мл до 600 мл средние концентрации генераторного газа уменьшались.

Пар играет важную роль в процессе микроволнового нагрева, так как его присутствие способствует дополнительному стоку тепла излучения в реакционной зоне. Влияние пара на процесс микроволнового нагрева делится на несколько аспектов: (1) Усиление теплового воздействия. Вода, присутствующая в виде пара, поглощает электромагнитную энергию микроволн, что приводит к увеличению температуры реакционной смеси. Это позволяет активировать химические реакции и повысить производительность процесса термического разложения. (2) Улучшение распределения тепла. Пар служит эффективным теплоносителем, обеспечивая равномерное распределение тепла по всей реакционной зоне. Это помогает предотвратить перегрев или охлаждение определенных областей и способствует более эффективному процессу разложения.

(3) Улучшение массообмена. Пар увлажняет сырье, способствуя размягчению и неоднородности навески материала перед его разложением. Это улучшает доступность реактивных поверхностей и ускоряет процесс. (4) Улучшение гомогенизации. Пар интенсифицирует перемешивание сырья и продуктов термического разложения, что способствует равномерному нагреву материала и предотвращает образование горячих точек.

2.6.2. Газифицирующая среда с углекислым газом

В данном разделе диссертационного исследования изучено влияние газифицирующей среды CO_2 на характеристики микроволнового нагрева биомассы. Нагрев проводился фиксировано по времени – 15 минут. Масса навески составляла 15 грамм. Навеска - опилки с варьируемой влажностью. CO_2 подавался в реактор через технологическое отверстие с помощью стеклянного шприца. На рисунке 2.6.2.1 приведены максимальные концентрации компонентов газовой смеси при микроволновом нагреве биомассы в атмосфере CO_2 .

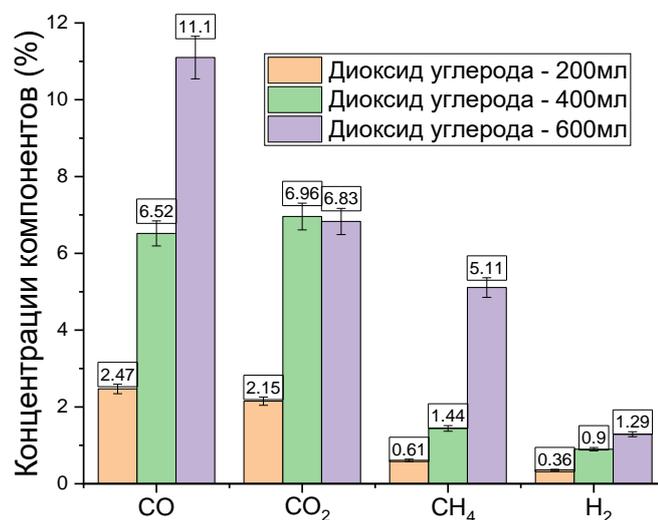


Рисунок 2.6.2.1 - максимальные значения концентраций компонентов газовой смеси при подаче в камеру реактора CO₂.

Проведенные эксперименты показали, что концентрации CO₂ максимальны при подаче 600 мл углекислого газа в камеру. Концентрации CO увеличились на 79%, CO₂ на 70%, H₂ на 77% при увеличении подачи CO₂ с 200 до 600 мл в нагревательную камеру реактора. Чем больше CO₂ поступало в камеру, тем больше твердого остатка оставалось после эксперимента.

Согласно [173] скорость нагрева в реакционной атмосфере CO₂ ниже. Для процесса взаимодействия CO₂ с биомассой требуется поглощение большего количества теплоты в её приповерхностном слое. По сравнению с атмосферой N₂, атмосфера CO₂ не только способствовала генерированию CO в результате газификации кокса, но также значительно улучшила его удельную поверхность, что дает возможность для последующего использования ресурса. Атмосфера CO₂ также способствовала интенсификации термического разложения смол, тем самым дополнительно увеличивая выход газа и препятствуя поликонденсации смолы [173]. Согласно исследованию [173] время пиролиза пищевых отходов (30 г) при различной мощности микроволн требовало примерно 900 с. Однако реакция между CO₂ и органическим веществом в основном происходила при температуре выше 600°C. Когда мощность микроволн увеличилась до 1400 Вт, температура

пиролиза пищевых отходов достигла 700°C за 480 с (N₂) и 580 с (CO₂). Скорость нагрева пищевых отходов в реакционной атмосфере CO₂ ниже, чем в атмосфере N₂ при той же мощности микроволн.

В [180] исследована конверсия углерода при изотермической газификации CO₂ полукокса. Выбраны температуры: 800 °C, 900 °C и 1000 °C. Конверсия углерода зависела от методов пиролизного нагрева и температуры газификации. Более высокая температура привела к гораздо более короткой продолжительности, необходимой для завершения процесса. Например, время, необходимое для достижения полной конверсии углерода, составляло около 103 минут при 800°C, тогда как этот период сокращен до 14 минут при 1000°C [180].

Полученные в ходе эксперимента данные коррелируют с заключениями исследований [173, 180], в которых показано, что атмосфера CO₂ способствует большему выходу газа. Путь реакции для получения генераторного газа в атмосфере CO₂ будет зависеть от метода микроволнового нагрева.

Добавление CO₂ в камеру реактора может иметь как положительные, так и отрицательные эффекты, что делает его роль неоднозначной. Это повышает эффективность процесса и увеличения выхода желаемых продуктов. CO₂ обладает более высокой теплопроводностью по сравнению с азотом, что приводит к более равномерному распределению тепла в реакторе. CO₂ может реагировать с углеродом в биомассе, образуя CO и H₂, что способствует повышению выхода желаемых продуктов. В некоторых случаях CO₂ может способствовать увеличению концентрации кислорода в камере реактора, что также способствует окислительному процессу и повышению выхода газовых продуктов. Однако, CO₂ может вступать в конкурентные реакции с углеводородами, образуя нежелательные продукты разложения, такие как CO₂ и H₂O. Конкурентные реакции могут привести к снижению выхода желаемых продуктов и увеличению количества нежелательных продуктов. В целом, положительное или отрицательное влияние CO₂ в качестве среды газификации будет зависеть от факторов, влияющих на эффективность процесса, а именно:

- *концентрация CO₂*: Слишком высокая концентрация CO₂ может привести к преобладанию конкурентных реакций, снижая эффективность процесса;
- *процентное содержание влаги*: Высокое содержание влаги в биомассе может замедлять процесс газификации и снижать эффективность CO₂.
- *соотношение CO₂ и других реагентов*: соотношение между CO₂ и другими реагентами (например, кислородом) влияет на баланс реакций и выход продуктов.
- *температура и время обработки*: температура и время обработки также играют важную роль в определении эффективности процесса газификации с присутствием CO₂.

2.7. Определение эффективной мощности и длительности микроволнового нагрева

Типичные схемы нагрева основаны на механизмах теплопроводности, конвекции и излучения для доставки энергии к обрабатываемому материалу. Тепло передается от горячей поверхности к образцу, а затем к его глубинным слоям за счет теплопроводности, создавая температурный градиент внутреннего потока. Напротив, микроволновый нагрев не требует контакта образца с какой-либо поверхностью для передачи энергии. Образец облучается микроволнами. Нагрев реализуется за счет вращения диполя и ионной проводимости полярных молекул и/или ионов образца, которые перестраиваются в быстро меняющемся электрическом поле, вызванном микроволнами [181]. Навеска нагревается объемно вследствие прямого и равномерного проникновения микроволн в глубинные слои навески, тем самым формируя градиент температуры отходящего потока [182]. Неравномерный нагрев приводит к перегреву поверхности образца и переохлаждению активной зоны [183]. Микроволновый нагрев не обладает большой гибкостью в выборе исходного сырья и не подходит для

использования с материалами, прозрачными для микроволнового излучения, поскольку эти материалы не могут поглощать электромагнитную энергию для достижения равномерного и быстрого нагрева.

На процесс пиролиза влияет совокупность факторов, связанных с условиями нагрева и сырьем. К условиям нагрева относятся темп, доминирующий тепловой поток. Факторами, связанными с сырьем, являются физико-химические свойства биомассы. Выход полученных продуктов зависит от типа биомассы и переменных параметров процесса термического разложения [184]. Температура реакции является одним из главных факторов, оказывающих влияние на распределение и свойства продукта. В [182] изучены характеристики пиролиза кофейной шелухи при двух режимах нагрева. Показано, что повышение температуры увеличивает выход и снижает теплоту сгорания биогаза. Воздействие температуры на биогаз было более сильным при микроволновом нагреве, чем при традиционных схемах пиролиза. Выход биоугля снижался с повышением температуры, особенно при микроволновом нагреве, поскольку разложению кофейной шелухи на летучие вещества способствовали высокая температура и интенсивный подвод энергии, тормозившие процесс карбонизации [185]. При микроволновом нагреве выход жидкости сначала увеличивался, а затем снижался, а при электрическом нагреве непрерывно снижался с повышением температуры. При микроволновом нагреве на распределение продукта также влияет микроволновая мощность. Чем выше мощность, тем быстрее повышается температура образца. В [186] микроволновому нагреву подвергались отработанные автомобильные шины при различных мощностях микроволн, а температуру реакции в эксперименте устанавливалась около 500°C с временем выдержки 20 минут. Высокая микроволновая мощность достигала 500°C за короткое время, что приводило к более длительному времени реакции для образцов при заданной температуре, чем при пониженной микроволновой мощности. Выход генераторного газа увеличивался с ростом мощности микроволн. Выход бионефти также

увеличивался, и достигал максимума при 560 Вт с максимальной долей около 46 мас. %, а затем снижался. Выход биоугля имел тенденцию к снижению с ростом мощности микроволн. Снижение выхода бионефти после начального подъема связано с вторичными реакциями крекинга на высоком уровне энергии.

В диссертационной работе определено влияние мощности микроволнового нагрева биомассы на интегральные характеристики выхода генераторного газа. Нагрев осуществлялся до снижения показателей концентраций генераторного газа при мощности 840 Вт, 1760 Вт, 2200 Вт, после чего магнетрон выключался. Далее выделение компонентов генераторного газа продолжалось без подвода тепловой энергии от внешнего источника. Использованы опилки с дисперсностью частиц 2000 мкм, предварительно пропитанные влагой в соответствии с описанной выше методикой. Масса навески составляла 30 гр (19гр. опилки, 11гр. вода). В таблице 2.7.1 приведены максимальные значения концентраций компонентов газовой смеси.

Таблица 2.7.1. Максимальные значения концентраций генераторного газа при варьировании мощности магнетрона.

Мощность, Вт	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
840	7.02	7.51	0.3	3.52
1760	8.91	8.95	1.8	4.70
2200	16.87	32.02	2.51	10.56

Как видно из полученных результатов (таблица 2.7.1), концентрации генераторного газа увеличивались с ростом мощности. Максимальные значения зафиксированы при мощности микроволн 2200 Вт, минимальные при 840 Вт. При увеличении мощности СВЧ с 840 Вт до 2200 Вт выход CO увеличился в 4 раза, H₂ в 8 раз, CH₄ в 3 раза, CO₂ в 2 раза. Следовательно,

газообразные продукты с повышенной теплотой сгорания могут быть получены при более высоких значениях микроволновой мощности. Микроволновый нагрев способствует глубокому преобразованию макромолекул, так, что образуется высокий процент легких молекулярных газов, таких как CH_4 и H_2 .

Выполнено сравнение численных и экспериментальных исследований, представленных в [186-191]. В [191] с помощью построенных моделей рассчитывались выходы газа, смолы и полукокса при вторичных реакциях компонентов термического разложения в следствии увеличения температуры и скорости нагрева. При достижении $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ выход газа увеличивался с температурой и оставался почти постоянным при температуре выше 700°C . Выход смолы увеличивался при $T < 350^\circ\text{C}$, а затем происходило снижение. Наиболее возможная причина заключается в том, что расщепление смолы одной из реакций вторичного обугливания происходит при температуре около 400°C . Полученные данные согласуются с экспериментальными наблюдениями [186-191], в которых показано, что повышенная мощность СВЧ способствует эффективности термического разложения. На рисунке 2.7.1 выделена тенденция с увеличением показателей генераторного газа при увеличении мощности. Разброс между показателями генераторного газа объясняется временем реакции. Для 2200 Вт время реакции составляло всего 1854 с, тогда как для 840 Вт 3128 с. Чем меньше время реакции, тем больше показатели, так как при расчете показателей концентрации, общее количество полученного генераторного газа делилось на время его выделения.

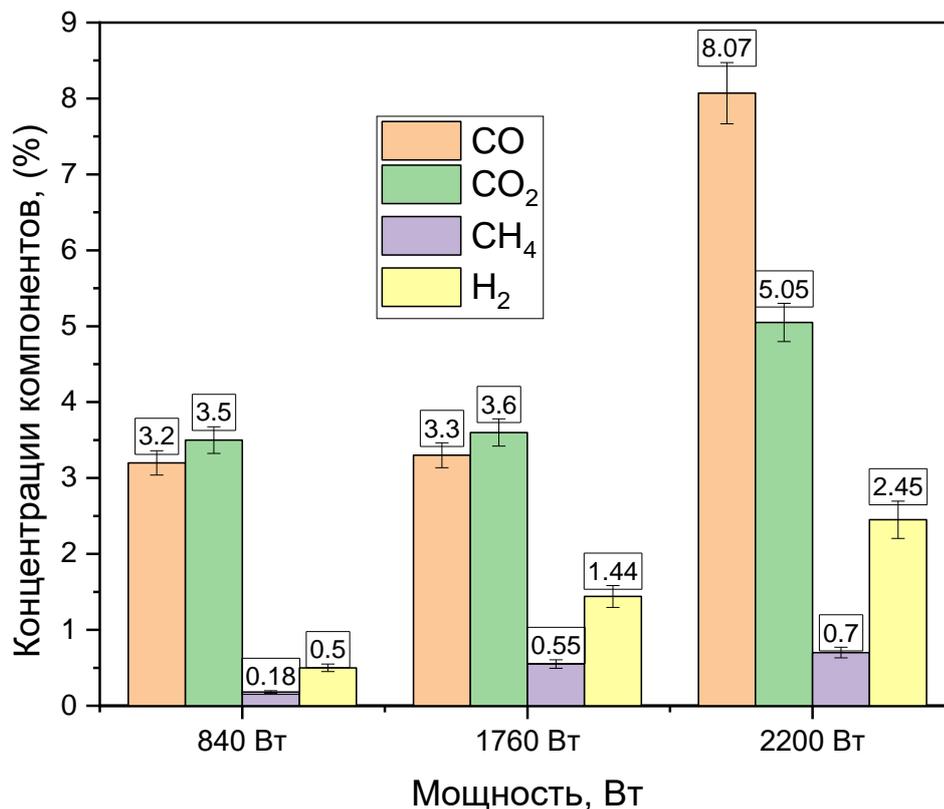


Рисунок 2.7.1 - максимальные концентрации компонентов генераторного газа при варьировании мощности микроволнового излучения.

При термическом разложении, биомасса подвергается первичным и вторичным реакциям. Первичные реакции включают разложение целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, присутствующих в биомассе. Это приводит к образованию первичных и промежуточных продуктов, таких как летучие органические соединения и твердый уголь. Промежуточные продукты подвергаются вторичному крекингу, включающему дегидратацию, обугливание, разложение и превращение в более простые соединения.

На рисунке 2.7.2 представлены значения времени выделения компонентов генераторного газа при варьируемой мощности СВЧ. Наименьшее суммарное время выделения зафиксировано для 2200 Вт – 1892 с, наибольшее для 840 Вт – 3948 с. С ростом мощности уменьшалось и время до выделения генераторного газа. При более высокой мощности биомасса нагревается быстрее и получает необходимую энергию для начала процесса разложения за более короткое время. При мощности 840 Вт выделение

компонентов генераторного газа начиналось спустя 820 с после включения магнетрона, а для 2200 Вт – через 38 с. Разница во времени выделения компонентов генераторного газа при различных мощностях демонстрирует прямую зависимость скорости нагрева от мощности микроволнового излучения. Полученные результаты согласуются с [192] Где в качестве биомассы выступали отходы лиственницы. Используемые плотности микроволновой мощности составляли 10, 20, 30, 40 и 50 Вт/г. Скорость нагревания биомассы увеличивалась с увеличением плотности СВЧ воздействия. Результаты показывают, что переменный контроль плотности СВЧ в зависимости от температуры процесса термического разложения биологического материала обеспечивает благоприятную скорость нагрева и тепловую однородность. Скорость нагрева была максимальной при 50 Вт/г между 500 °С и 700 °С. После 700 °С влияние удельной мощности на скорость нагрева ослабевает.

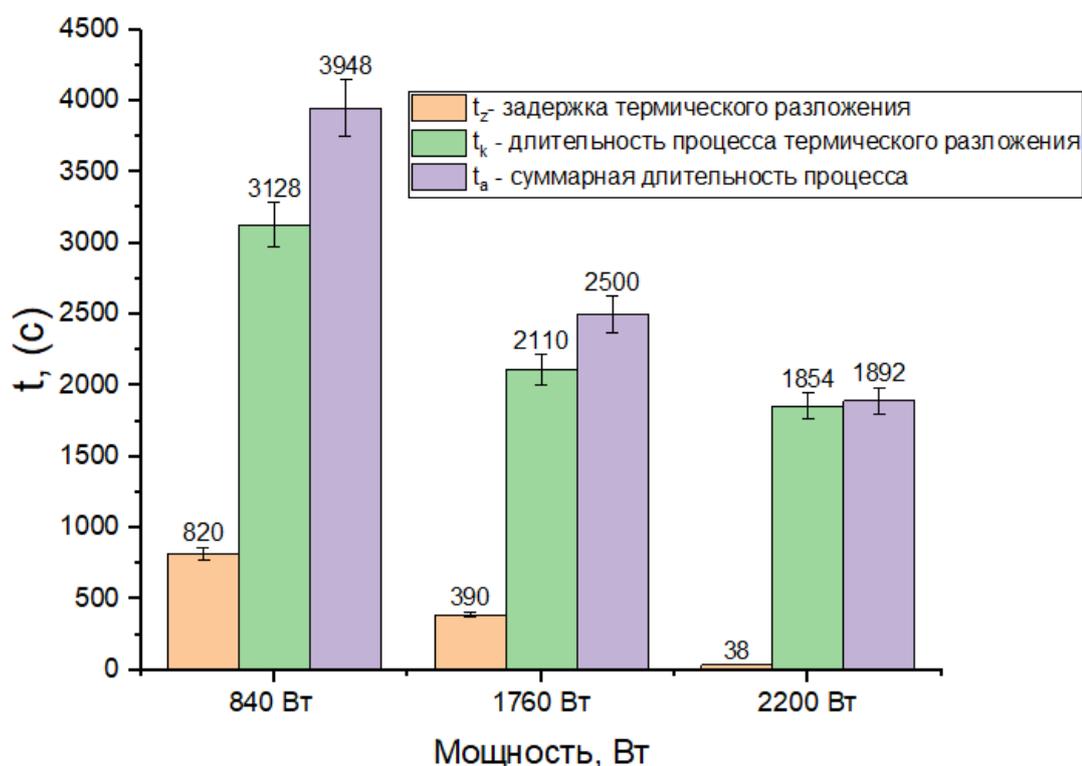


Рисунок 2.7.2 - время выхода компонентов генераторного газа.

На рисунке 2.7.3 показано, что с увеличением мощности уменьшались массы твердого и жидкого остатков. Наибольшие массы твердого (6.4 гр.) и жидкого (5.5 гр.) остатков зарегистрированы при 840 Вт. Наименьшие массы твердого (1.2 гр.) и жидкого (2.05 гр.) остатков получены при мощности 2200 Вт. Снижение выхода жидкости обусловлено вторичными реакциями крекинга при высоком уровне энергии. Выход биоугля снижался с повышением мощности, поскольку разложению биомассы на летучие вещества способствовала высокая температура. Интенсивный подвод энергии сдерживал процесс карбонизации. При повышенных температурах происходят вторичные реакции разложения и синергии компонентов процесса, что способствует снижению твердого и жидкого остатка. Так, в [193] при торрефикации початков кукурузы показано, что выход торрефицированных початков кукурузы снижался с 95,1% до 45,80% при повышении температуры торрефикации с 220 °С до 300 °С. Потеря веса початков кукурузы связана с дегазацией гемицеллюлозы и лигнина в их структуре во время торрефикации. Реакции расщепления боковой цепи гемицеллюлозы и лигнина, такие как деацетилирование и деметоксилирование, происходят с началом процесса пиролиза. При повышении температуры торрефикации начинается деполимеризация гемицеллюлозы и лигнина.

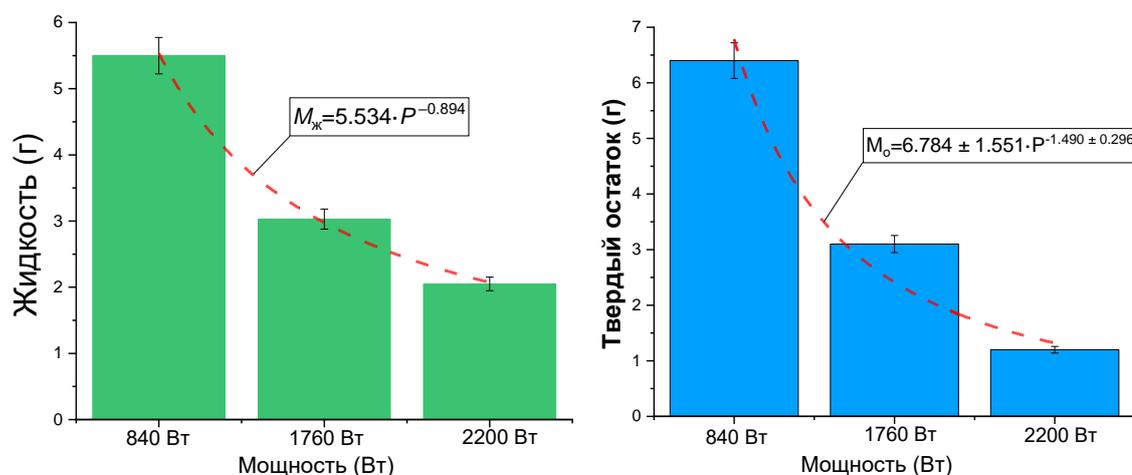


Рисунок 2.7.3 - твердый остаток и жидкость при варьировании мощности микроволнового излучения.

Температура также влияет на скорость термического разложения биомассы. Более высокая температура ускоряет процесс и приводит к более полному разложению. При низкой температуре ($<300\text{ }^{\circ}\text{C}$), разложение происходит преимущественно на гетероатомах (кислород, азот, сера), что приводит к образованию тяжелых смол [106]. При высокой температуре ($>550\text{ }^{\circ}\text{C}$) происходит фрагментация структуры биомассы с образованием большого количества различных соединений. При этой температуре происходит как первичное разложение (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин), так и вторичное разложение промежуточных продуктов, что влияет на состав получаемых продуктов. Целлюлоза и гемицеллюлоза легко разлагаются и образуют большее количество летучих веществ, таких как метанол, уксусная кислота, ацетон и другие органические соединения. Лигнин более устойчив к разложению и требует более высокой температуры ($550\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$). Даже при более высоких температурах ($800\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$) лигнин не полностью разлагается, и часть его остается в составе твердого остатка (полукокса) [106]. Полученные экспериментальные данные согласуются с описанными выше исследованиями [185-190]. С увеличением мощности нагрева растет и температура процесса. Соответственно, увеличивается и выход летучих газов, так как биомасса под действием большей температуры поддается большей конверсии, о чем говорит твердый остаток. Более высокая мощность нагрева позволяет быстрее нагреть и разложить биомассу. Это ускоряет процесс термического разложения, что особенно полезно при обработке больших объемов. Большая мощность нагрева способствует более равномерному распределению тепла внутри системы. Это помогает предотвратить возможные зоны перегрева или охлаждения и обеспечивает более эффективные параметры процесса.

Известны технологии, которые могут использовать биомассу лигноцеллюлозы или отходы биомассы в качестве сырья для производства различных видов энергетического топлива. Среди них технология микроволнового нагрева имеет преимущества быстрого и равномерного нагрева и довольно низких тепловых потерь, чем традиционные методы

электрического нагрева, поскольку нагрев осуществляется изнутри наружу, что способствует увеличению рекуперации ресурсов и концентрации энергии [194]. Во время термического разложения биомассы на характер продуктов влияет множество факторов, например, время нагрева, процентное содержание влаги в сырье, температура, давление, размеры частиц сырья и скорость нагрева биомассы. Оптимизация условий реакции повышает выход продуктов, таких как пиролизное масло, газ или уголь [195, 196].

На данный момент известны результаты исследований, направленных на изучение влияния режима и времени нагрева на процесс термического разложения биомассы при микроволновом нагреве. В [197] проведена оценка переменных влияющих на процесс микроволнового нагрева, среди которых время воздействия является одним из главных факторов. Образец биомассы представлял жмых сахарного тростника, высушенный при 80 °С в течение 12 часов. Нагрев осуществлялся в бытовой микроволновой печи с номинальной выходной мощностью 180–900 Вт и частотой 2450 ГГц. В экспериментах обнаружено, что масса сырья является определяющим фактором, за которым следуют время нагрева, размер исходного сырья и мощность микроволн. Из 100 симуляций с использованием программного обеспечения «Design Expert» и проведенных уточняющих экспериментов удалось получить наиболее оптимальную комбинацию параметров: 10 г биомассы, размеры частиц 0,015 см, влажность 8%, воздействие мощностью микроволн 720 Вт в течение 20 мин. Условия эксперимента воспроизведены в лаборатории. Получен выход биоугля 37,7% с отклонением 2,2 % по сравнению с 40,7%, предсказанных моделью.

В типичной схеме реакторов периодического действия при пиролизе время нагрева влияет на выход биомасла. В течение короткого периода нагрева процесс пиролиза может не завершиться, что приведет к снижению выхода бионефти [198]. По результатам исследований [199-202] сформулированы заключения о том, что при увеличении времени нагрева наблюдается незначительное увеличение выхода бионефти, т.е. имеются

асимптотические значения ключевых параметров, которые достигаются по выходу бионефти.

В [203] уголь подвергался микроволновому нагреву в атмосфере CH_4 . Навеска массой 50 гр помещалась в емкость из кварцевого стекла, а затем в микроволновую печь. Эксперименты проводились с разным временем термической конверсии (10, 20, 30 и 40 минут) при мощности микроволн 800 Вт. Скорости повышения температуры были почти одинаковыми при разном времени нагрева, но конечные температуры, различались. При увеличении времени облучения с 10 до 40 минут конечная температура увеличивалась с 700°C до 900°C . Когда время облучения увеличено с 10 до 40 мин, выход кокса уменьшился с 76,16% до 62,80%. Выход смолы и пиролизной воды увеличились с 11,14% и 5,06% до 16,09% и 7,31%. Скорость потери массы навески угля увеличивалась при росте времени облучения, особенно на стадии 20–30 мин. Этот результат предполагает, что образовавшиеся свободные радикалы объединяются с биогазом. В результате анализа полученных данных выделены наиболее благоприятные условия микроволнового нагрева низкосортного угля в атмосфере CH_4 , а именно: мощность микроволн 800 Вт, время облучения 40 минут, размер частиц угля 5–10 мм и поток CH_4 0,4 л/мин, что дает 60,16% выхода кокса, 13,74% выхода каменноугольной смолы и 6,25% пиролитической воды.

В [204] установлено влияние температуры, времени нагрева и размера частиц на процесс микроволнового нагрева. В качестве образца биомассы использовано просо, которое измельчали до размера частиц 0,5 мм, 1 мм, 2 мм, 3 мм и 4 мм. Затем навески высушивали при температуре 80°C в течение 24 часов. В качестве реактора применялась микроволновая печь периодического действия с мощностью микроволн 1000 Вт. В результате проведенных экспериментов установлено, что наиболее влияющими на образование летучих веществ являются такие факторы как температура и время нагрева биомассы. Время нагрева варьировалась в диапазоне от 4 до 22 мин. Максимальный выход продуктов пиролиза зарегистрирован при температуре

реакции 650°C, времени пребывания 18 минут и размере частиц 3 мм. При этих параметрах получено 36,3% биомасла, 76,1 % биогаза, и 23,9 биоугля.

Исследования [194-204] показали, что для каждого типа биомассы существуют некоторые оптимальные параметры микроволнового нагрева. Так, исходя из результатов исследования [197] для жмыха сахарного тростника оптимальное время нагрева составляет 20 минут при мощности 720 Вт, а для угля 40 минут, при мощности микроволн 800 Вт [203]. Также, большое влияние оказывает диэлектрическая проницаемость материала, то есть способность материала поглощать микроволны. Диэлектрическую проницаемость образца увеличивают с помощью применения катализаторов, которые выступают в роли поглотителя микроволн. В приведенных выше исследованиях [192-204] установлено, что время нагрева оказывает прямое влияние на характеристики генераторного газа при микроволновом нагреве. Однако, в исследованиях отсутствуют эксперименты с разными режимами нагрева, которые помогут в более глубоком изучении механизмов реакции при микроволновом пиролизе.

Изучено влияние времени нагрева биомассы на интегральные характеристики выхода генераторного газа. Нагрев происходил фиксировано по времени 3, 5, 10 мин, при мощности 800 Вт, после чего магнетрон выключался, далее выделение компонентов генераторного газа происходило без подвода тепловой энергии от внешнего источника. Использовались опилки дисперсностью частиц 2000 мкм. Масса навески составляла 15 гр. На рисунке 2.7.4 приведены максимальные значения концентраций компонентов газовой смеси.

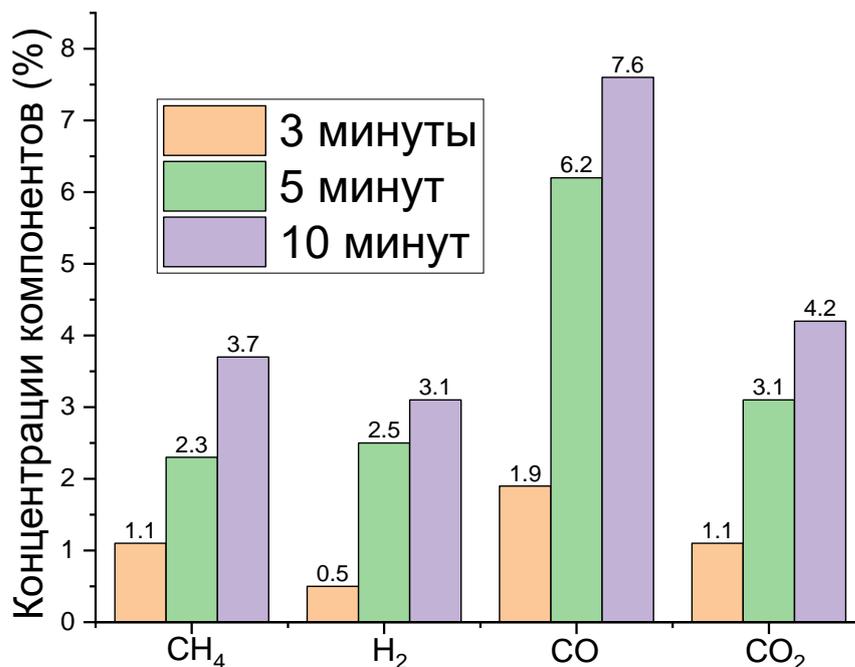


Рисунок 2.7.4 - максимальные значения концентрации компонентов газовой смеси при варьировании времени нагрева

Полученные данные (рисунок 2.7.4) показывают, что при нагреве в течение 10 минут концентрации CO больше на 12%, CO₂ выше на 5%, H₂ больше на 10% по сравнению с нагревом в течение 3 минут. Наименьшие показатели зафиксированы при нагреве в течение 3 минут. Длительное время нагрева оказалось более оптимальным по отношению с коротким нагревом. С увеличением времени нагрева возрастает и температура процесса, что способствует более глубокой конверсии биомассы, так как даже при очень высокой температуре лигнин не дает конверсии биомассы выше 60% [196]. Соответственно, при больших температурах концентрации газов выше. С увеличением времени нагрева возрастает длительность выделения компонентов генераторного газа. Это обусловлено тем, что при большей выдержке навески под действием теплового воздействия конверсия биомассы интенсифицировалась. При меньшей выдержке навеска не успевала прореагировать полностью. Об этом свидетельствовали наибольший оставшийся твердый каркас и отсутствие жидкости (рисунок 2.7.5). При времени нагрева 3 минуты твердый остаток – 1.84 гр, жидкость 0 гр; при 5 минутах нагрева твердый остаток – 0.54 гр, жидкость – 5.5 гр; при 10 минутах

твердый остаток составил 0.12 гр, жидкость 1.95 гр. Наибольший твердый остаток зафиксирован при 3 минутах нагрева, наименьший при 10 минутах.

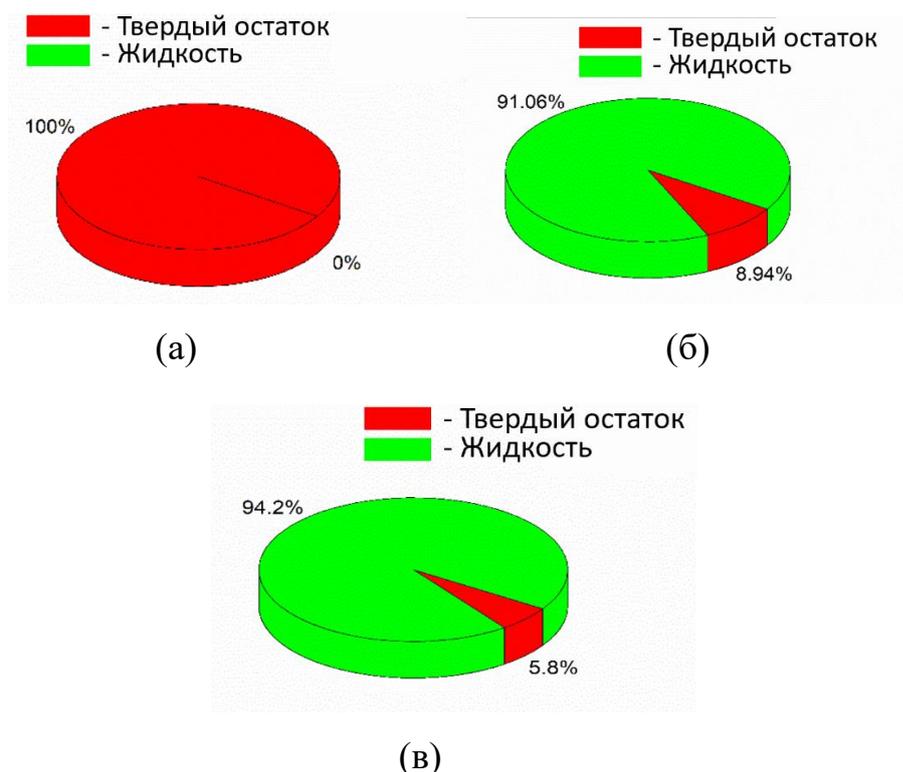


Рисунок 2.7.5 - распределение твердого и жидкого остатка, полученных в результате микроволнового нагрева с варьируемым временем воздействия:

(а) – 3 мин; (б) – 5 мин; (в) – 10 мин.

При нагреве в течение 5 минут концентрации определенных компонентов генераторного газа начинали уменьшаться немного позже, чем в случае 10 минут. При отключении нагрева по истечении 5 минут воздействия СВЧ волн накопленной энергии в глубинных слоях разогретого материала было достаточно для выделения компонентов генераторного газа.

Биомасса состоит из лигнина, гемицеллюлозы, целлюлозы и небольшой фракции неорганических веществ. Относительные массовые отношения как органических, так и неорганических соединений варьируются в зависимости от типа биомассы. Состав продуктов пиролиза существенно зависит от вариаций состава биомассы. Согласно результатам исследования [205], в котором изучались характеристики пиролиза гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина с учетом варьирования температуры, максимальная потеря массы

наблюдалась для целлюлозы (94.5%) и гемицеллюлозы (80%) при 400 °С и 268 °С. В то время, как только 54.3% лигнина разложилось при 900°С. В [206] отмечены подобные эффекты для пиролиза целлюлозы, лигнина, коры, рисовой шелухи и стеблей кукурузы. С увеличением времени нагрева возрастала и температура процесса. Согласно приведенным выше сведениям, для целлюлозы и гемицеллюлозы не требуются высокая температура и более длительное время нагрева.

В рамках диссертационной работы дополнительно проведены эксперименты с двумя методиками нагрева биомассы: импульсный нагрев (до появления концентраций CO₂, после чего нагрев отключался); непрерывный нагрев (до снижения показателей). В случае с импульсным нагревом магнетрон отключили на 3 минуте эксперимента, при непрерывном нагреве на 6 минуте. Масса навески - 15 грамм. Использовались опилки. На рисунке 2.7.6 приведены значения концентраций компонентов газовой смеси.

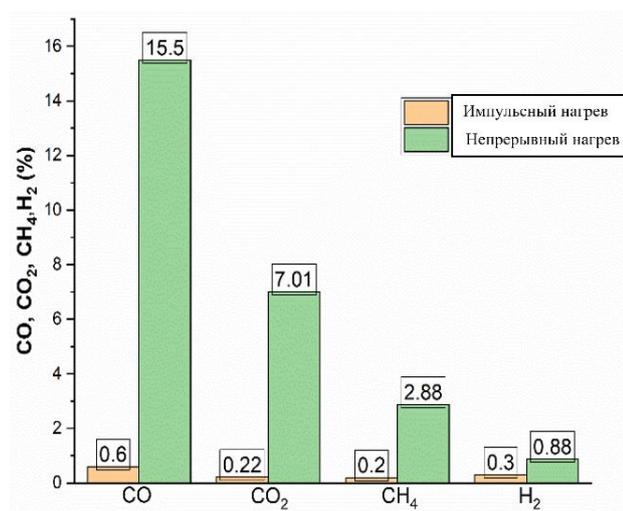


Рисунок 2.7.6 - максимальные значения концентраций компонентов газовой смеси при разных режимах нагрева.

Установлено, что импульсный микроволновый нагрев в течение ограниченного интервала времени оказался менее эффективным по сравнению с непрерывным длительным нагревом. Полученные в настоящем исследовании данные коррелируют с данными и заключениями [203].

В случае с разными режимами нагрева удалось подтвердить полученные выше заключения. Количество твердого остатка после эксперимента при импульсном нагреве, больше почти в два раза. При увеличении времени нагрева твердый остаток уменьшается. В соответствии с условиями проведения эксперимента и составом использованной биомассы целесообразно оптимизировать методику нагрева. Эффективность процесса повысится (минимизируется эмиссия CO_2 , увеличивает выход горючих газов или жидкости). Проведенные с методиками нагрева эксперименты показали, что при непрерывном нагреве концентрации CO выше на 97%, CO_2 на 98%, H_2 больше на 66%. Импульсный нагрев, до начала выделения CO_2 оказался не эффективным. Это связано с недостаточным временем воздействия тепловой энергии.

2.8. Рекомендации по использованию результатов исследований

Полученные результаты экспериментальных и теоретических исследований представляют интерес для нескольких основных направлений:

1. Развитие техники и технологий. Полученные зависимости времени задержки процесса, выхода генераторного газа и побочных продуктов от исследованных параметров (мощности микроволнового излучения, времени нагрева, структуры слоя, типа биомассы) обосновывают необходимые условия для инициирования устойчивого термического разложения биомассы в микроволновых установках и специальной технике. С применением представленных рисунков и таблиц возможно прогнозирование значений времени задержки и выхода продуктов микроволнового нагрева биомассы, т.е. инерционности прогрева навески биомассы при их вводе в микроволновые реакторы с различной геометрией и размерами. Применение результатов экспериментальных и теоретических исследований позволяет обосновать правомерность выбора технологических условий микроволнового пиролиза перспективного композиционного сырья с разным составом. Это крайне важно сделать до тестирования установок с целью оптимизации расходов на этапе

пусконаладочных работ. Полученные результаты исследований используются членами научного коллектива Лаборатории теплопереноса Национального исследовательского Томского политехнического университета, созданного с помощью финансирования Российского фонда фундаментальных исследований, Национального совета Бразилии по научно – техническому развитию и Министерства науки и технологий Индии в соответствии с исследовательским проектом № 19-53-80019. (2019 – 2022 гг.).

2. Образовательный процесс в вузах. Результаты исследований используются в образовательном процессе в Национальном исследовательском Томском политехническом университете при подготовке бакалавров и магистрантов по направлению теплоэнергетика и теплотехника, а также аспирантов в области химической физики, горения и взрыва, физики экстремальных состояний вещества, теплофизики, промышленной теплоэнергетики.

3. Подготовка кадров высшей квалификации в вузах и научно-исследовательских институтах. В связи с активным развитием технологии микроволновых установок композиционной биомассы для вновь подготавливаемых диссертационных работ необходимы сведения о свойствах навески, так и характеристиках протекающих процессов при их нагреве, фазовых превращениях и химическом реагировании. В настоящей диссертационной работе представлена обширная база значений совокупности основных параметров, полученных в рамках настоящего диссертационного исследований и из известных работ коллег по мировому научному сообществу.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОВОЛНОВОГО НАГРЕВА КОМПОЗИЦИОННОЙ БИОМАССЫ

3.1 Физическая модель

При формулировании постановки задачи считалось, что на навеску биомассы, помещенной в глиняный тигель, воздействует электромагнитное излучение с заданной мощностью. За счет диэлектрического нагрева навеска прогревалась. При достижении условий инициирования термического разложения биомассы интенсифицировались процессы с последующим выделением генераторного газа. В камере микроволнового реактора формировалась парогазовая смесь, содержащая горючие (CO , H_2 , CH_4) и негорючие (SO_4 , NO , CO_2) компоненты. Временной интервал с момента запуска магнетрона до инициирования условий термического разложения, а именно достижения температуры начала разложения биомассы 543,15 К [207] представлял время задержки термического разложения $\tau_{\text{п}}$. При моделировании в качестве источника нагрева принято электромагнитное излучение с варьируемой мощностью. Основные входные параметры при выполнении численного моделирования процесса приведены в таблице 3.1.1. Значения соответствующих констант выбирались исходя из корреляции с экспериментальными данными. На практике значения исходных параметров для процессов микроволнового нагрева меняются в широких диапазонах. На рисунке 3.1.1 представлена схема области решения задачи тепломассопереноса с учетом фазовых превращений и химических реакций для модели термического разложения и газификации в микроволновом реакторе.

Таблица 3.1.1 - основные свойства парогазовой смеси и биомассы.

Параметр	Парогазовая смесь (1)	Биомасса (2)
Динамическая вязкость μ , Па·с	$18.132 \cdot 10^{-6}$	-
Теплопроводность k , Вт/(м·К)	0.026	0.4
Удельная теплоемкость C , Дж/(кг·К)	1005	2700
Плотность ρ , кг/м ³	1.2	ρ^*
Пористость ε	-	ε^*

*Параметры вычислялись с применением эмпирических выражений.

При изменении темпа нагрева величины ρ (плотность) и ε (пористость) являются непостоянными. При моделировании использовались выражения:

$$\rho = 200 * \varepsilon; \quad (3.1)$$

$$\varepsilon = 0.8537 * T_h^{-0.211}, \quad (3.2)$$

где T_h – темп нагрева, который рассчитывался с помощью аппроксимации, исходя из мощности микроволнового излучения:

$$T_h = 0.000804 * (\text{Power micro}) - 0.075652 \text{ [K/s] при мощности } \leq 1760 \text{ Вт}; \quad (3.3)$$

$$T_h = 0.028091 * (\text{Power micro}) - 48.10000 \text{ [K/s] при мощности } > 1760 \text{ Вт}. \quad (3.4)$$

Одной из основных задач при моделировании термического разложения композиционной биомассы являлось варьирование параметров процессов в диапазонах, существенно шире экспериментальных для соответствия группе энергетических приложений. В таблице 3.1.2 приведены основные размеры реактора, тигля и высоты слоя биомассы.

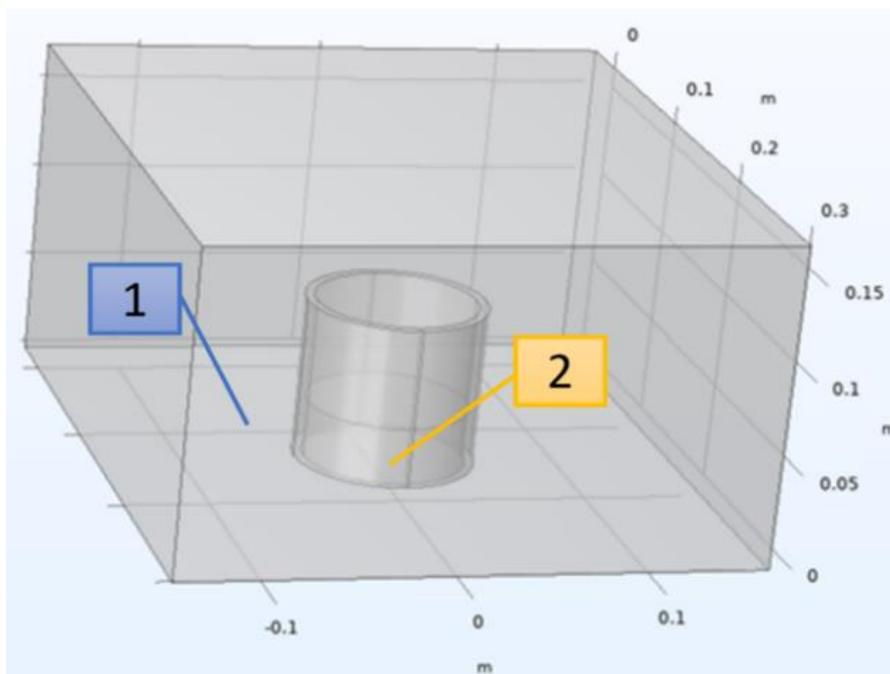


Рисунок 3.1.1 - схема области решения задачи тепломассопереноса с учетом фазовых превращений и химических реакций для модели термического разложения, и газификации в микроволновом реакторе: 1 – зона смешения компонентов генераторного газа (камера реактора); 2 – навеска биомассы.

Таблица 3.1.2. Основные размеры использованные при построении модели.

Ширина реактора, мм	Глубина реактора, мм	Высота реактора, мм	Высота тигля, мм	Радиус тигля, мм	Радиус зоны расположения навески биомассы, мм	Толщина навеска биомассы, мм
330	305	171	85	80	80	30

3.2. Математическая модель

Композиционная биомасса представляет достаточно сложную по структуре многокомпонентную систему, при нагреве которой протекает совокупность процессов, фазовых превращений и химического реагирования. Ниже приведены основные уравнения, описывающие процессы и превращения с учетом типичных стадий конверсии биомассы в случае модели термического разложения и газификации в микроволновом реакторе.

Учитывались: формирование потока водяного пара с воздухом, пиролиз взвешенной биомассы, смешение компонентов генераторного газа, время задержки процесса термического разложения. За счет варьирования граничных и начальных условий исследовано влияние схемы нагрева на характеристики термического разложения и газификации в микроволновом реакторе.

1 зона (смешение компонентов генераторного газа):

Уравнение энергии для парогазовой смеси:

$$\rho_g C_g \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g C_g u \cdot \nabla T + \nabla \cdot q = q_0, q = -k_g \nabla T, \quad (3.5)$$

где ρ_g – плотность газа, кг/м³; C_g – теплоемкость газа, Дж/(кг·К); k_g – теплопроводность газа, Дж/(кг·К); u – вектор скорости, м/с; T – температура, К; t – время, с; q_0 – тепловой поток за счет химических реакций, Вт/м².

Уравнение диффузии компонентов парогазовой смеси:

$$\rho_g \frac{\partial W_i}{\partial t} + \nabla \cdot j_i + \rho_g (u \cdot \nabla) W_i = R_i, \quad (3.6)$$

где $i=1..7$ – номер компонента в парогазовой смеси ($i=1$ для N₂, $i=2$ для H₂, $i=3$ для CO, $i=4$ для CO₂, $i=5$ для H₂O, $i=6$ для C_xH_y, $i=7$ для O₂),

$$j_i = - \left(\rho_g D_i^m \nabla W_i + \rho_g W_i D_i^m \frac{\nabla M_n}{M_n} - j_{c,i} + D_i^T \frac{\nabla T}{T} \right), \quad (3.7)$$

$$D_i^m = \frac{1-W_i}{\sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{ik}}}, \quad (3.8)$$

$$M_n = \left(\sum_i \frac{W_i}{M_i} \right)^{-1}, \quad (3.9)$$

$$j_{c,j} = \rho_g W_i \sum_k \frac{M_i}{M_n} D_k^m \nabla x_k, \quad (3.10)$$

ρ_g – плотность газа, кг/м³; W_i – массовая доля i -го компонента в парогазовой смеси; t – время, с; u – вектор среднемассовой скорости, м/с; R_i – скорость

химической реакции i -го компонента; D_i – коэффициент диффузии i -го компонента; D_i^T – коэффициент термодиффузии, кг/(м·с); M_n – молярная масса n -го компонента в парогазовой смеси, кг/моль; T – температура, К.

Уравнение движения парогазовой смеси:

$$\rho_g \frac{\partial u}{\partial t} + \rho_g (u \cdot \nabla) u = \nabla \cdot [-pI + K], \quad (3.11)$$

где ρ_g – плотность газа, кг/м³; u – вектор скорости, м/с; t – время, с; p – давление, Па.

Уравнение неразрывности:

$$\rho_g \nabla \cdot u = 0, \quad (3.12)$$

где ρ_g – плотность газа, кг/м³; u – вектор среднemasсовой скорости, м/с.

2 зона (формирование компонентов генераторного газа):

Уравнение энергии для биомассы:

$$\left(\rho_f C_f\right)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_f C_f u \cdot \nabla T + \nabla \cdot q = q_0, q = -k_{eff,f} \nabla T, \quad (3.13)$$

где ρ_f – плотность, кг/м³; C_f – теплоемкость, Дж/(кг·К); k_f – теплопроводность, Дж/(кг·К); u – вектор скорости, м/с; T – температура, К; t – время, с; q_0 – дополнительный тепловой поток, Вт/м².

Эффективные значения свойств биомассы:

$$\left(\rho_f C_f\right)_{eff} = \theta_s \rho_s C_{p,s} + \varepsilon_p \rho_f C_{p,f}, \quad (3.14)$$

$$k_{eff,f} = \theta_s k_s + \varepsilon_p k_f + k_{disp}, \quad (3.15)$$

где ε_p – пористость биомассы.

Дополнительный тепловой поток:

$$q_0 = -Q_{H_2O} W_{H_2O} \rho_f \varphi_{H_2O}, \quad (3.16)$$

где Q_{H_2O} – теплота парообразования, Дж/кг; W_{H_2O} – скорость удаления влаги из биомассы, 1/с; ρ_f – плотность биомассы, кг/м³; φ_{H_2O} – массовая доля воды в биомассе.

Химические реакции в микроволновом реакторе:



Микроволновый нагрев:

$$\nabla \times \mu_r^{-1} (\nabla \times E) - k_0^2 \left(\varepsilon_r - \frac{j\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) E = 0, \quad (3.17)$$

$$Q_e = Q_m + Q_{ml}, \quad (3.18)$$

$$Q_m = \frac{1}{2} \operatorname{Re}(J \cdot E), \quad (3.19)$$

$$Q_{ml} = \frac{1}{2} \operatorname{Re}(i\omega B \cdot H), \quad (3.20)$$

3.3. Методы решения

Для решения приведенной системы нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных (3.5)–(3.20) с начальными и граничными условиями использован метод конечных элементов [208]. Метод конечных элементов (МКЭ) – это численный метод, используемый для моделирования поведения материалов и структур. Он основан на представлении сложной геометрии и структуры объекта в виде конечного набора простых элементов, таких как треугольники или четырехугольники. Эти элементы соединены узлами, в которых задаются граничные условия, нагрузки и материальные свойства. Метод конечных элементов позволяет аппроксимировать решение уравнений механики деформируемого тела с использованием математических методов и вычислительных алгоритмов. Он широко применяется в инженерных расчетах для анализа напряженно-деформированного состояния конструкций, теплопереноса, электромагнитных полей и других явлений. Преимущества метода конечных элементов включают его способность к моделированию сложных геометрий, возможность учета неоднородных материалов и внутренних напряжений, а также высокую точность результата [208].

3.4. Апробация модели

Оценка достоверности полученных в ходе вычислений результатов выполнялась с помощью экспериментальных данных, описанных в пункте 2.7. Выполнены серии расчетов и экспериментов при идентичных начальных условиях. Расхождение полученных значений с экспериментальными составили около 2.5% (рисунок 3.4.1). Расхождения вызваны определенной неравномерностью засыпки биомассы в тигель и меняющимися значениями ее теплофизических свойств.

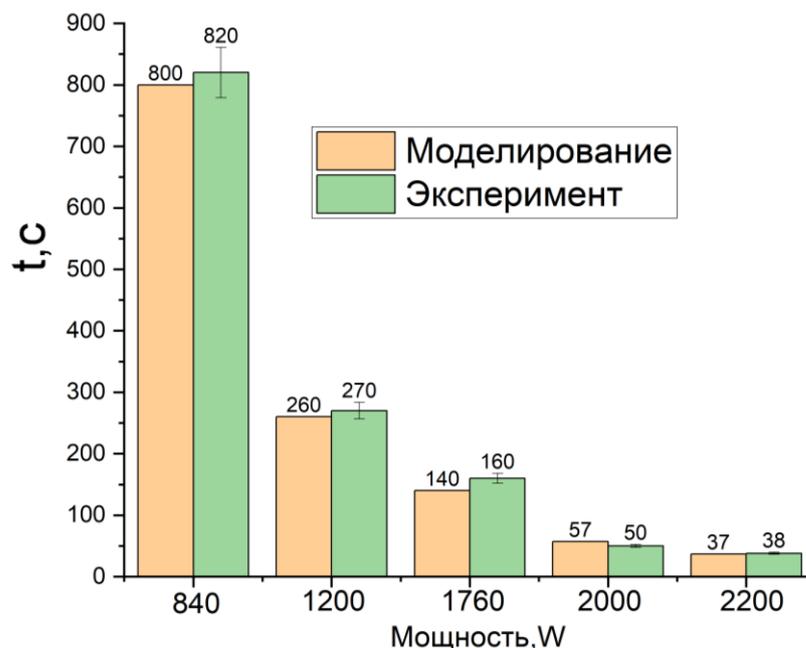


Рисунок 3.4.1 - значения времени задержки термического разложения при варьировании мощности микроволнового излучения.

На рисунке 3.4.1 показано, что с увеличением мощности микроволнового излучения уменьшается время задержки разложения. Большая мощность способствует более быстрому нагреву биомассы. Скорость прогрева с ростом температуры квазилинейно возрастает. Максимальное время задержки пиролиза зафиксировано для мощности 840 Вт, минимальное для 2200 Вт. С ростом температуры увеличивается тепловой поток, подводимый к навеске. При температуре слоя до 250 °С происходит сушка биомассы. При 250 °С инициируется термическое разложение биомассы. При росте температуры увеличивается пористость материала, возникают поры, через которые выходит генераторный газ. В диапазоне мощности от 840 Вт до 2200 Вт экспериментальные и теоретические значения времени задержки пиролиза отличаются несущественно. Предложенный подход целесообразно использовать для прогнозирования характеристик микроволнового пиролиза.

3.5. Результаты параметрических исследований

Выполнены расчеты количества потребляемой и получаемой энергии при микроволновом нагреве композиционной биомассы. Тепловой эффект химической реакции рассчитывался с учетом закона Гесса. Тепловой эффект реакции равен разности сумм энтальпий образования продуктов и реагентов при определенной температуре.

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_{\text{прод.}} - \sum \Delta H_{\text{реаг}} \quad (3.21)$$

$$Q = - \Delta H_r, \quad (3.22)$$

$$n - \text{количество вещества; при н.у.} = \frac{V_{\text{газа}}}{V_m}, \quad (3.23)$$

$$V_m = 22.4 \text{ л}$$

Пропорция для определения стехиометрического коэффициента:

$$22.4 \text{ л} - 100\%$$

$X_{\text{л}} - C_{\text{газа}}$ (концентрация газа)

$$X = \frac{22.4 \text{ л} \times C_{\text{газа}}}{100\%} \quad (3.24)$$

$$n = \frac{X}{V_m} \quad (3.25)$$

По справочнику Лурье [209] теплота образования веществ:

$$\Delta H_{\text{CO}}^f = -110.5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{O}_2}^f = 0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{CO}_2}^f = -393.51 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{H}_2}^f = 0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{CH}_4}^f = -74.85 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^f = -241.84 \text{ кДж/моль}$$

Расчет количества теплоты для реакции $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$:

При 840 Вт:

$$\Delta H_r = (2 \cdot 0.0702) \cdot (-393.51) - (2 \cdot 0.0751) \cdot (-110.5) = -38.65;$$

$$Q = 38.65 \text{ кДж} = 38650 \text{ Дж.}$$

При 1760 Вт:

$$\Delta H_r = (2 \cdot 0.0891) \cdot (-393.51) - (2 \cdot 0.0895) \cdot (-110.5) = -50.35;$$

$$Q = 50.35 \text{ кДж} = 50350 \text{ Дж.}$$

При 2200 Вт:

$$\Delta H_r = (2 \cdot 0.1687) \cdot (-393.51) - (2 \cdot 0.3202) \cdot (-110.5) = -62.01;$$

$$Q = 62.01 \text{ кДж} = 62010 \text{ Дж.}$$

Аналогично выполнен расчет количества теплоты для остальных компонентов генераторного газа.

Расчет количества теплоты для реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$:

$$\Delta H_r = 2 \cdot (-241.84) - 0 = -483.68;$$

$$Q = 483.68 \text{ кДж} = 483680 \text{ Дж.}$$

Расчет количества теплоты для реакции $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

При 840 Вт:

$$\Delta H_r = 2 \cdot (-241.84) + (-393.51 \cdot 0.0702) - 0.03518 \cdot (-74.85) = -508.67;$$

$$Q = 508.67 \text{ кДж} = 508670 \text{ Дж.}$$

При 1760 Вт:

$$\Delta H_r = -483.68 + (-393.51 \cdot 0.0891) - 0.04702 \cdot (-74.85) = -522.26;$$

$$Q = 522.26 \text{ кДж} = 522260 \text{ Дж.}$$

При 2200 Вт:

$$\Delta H_r = -483.68 + (-393.51 \cdot 0.1687) - 0.1565 \cdot (-74.85) = -538.29;$$

$$Q = 538.29 \text{ кДж} = 538290 \text{ Дж.}$$

Количество выделившейся энергии рассчитывалось по формуле:

$$M_r \cdot V_r, \tag{3.26}$$

где M_r – масса газа в кг/м^3 , V_r – объем камеры реактора в м^3 .

Полученное значение делится на Q, рассчитанное выше для каждого случая.

Расчет для CO:

При 840 Вт:

$$0,087264 \text{ кг/м}^3 * 0,017 \text{ м}^3 = 0,001483 \text{ кг/м}^3;$$

$$38650/0,001483 = 26062036,4 \text{ Дж/кг.}$$

При 1760 Вт: 28494623,6 Дж/кг.

При 2200 Вт: 9803952,5 Дж/кг.

Расчет для H₂:

840 Вт: 113807058824 Дж/кг;

1760 Вт: 189085222 Дж/кг;

2200 Вт: 13613284548,3 Дж/кг.

Расчет для CH₄:

840 Вт: 1287772151,9 Дж/кг;

1760 Вт: 983540489,642 Дж/кг;

2200 Вт: 453487784,33 Дж/кг.

Расчет суммы полученной энергии для всех компонентов генераторного газа приводился для мощности 2200 Вт, так как при этой мощности достигнуты максимальные показатели.

$$\Sigma Q = 9803952,5 + 13613284548,3 + 453487784,33 = 14076576285,1 \text{ Дж/кг.} \quad (3.27)$$

Общая полученная энергия с 30 гр сырья:

$$14076576285,1 \text{ Дж/кг} * 0,03 \text{ кг} = 422,3 \text{ МДж.} \quad (3.28)$$

Затрачиваемая на микроволновый нагрев энергия вычислялась по формуле:

$E_3 = P_{\text{ВТ}} * t_c$, где $P_{\text{ВТ}}$ – мощность микроволнового излучения, Вт, t_c – время работы магнетрона, с; (3.29)

$$E_3 = 2200 * 600 = 1,32 \text{ МДж.}$$

Выполненные расчеты показали, что необходимая энергия для рекуперации композиционной биомассы при микроволновом нагреве составляет 1,32 МДж, при пиролизе 30 гр сырья вырабатывается энергия 422,3 МДж. Правомерен вывод о том, что микроволновый нагрев композиционной биомассы может проходить в автономном режиме. Оставшуюся энергию

можно аккумулировать для последующего использования. На основе выбора растительных остатков для термического разложения необходимо выбрать соответствующую оптимальную технологию производства, с точки зрения эффективности процесса, рентабельности и воздействия на окружающую среду. Крупномасштабное производство биоугля и генераторного газа предъявляет строгие требования к непрерывному производству и контролю качества, что зависит от конструкции и эксплуатации реакторов термического разложения [210]. В [211] при проведении экспериментов использована цилиндрическая камера пиролиза с неподвижным слоем и лучистым нагревателем мощностью 15,8 кВт. Затраченная энергия на пиролиз 60 гр остатков хвойных пород составила около 141 МДж на функциональную единицу. Отмечено, что потребление тепла при пиролизе лесных отходов довольно велико, что характеризует одно из ограничений процесса [211]. По сравнению с [211], на микроволновый нагрев композиционной биомассы потребовалось меньше энергии практически на 99%. Это обосновывает целесообразность использования технологии микроволнового нагрева с целью получения генераторного газа и биоугля. За последнее десятилетие предприняты усилия, направленные на оптимизацию выхода и свойств генераторного газа и биоугля, моделирование и приложения. Существующие исследования систем рекуперации растительных остатков в основном проводятся в лабораторных или пилотных масштабах. Настоящее диссертационное исследование дополняет процитированные выше работы.

3.5. Теоретические исследования для условий, соответствующих индустриальным приложениям

Выполнены расчеты с помощью построенной пространственной модели для установления зависимостей времени задержки термического разложения от основных входных параметров процесса микроволнового нагрева: объема, состава и свойств сырья, размеров реактора, мощности СВЧ.

Объем биомассы. В данном пункте воспроизводились условия увеличения загрузочного слоя биомассы в тигле. Исходные параметры для

расчетов представлены в таблице 3.5.1. В расчетах изменялась высота загрузочного слоя биомассы (считалась толщиной навески), остальные параметры оставались неизменными. Мощность микроволнового излучения в расчетах составляла 2200 Вт.

Таблица 3.5.1 - исходные параметры расчета при варьировании толщины навески биомассы с учетом данных экспериментов.

Параметры	Эксперимент			
	Исходные значения	Увеличение в 1,5 раза	Увеличение в 2 раза	Увеличение в 2.5 раза
Высота тигля	85 мм	85 мм	85 мм	85 мм
Толщина загруженной навески биомассы	30 мм	45 мм	60 мм	75 мм

На рисунке 3.5.1 представлены установленные значения времени задержки термического разложения при варьировании толщины навески биомассы (высоты засыпки материала в реакторе). При анализе результатов математического моделирования показано, что при увеличении объема биомассы увеличивается время задержки термического разложения, увеличивается необходимая энергия активации, скорость прогрева частицы биомассы уменьшается, это связано с тем, что микроволны проникают в материал на определенную глубину, и более толстый слой биомассы требует больше времени для нагрева до температуры, необходимой для начала термического разложения. Рост энергии активации физически характеризует большой энергетический барьер, который необходимо преодолеть для интенсификации химического реагирования. Так как в исследуемой системе протекают процессы испарения и химического реагирования, то повышение энергии активации приводило к существенно нелинейному увеличению времени задержки термического разложения. Подведенная энергия

расходовалась на сушку и прогрев биомассы. Рост объема биомассы требовал повышенного количества тепловой энергии. Это связано с тем, что тепло распределяется по более большому объему материала, что замедляет нагрев внутренних частей слоя.

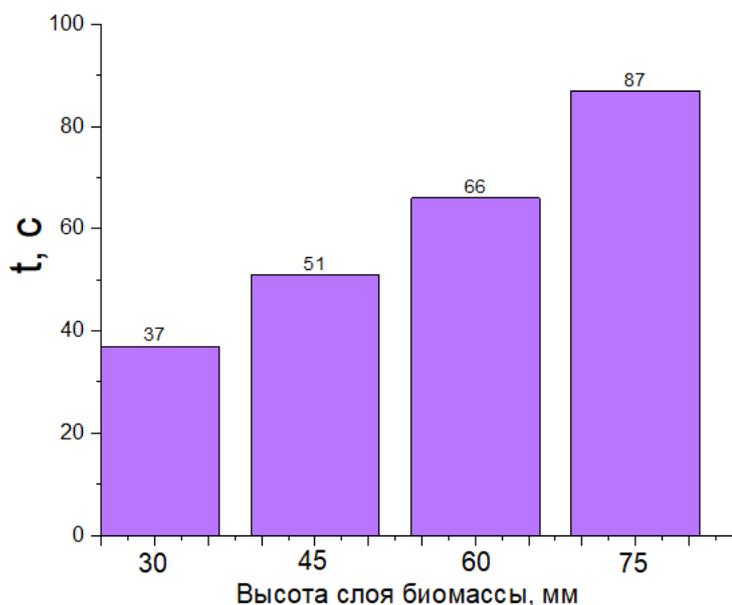


Рисунок 3.5.1 - времена задержки термического разложения при различной толщине навески биомассы.

Минимальное время задержки термического разложения соответствовало слою биомассы толщиной 30 мм, максимальное – 75 мм. Показано, что механизм инициирования процесса сохраняется в более широком диапазоне толщины загрузочного слоя. В реальных энергетических приложениях может также варьироваться выходная мощность микроволнового излучения. Разработанная модель позволяет воспроизвести различные условия теплообмена за счет вариативности изменяемых параметров. Это является ключевым преимуществом при анализе потенциальных схем процесса микроволнового нагрева.

Температуропроводность характеризует скорость изменения температуры в навеске под действием теплового потока. Исходные параметры для расчетов представлены в таблице 3.5.2. Варьировалась

температуропроводность навески биомассы с учетом потенциальных изменений ее пористости, остальные параметры оставались неизменными. Мощность микроволнового излучения в расчетах составляла 2200 Вт.

Таблица 3.5.2 - исходные параметры расчета при варьировании температуропроводности биомассы с учетом данных экспериментов.

Параметры	Эксперимент			
	1	2 (Исходные значения)	3	4
Удельная теплоемкость, $C_{уд}$	1700	2700	3700	4700
Теплопроводность, T_C	0.2	0.4	0.8	1.2
Температуропроводность, α	$0.835 \cdot 10^{-5}$	$1.05 \cdot 10^{-5}$	$1.53 \cdot 10^{-5}$	$1.81 \cdot 10^{-5}$

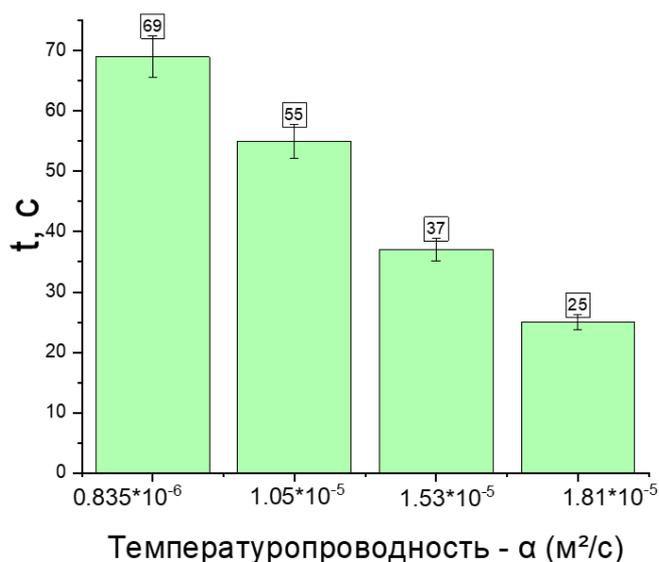


Рисунок 3.5.2 - времена задержки термического разложения при различных значениях температуропроводности материала.

При анализе результатов моделирования (рисунок 3.5.2) показано, что при увеличении температуропроводности снижается время задержки термического разложения. Чем выше значение α , тем интенсивнее и быстрее протекает процесс теплообмена между внешней средой и биомассой.

Полученный результат в целом очевиден. Его новизна состоит в установлении темпов снижения времени задержки разложения.

Размеры реактора. В данном разделе приведены результаты моделирования для изучения влияния фактора увеличения реактора при мощности микроволнового излучения 2200 Вт на условия инициирования термического разложения. Исходные данные представлены в таблице 3.5.3.

Таблица 3.5.3 - исходные параметры при варьировании размеров реактора.

	Ширина реактора, мм	Глубина реактора, мм	Высота реактора, мм
Исходные значения	330	305	171
Увеличение в 1.5 раза	495	457.5	256.5
Увеличение в 2 раза	660	610	342
Увеличение в 2.5 раза	825	762.5	427.5

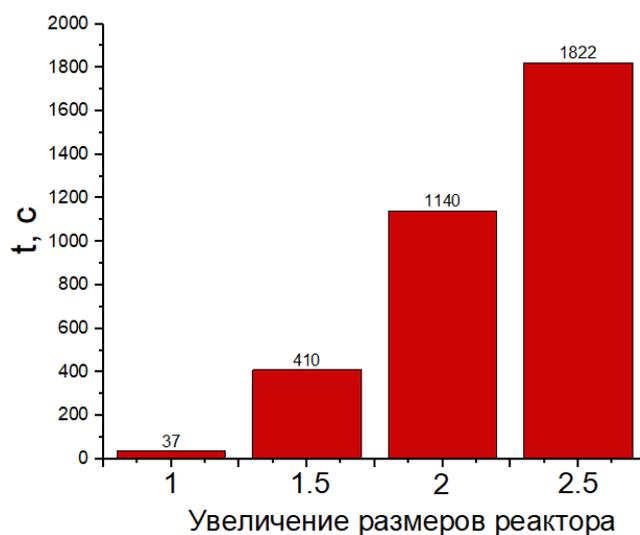


Рисунок 3.5.3 - времена задержки термического разложения при различных размерах реактора.

Анализ результатов моделирования показал, что увеличение размеров реактора способствует увеличению времени задержки термического разложения. Для разных размеров реактора целесообразно использовать оптимальную мощность микроволнового излучения. При увеличении камеры реактора увеличивается площадь зоны воздействия магнетрона, интенсивность нагрева уменьшается. При проектировании промышленных установок, использование моделирования позволяет выбрать оптимальную мощность микроволнового излучения, для прогнозирования времени задержки. Это позволит использовать микроволновые реакторы для более широкого диапазона энергетических приложений.

4. РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ РАЗВИТИЯ СИСТЕМ МИКРОВОЛНОВОГО НАГРЕВА КОМПОЗИЦИОННОЙ БИОМАССЫ

4.1. Научно-обоснованные технические предложения

Широкие возможности, которые открывает микроволновое излучение, вызвали большой интерес во всем мире к изучению и прикладному использованию эффектов СВЧ. Невозможность применения бытовых микроволновых печей в промышленности мотивирует развитие микроволновых систем, которые позволяют управлять процессом при варьировании входных параметров в широких диапазонах. Одним из основных направлений является интенсификация и конструирование оборудования и технологий, в основе которых заложено воздействие электромагнитного излучения СВЧ диапазона на различные среды. На сегодняшний день существуют микроволновые реакторы по химическому синтезу в лабораторных условиях. Отсутствуют технические решения в области непрерывного микроволнового нагрева биомассы с безостановочной подачей сырья. В диссертационной работе подтверждена эффективность использования микроволнового излучения для термического разложения композиционной биомассы. На основе проведенных экспериментов и расчетов предложены технологические решения для интенсификации термического разложения биомассы при микроволновом нагреве. На рисунке 4.1.1 представлена предложенная схема микроволнового реактора непрерывного действия. Работа системы основана на эффекте возбуждения электромагнитного (микроволнового) излучения в узле активации, представляющем волновод и поглощения возбуждаемого электромагнитного (микроволнового) излучения биомассой в резонансной камере. Отличительные особенности СВЧ реактора: 1. Облучение глубинных слоев биомассы; 2. Непрерывный и автоматизированный процесс; 3. Регулирование мощности до 100 кВт; 4. Управление процессом, сбор информации с последующей обработкой; 5. Гибкая модификация.

Основные части реактора: узел СВЧ (магнетрон, волновод, резонансная камера); высоковольтный блок питания; система сбора данных и управления.

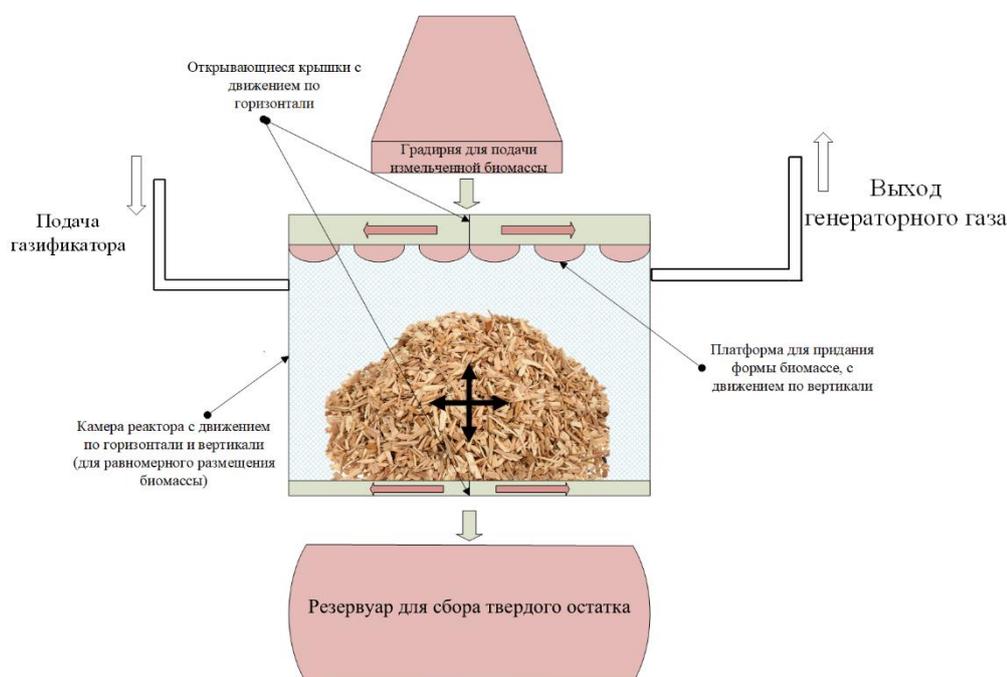


Рисунок 4.1.1 - схема применения микроволнового реактора.

Подача биомассы с заданным размером частиц в реактор осуществляется через дробильную систему (рисунок 4.1.2). После попадания в камеру реактора с помощью вибрационного воздействия и формовочной крышки биомасса равномерно распределяется по объему. При помощи микроволнового нагрева в камере реактора происходит термическое разложение биомассы, выделившийся генераторный газ из реактора, направляется в фильтр грубой очистки. Пройдя через фильтр грубой очистки, генераторный газ очищается от мелких твердых примесей. Генераторный газ можно разделить на составляющие компоненты посредством одного или комбинацией методов разделения смесей газов (адсорбция, конденсация, мембрана). После очистки генераторный газ поступает на турбину. Электрогенератор вырабатывает энергию. Далее она поступает на нужды предприятия, а также используется на процесс термического разложения новой порции биомассы. После процесса термического разложения твердый остаток попадает в резервуар сбора. В

процессе перемещения генераторного газа образующаяся влага через фильтр попадает в коллектор влаги. В дальнейшем побочные продукты могут использоваться в производстве. Например, существующие способы утилизации жидких продуктов разложения в основном сводятся к получению фракций, используемых при гидрировании, или к выделению некоторых индивидуальных соединений (бензол, толуол, ксилол, дициклопентадиен, нафталин и др.). Активно развивается направление переработки жидких продуктов пиролиза, связанное с получением продуктов с невысокой молекулярной массой («нефтеполимерных смол»).



Рисунок 4.1.2 - технологическая схема микроволнового пиролиза.

Нефтеполимерные смолы нашли применение в различных отраслях промышленности: лакокрасочной, целлюлозно-бумажной, строительной и дорожно-строительной, резинотехнической, деревообрабатывающей. Смолы используются в качестве быстросохнущих порозаполняющих материалов в штукатурно – отделочных работах, компонентов клеевых композиций и гидроизоляционных материалов [212, 213].

Установка может проектироваться под необходимые объемы перерабатываемой биомассы с мощностью магнетрона до 100 кВт, что может

подойти как для небольших производств, так и для промышленных конвейерных масштабов. Рентабельность будет зависеть от объемов и целей использования композиционной биомассы.

4.2. Рекомендации для достижения максимальной эффективности микроволнового нагрева

В рамках диссертационного исследования сформулированы математические выражения для установленных зависимостей времени задержки термического разложения композиционной биомассы от мощности микроволнового излучения. Их целесообразно использовать при определении взаимосвязей между основными и второстепенными исходными параметрами, и характеристиками процесса инициирования процесса. Разработанная модель может быть использована не только при регистрации времени задержки термического разложения перспективных видов сырья с разным компонентным составом, но и при анализе условий реагирования других конденсированных веществ, а также при проектировании промышленных и лабораторных установок.

Для обеспечения условий быстрого и максимально производительного термического разложения биомассы с целью получения генераторного газа требуемого компонентного состава, рекомендуется учесть следующие факторы и задать наиболее рациональные значения входных параметров:

Тип биомассы. Рекомендуется выбрать биомассу, обладающую высоким содержанием летучих веществ, таких как древесина или солома, чтобы увеличить производительность процесса. Менее эффективную биомассу следует использовать в сочетании с другими материалами.

Размеры частиц. Следует оптимизировать размер частиц биомассы для обеспечения быстрого и равномерного разложения. Рекомендуется использовать частицы биомассы размерами от 250 мкм до 2000 мкм.

Температура нагрева. Оптимальная температура для термического разложения биомассы варьируется в зависимости от ее состава, она

соответствует диапазону от 800 °С до 1000 °С. Рекомендуется поддерживать стабильную температуру для достижения максимальной производительности.

Время нагрева. Важно определить оптимальное время нагрева биомассы в реакторе, чтобы обеспечить полное разложение и минимизировать образование нежелательных побочных продуктов. Рекомендуемое время нагрева зависит от типа биомассы, наличия катализаторов, а также от требований к основному продукту процесса термического разложения биомассы.

Темп нагрева. Постепенное и равномерное нагревание биомассы способствует ее эффективному разложению. Скорость нагрева зависит от условий процесса, мощности магнетрона, размеров реактора. В данном исследовании среднее время нагрева биомассы составляло 30 минут. Рекомендуемая скорость от 5 до 20 °С в минуту.

Концентрация кислорода. Для предотвращения полного окисления биомассы и образования диоксида углерода рекомендуется контролировать концентрацию кислорода в процессе.

Размеры и схема реактора. Для обеспечения эффективного разложения биомассы следует выбрать оптимальный объем и конструкцию реактора. Рекомендуется использовать реактор с хорошей теплоизоляцией и возможностью контроля параметров процесса.

Условия размещения реактора. Необходимо выбрать хорошо вентилируемое помещение с возможностью предотвращения взрывопожарной опасности. Важно учитывать требования к безопасности и доступности для обслуживания.

Выбор и расстановка оборудования. Необходимо выбрать микроволновое оборудование, учитывая требования к мощности и частоте воздействия. Оборудование должно быть размещено таким образом, чтобы обеспечить равномерное распределение микроволн и равномерный нагрев материала.

Контроль и регулирование процесса. Установка должна быть оснащена системой контроля и регулирования процесса пиролиза. Это позволит оптимизировать процесс, контролировать температуру и время экспозиции, а также обнаруживать и предотвращать возможные неполадки. Учет и оптимизация этих факторов и входных параметров способствует быстрому и максимально производительному термическому разложению биомассы для получения генераторного газа требуемого компонентного состава.

4.3. Практические приложения

Термическое разложение биомассы при микроволновом нагреве может применяться в следующих областях:

- *Утилизация отходов* различных видов, включая пластик, резину, полимерные материалы и др. с получением полезных продуктов, таких как топливо, газ и удобрения.
- *Производство генераторного газа* с различным содержанием компонентов, в частности метана и водорода, выступающих энергетическим сырьем в промышленности.
- *Производство угля* из биомассы или углеродосодержащих материалов, что позволяет получить более эффективное и экологичное топливо.
- *Производство химических продуктов*, таких как воск, смолы, красители и др.

Для увеличения выхода генераторного газа целесообразно:

1. Использовать смеси биомассы на основе опилок. Синергия компонентов биомассы позволяет увеличить выход компонентов генераторного газа;

2. Формировать искусственные поры на поверхности навески биомассы. Увеличивается выход CO на 18 и 32 % по сравнению с искусственными каналами и монослоем. Создание искусственных пор на поверхности биомассы интенсифицирует диффузию пиролизующего агента;

3. Измельчать биомассу. Микроволновый нагрев мелких по размеру частиц (140 и 250 мкм) характеризуется повышенными концентрациями CH_4 и H_2 по сравнению с 2000 мкм. Аналогичное сравнение проведено для других газов: выход CO_2 уменьшился на 15 и 1.5 %, выход CH_4 увеличился на 30 и 60 %, выход H_2 увеличился на 1.5 и 43 %. Для увеличения выхода генераторного газа рекомендуется размеры частиц менее 140 мкм;

4. Выдерживать оптимальную влажность биомассы. При влажности 25 % достигнуты максимальные средние концентрации CO , CO_2 , CH_4 и H_2 . При повышении влажности биомассы до 75 % концентрации перечисленных газов снизились на 63 %, 62 %, 47.5 %, 52 %. Рекомендуется поддерживать условие $\varphi \leq 25\%$;

5. Применять водяной пар и углекислый газ в качестве компонентов несущей среды в реакторе. При увеличении объема водяного пара с 200 мл до 400 мл концентрации H_2 возросли на 59%, CO на 49%, CO_2 на 32%. Рекомендуемый объем пара 2.5–5 % от объема камеры реактора. При подаче 600 мл CO_2 в камеру реактора концентрации CO увеличились на 79%, CO_2 на 70%, H_2 на 77%, CH_4 на 88%. Рекомендуемый объем CO_2 – 10 -15% от объема камеры реактора;

6. Повышать мощность магнетрона с учетом мультикритериального анализа. При увеличении мощности СВЧ с 840 Вт до 2200 Вт выход CO увеличился в 4 раза, H_2 в 8 раз, CH_4 в 3 раза, CO_2 в 2 раза. Рекомендуемая мощность микроволнового излучения – от 25 Вт/1 грамм биомассы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана экспериментальная методика и создан программно-аппаратный комплекс для определения характеристик термического разложения композиционной биомассы при микроволновом нагреве.

2. На основе обобщения результатов экспериментов установлены зависимости интегральных характеристик термического разложения композиционной биомассы (время задержки выхода газов, продолжительность этого процесса, концентрации газов и др.) от совокупности входных параметров, в частности, темпа нагрева, подведенной тепловой энергии, состава, влажности и пористости биомассы, схемы размещения в тигле, материала и формы последнего. В результате математической обработки экспериментальных данных получены выражения для прогнозирования характеристик термического разложения композиционной биомассы с различным составом.

3. При сравнении состава биомассы выделены компоненты, которым соответствовали повышенные концентрации генераторного газа. В частности, в идентичных условиях микроволнового нагрева концентрации основных компонентов генераторного газа (CO , CH_4 , H_2) для соломы выше на 25–85%, чем у других видов биомассы (листья, солома, сосновые опилки, кедровые опилки, березовые опилки). Определяющую роль играет наименьшее значение CO_2 , зафиксированное для опилок (меньше на 44–48 % по сравнению с другими видами сырья). Также в случае опилок концентрации H_2S меньше в 1.4–2 раза, чем выделяется при термическом разложении листьев и соломы.

4. Определены эффективные схемы размещения навески композиционной биомассы в реакторе для получения генераторного газа с повышенными концентрациями CO , CH_4 и H_2 . Концентрации H_2 при распределении навески по всей поверхности тигля увеличились с 29% до 50%, CO – с 38% до 50%. Концентрации диоксида углерода меньше в 2.7 раза по сравнению со схемой, при которой биомасса размещена на 1/2 от поверхности

тигля. Обосновано, что выход H_2 и CO можно увеличить более чем в 3 раза при создании на поверхности биомассы искусственных каналов пористости.

5. Определяющее влияние на концентрации компонентов генераторного газа оказывает мощность СВЧ-излучения. Показано, что при повышении мощности микроволнового излучения с 840 Вт до 2200 Вт увеличился выход CO в 4 раза, H_2 в 8 раз, CH_4 в 3 раза. При выборе мощности СВЧ-излучения в промышленных реакторах необходимо учитывать значения относительных показателей эффективности микроволнового термического разложения с учетом энергетических, экологических, экономических и технологических индикаторов.

6. Влажность композиционной биомассы и газовоздушной смеси в реакторе оказывает определяющее влияние на характеристики термического разложения композиционной биомассы. Показано, что увеличение доли влаги в навеске с 25 % до 75 % способствует снижению концентраций компонентов генераторного газа. Концентрации CO , CO_2 , CH_4 и H_2 уменьшились на 63.5%, 62.5 %, 48 % и 53.3 %. Наличие высокой концентрации пара препятствует термическому разложению композиционной биомассы. Установлены оптимальные соотношения влаги в навеске и газифицирующей среде для получения генераторного газа с повышенными концентрациями CO , CH_4 и H_2 . Увеличение объема CO_2 с 200 мл до 600 мл в газифицирующей среде привело к возрастанию концентраций CO на 78%, CH_4 на 67% и H_2 на 75%. Повышение объема водяного пара с 200 мл до 400 мл способствовало росту концентраций CO на 48%, H_2 на 80%, CH_4 в 9 раз.

7. Разработаны физическая и математическая модели термического разложения композиционной биомассы при микроволновом нагреве, отличающиеся от известных учетом совместного влияния процессов теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования в реакторе. Выполнены параметрические исследования, позволившие установить интегральные характеристики микроволнового разложения биомассы в диапазонах варьирования входных параметров (мощность СВЧ,

время нагрева, тип тигля, влажность биомассы, расположение на поверхности тигля), перспективных для промышленных реакторов.

8. Анализ полученных результатов, выполненных мультикритериальных исследований позволил разработать схему микроволнового реактора непрерывного действия с варьируемой мощностью для термического разложения композиционной биомассы. Разработаны рекомендации по использованию полученных результатов при развитии микроволновых реакторов, обеспечивающих термическое разложение композиционной биомассы. Выполненное обобщение результатов исследований позволило обосновать рентабельность применения микроволновых реакторов для получения генераторного газа с повышенными концентрациями CO, CH₄ и H₂ при разном компонентном составе биомассы и применении добавок из промышленных и коммунальных отходов.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Греческие символы

ε	безразмерная величина пористости биомассы;
μ	динамическая вязкость, Па·с;
ρ	плотность, кг/м ³ ;
ρ_g	плотность газа, кг/м ³ ;
ρ_f	плотность биомассы, кг/м ³ ;
ΣQ	суммарная полученная энергия, Дж/кг;
φ_{H_2O}	массовая доля воды в биомассе.

Латинские символы

B	вектор магнитного поля, Тл;
C	удельная теплоемкость, Дж/(кг·К);
C_g	теплоемкость газа, Дж/(кг·К);
C_f	теплоемкость биомассы, Дж/(кг·К);
$C_{газа}$	концентрация газа, %;
D_i	коэффициент диффузии i -го компонента;
D_i^T	коэффициент термодиффузии, кг/(м·с);
E	Вектор электрического поля, В/м;
E_z	затраченная энергия, Дж;
H	напряжение магнитного поля, А/м;
i	номер компонента в парогазовой смеси ($i=1$ для N_2 , $i=2$ для H_2 , $i=3$ для CO , $i=4$ для CO_2 , $i=5$ для H_2O , $i=6$ для C_xH_y , $i=7$ для O_2);
k	теплопроводность, Вт/(м·К);
k_g	теплопроводность газа, Дж/(кг·К);
k_f	теплопроводность биомассы, Дж/(кг·К);
M_n	молярная масса n -го компонента в парогазовой смеси, кг/моль;
M_r	масса газа, кг/м ³ ;
p	давление, Па;

$P_{\text{Вт}}$	мощность микроволнового излучения, Вт.
q_0	тепловой поток за счет химических реакций, Вт/м ² ;
q_1	дополнительный тепловой поток, Вт/м ³ ;
$Q_{\text{H}_2\text{O}}$	теплота парообразования, Дж/кг;
R_i	скорость химической реакции i -го компонента;
T	температура, К;
t	время, с;
u	вектор скорости, м/с;
V_T	объем реактора, м ³ ;
W_i	массовая доля i -го компонента в парогазовой смеси;
$W_{\text{H}_2\text{O}}$	скорость удаления влаги из биомассы, 1/с.

ЛИТЕРАТУРА

1. Allende S. Breakdown of biomass for energy applications using microwave pyrolysis: A technological review / S. Allende, G. Brodie, and M. V Jacob // *Environmental Research* – 2023. – Vol. 226, 115619.
2. Energy Agency I. Part A: Overview and context key findings / I. Energy Agency // – 2022.
3. Weiland P. Biogas production: Current state and perspectives / P. Weiland // *Applied microbiology and Biotechnology* – 2009 – Vol. 85. – P. 849–860.
4. Sun J. A state-of-the-art review on algae pyrolysis for bioenergy and biochar production / J. Sun, O. Norouzi, and O. Mašek // *Bioresource Technology* – 2022 – 346:126258.
5. Díaz González C.A. Sustainability aspects of biomass gasification systems for small power generation / C. A. Díaz González and L. Pacheco Sandoval // *Renewable and sustainable energy reviews*. – 2020 – Vol. 134, 110180.
6. Berg M. “The Impact of Rural Electrification in West Nile Acknowledgement / M. Berg, C. Schmidt, M. Alff, U. Luh, and V. Schröder // KW Development Bank. – 2019.
7. Akbaş B. Rural electrification: An overview of optimization methods / B. Akbaş, A. Kocaman, D. Nock, and P. Trotter // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2022 – Vol.156, 111935.
8. Dada O. Energy from waste: A possible way of meeting goal of the sustainable development goals / O. Dada, C. Mbohwa // *Mater Today Process*. – 2018 – Vol. 5, 10577.
9. Tilman D. “Beneficial biofuels — the food, energy, and environment trilemma / D. Tilman // *Science* – 2009 – Vol.325. P.270–271.
10. Himmel M.E. Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production / M. E. Himmel // *Science* – 2007 – Vol. 315. P. 804–807.

11. Bridgwater A.V. Fast pyrolysis processes for biomass / A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2000 – Vol. 4. P.1–73.
12. McKendry P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies / P. McKendry // *Bioresource Technology*. – 2002 – Vol. 83. P. 47–54.
13. McKendry P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies / P. McKendry // *Bioresource Technology* – 2002 – Vol. 83, № 1 – P. 55–63.
14. Peterson A.A. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies / A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Fröling, M. J. Antal Jr., and J. W. Tester // *Energy Environmental Science* – 2008 – Vol. 1. P.32–65.
15. Bridgwater A.V. Biomass fast pyrolysis / A. V Bridgwater // *Thermal Science* – 2003 – Vol. 8. № 2 – P. 21 – 50.
16. Hu X. Microwave-assisted pyrolysis of waste plastics for their resource reuse: A technical review / X. Hu // *Carbon Resources Conversion* – 2023 – Vol.6. P. 215–228.
17. Zhang Y. Fast microwave-assisted pyrolysis of wastes for biofuels production – A review / Y. Zhang // *Bioresource Technology* – 2020 – Vol. 297, 122480.
18. Wu L. Biomass hydrogen donor assisted microwave pyrolysis of low-rank pulverized coal: Optimization, product upgrade and synergistic mechanism / L. Wu, J. Liu, P. Xu, J. Zhou, and F. Yang // *Waste Management* – 2022. – Vol. 143. P. 177–185.
19. Hadiya V. Biochar production with amelioration of microwave-assisted pyrolysis: Current scenario, drawbacks and perspectives / V. Hadiya // *Bioresource Technology* – 2022 – Vol. 355, 127303.
20. International Energy Agency. Renewables 2022. [Online]. Available: www.iea.org

21. Wakeford T. Democratising technology Reclaiming science for sustainable development / T. Wakeford // – 2004 –
22. Menéndez J.A. Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge / J. A. Menéndez, M. Inguanzo, and J. J. Pis // *Water Research* – 2002 – Vol. 36. P. 3261–3264.
23. Mushtaq F. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production / F. Mushtaq, R. Mat, and F. N. Ani // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* – 2014 – Vol. 39. P. 555–574.
24. Luv P. Investigation into the interaction of biomass waste with industrial solid waste during co-pyrolysis and the synergetic effect of its char gasification / P. Luv // *Biomass Bioenergy* – 2022 – Vol.159, 106414
25. Bulushev D.A. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review / D. A. Bulushev, J. R. H. Ross // *Catalysis Today* – 2011 – Vol. 171. P. 1–13.
26. Bhuiyan A.A. A review on thermo-chemical characteristics of coal/biomass co-firing in industrial furnace / A. A. Bhuiyan, A. S. Blicblau, A. K. M. S. Islam, J. Naser // *Journal of the Energy Institute* – 2018 – Vol. 91. P. 1–18.
27. Sahu S.G. Coal–biomass co-combustion: An overview / S. G. Sahu, N. Chakraborty, P. Sarkar // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* – 2014 – Vol. 39. P. 575–586.
28. Shao S. In situ catalytic fast pyrolysis over CeO₂ catalyst: Impact of biomass source, pyrolysis temperature and metal ion / S. Shao // *Renewable Energy* – 2021 – Vol. 17. P. 1372–1381.
29. Pang S. Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals / S. Pang // *Biotechnology Advances* – 2019 – Vol.37. P. 589–597.
30. Balat M. Biomass Energy in the World, Use of Biomass and Potential Trends / M. Balat, G. Ayar // *Energy Sources* – 2005 – Vol. 27. P. 931–940.

31. Foong S.Y. Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions / S. Y. Foong // *Chemical Engineering Journal* – 2020 – Vol. 389, 124401.
32. Haiyong W. Recent advances in catalytic conversion of biomass to 5-hydroxymethylfurfural and 2,5-dimethylfuran / W. Haiyong // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* – 2019 – Vol.103. P. 227–247.
33. Zhang Y. Effects of feedstock characteristics on microwave-assisted pyrolysis – A review / Y. Zhang // *Bioresource Technology* – 2017 – Vol. 230. P. 143–151.
34. Bharathiraja S. Chapter Six - Production of Enzymes from Agricultural Wastes and Their Potential Industrial Applications / S. Bharathiraja, J. Suriya, M. Krishnan, P. Manivasagan, S.-K. Kim // *Marine Enzymes Biotechnology: Production and Industrial Applications* / – 2017 – Vol. 80. – P. 125–148.
35. Ge S. Progress in microwave pyrolysis conversion of agricultural waste to value-added biofuels: A batch to continuous approach / S. Ge // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* – 2021 – Vol.135, 110148.
36. Fermanelli C.S. Pyrolysis and copyrolysis of three lignocellulosic biomass residues from the agro-food industry: A comparative study / C. S. Fermanelli, A. Córdoba, L. B. Pierella, C. Saux // *Waste Management* – 2020 – Vol. 102. P.362–370.
37. Lin F. Relationships between biomass composition and liquid products formed via pyrolysis / F. Lin, C. Waters, R. Mallinson, L. Lobban, L. Bartley // *Frontiers in Energy Research* / – 2015 – Vol. 3.
38. Burhenne L. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis / L. Burhenne, J. Messmer, T. Aicher, M.-P. Laborie // *Journal Analytical Applied Pyrolysis*/ – 2013 – Vol.101. P.177–184.
39. Zhang Y. Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass for Bio-Oil Production: A Review of the Operation Parameters / Y. Zhang, W. Zhao, B. Li, G. Xie // *Journal Energy Resource Technology* – 2018 – Vol.140. № 4.

40. Bu Q. Chapter Two - Catalytic Microwave Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass for Fuels and Chemicals / Q. Bu, H. Morgan, J. Liang, H. Lei, R. Ruan // *Advances in Bioenergy* / – 2016 – Vol. 1. P. 69–123.
41. Lin B.J. Sugarcane bagasse pyrolysis in a carbon dioxide atmosphere with conventional and microwave-assisted heating / B. J. Lin, W. H. Chen // *Front Energy Resources* – 2015 – Vol. 3.
42. Li J. Wet wastes to bioenergy and biochar: A critical review with future perspectives / J. Li // *Science of The Total Environment* – 2022 – Vol. 817, 152921.
43. Suriapparao D.V. Prosopis juliflora valorization via microwave-assisted pyrolysis: Optimization of reaction parameters using machine learning analysis / D. V Suriapparao, B. R. Reddy, C. S. Rao, L. R. Jeeru, T. H. Kumar // *Journal Analytical Applied Pyrolysis* – 2023 – Vol. 169, 105811.
44. Zhao X. Microwave pyrolysis of straw bale and energy balance analysis / X. Zhao, J. Zhang, Z. Song, H. Liu, L. Li, C. Ma // *Journal Analytical Applied Pyrolysis* / – 2011 – Vol. 92. P. 43–49.
45. Wang N. A Comparative study of microwave-induced pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass / N. Wang, A. Tahmasebi, J. Yu, J. Xu, F. Huang, A. Mamaeva // *Bioresource Technology* – 2015 – Vol.190. P. 89–96.
46. Sai Bharadwaj. Review of chemical pretreatment of lignocellulosic biomass using low-liquid and low-chemical catalysts for effective bioconversion / Sai Bharadwaj // *Bioresource Technology* – 2023 – Vol. 368, 128339.
47. Vermerris W. Composition and biosynthesis of lignocellulosic biomass / W. Vermerris // in *Genetic Improvement of Bioenergy Crops*/ – 2008 – P.89–142.
48. Mujtaba M. Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: a review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics / M. Mujtaba // *Journal of Cleaner Production* / – 2023 – Vol. 402, 136815.
49. Osman A. Conversion of biomass to biofuels and life cycle assessment: a review / A. Osman, N. Mehta, A. Elgarahy, A. Al-Hinai, A. Al-Muhtaseb, D. Rooney // *Environmental Chemistry Letter* – 2021 – Vol.19. № 6.

50. W. Jong. Biomass as a Sustainable Energy Source for the Future / Jong W. // *Fundamentals of Conversion Processes* / – 2014 –.
51. Stucley C. Bioenergy in Australia Status and Opportunities / C. Stucley // [Online]. Available: <http://www.cleanenergycouncil.org.au/bioenergy/>
52. I. Moorkens. Renewable energy in Europe 2020 - Recent growth and knock-on effects / M. Tomescu, M. Almuni, and R. Saarikivi / – 2020 –.
53. McKendry P. Energy production from biomass (Part 3): Gasification technologies / P. McKendry // *Bioresource Technology* – 2002 – Vol. 83. P.55–63.
54. International Renewable Energy Agency. Recycle: Bioenergy. [Online]. Available: <https://www.irena.org>
55. “GLOBAL BIOENERGY STATISTICS 2022 World Bioenergy Association.” [Online]. Available: <https://www.worldbioenergy.org>
56. Titova E. Analysis of the biofuel production regulation in Russia and in the world / E. Titova, E. Sivak // *Russian Journal of Resources, Conservation and Recycling* / – 2020 – Vol. 7. № 1.
57. Chandraratne M. Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass / M. Chandraratne and A. Gezae // *Recent Perspectives in Pyrolysis Research* / – 2021 –.
58. Rai P.K. Utilization of Microalgal Biomass as a Source of Bioenergy / P. K. Rai, A. Kadier, M. Kumar, S. Singh // *The Role of Photosynthetic Microbes in Agriculture and Industry* / – 2018 – P. 119–133.
59. Saikkonen L. Economics of bioenergy production from agricultural biomass with application to herbaceous crops and lignocellulosic bioethanol / L. Saikkonen // – 2018 –.
60. Folgueras M.B. How height-related variations in hybrid poplars affect composition and pyrolytic behaviour: The key role of lignin maturity during woody-biomass pyrolysis / M. B. Folgueras, J. M. Gómez-Martín, M. A. Díez // *Journal Analytical Applied Pyrolysis* / – 2023 – Vol. 169, 105861.

61. Stehlik P. Modeling, simulation and optimization in waste/biomass-to-energy processes / P. Stehlik // in *2011 4th International Conference on Modeling, Simulation and Applied Optimization, ICMSAO 2011* / – 2011 – Vol.1. № 8.
62. Duc Bui V. Techno-economic assessment and logistics management of biomass in the conversion progress to bioenergy / V. Duc Bui // *Sustainable Energy Technologies and Assessments* / – 2023 – Vol. 55, 102991.
63. Patel M. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review / M. Patel, X. Zhang, and A. Kumar // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*/ – 2016 – Vol.53. P. 1486–1499.
64. Elgarahy A.M. Thermochemical conversion strategies of biomass to biofuels, techno-economic and bibliometric analysis: A conceptual review / A. M. Elgarahy, A. Hammad, D. M. El-Sherif, M. Abouzid, M. S. Gaballah, K. Z. Elwakeel // *Journal Environmental Chemical Engineering* / – 2021 – Vol.9, 106503.
65. Weir A. Renewable binders from waste biomass for road construction: A review on thermochemical conversion technologies and current developments / A. Weir // *Construct Build Mater*s / – 2022 – Vol. 330, 127076.
66. Bahng M.-K. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review / M.K. Bahng, C. Mukarakate, D. J. Robichaud, and M. R. Nimlos // *Anal Chim. Acta.* / – 2009 – Vol. 651. P. 117–138.
67. Wei J. Advances on in-situ analysis of char structure evolution during thermochemical conversion of coal/biomass: A review / J. Wei // *Fuel Processing Technology* / – 2022 – Vol. 230, 107221.
68. Ibitoye S.E. An overview of biomass solid fuels: Biomass sources, processing methods, and morphological and microstructural properties/ S. E. Ibitoye, R. M. Mahamood, T.-C. Jen, C. Loha, E. T. Akinlabi // *Journal of Bioresources and Bioproducts* / – 2023 – Vol. 8. P. 333–360.
69. Cao Z. Correlations between the compressive strength of the hydrochar pellets and the chemical components: Evolution and densification mechanism / Z.

Cao, S. Zhang, X. Huang, H. Liu, M. Sun, J. Lyu // *Journal Analytical Applied Pyrolysis*/ – 2020 – Vol. 152, 104956.

70. Plaza D. Design and operation of a small-scale carbonization kiln for cashew nutshell valorization in Burkina Faso/ D. Plaza // *Energy for Sustainable Development*/ – 2019 – Vol.53. P. 71–80.

71. Dhaundiyal A. Development of a small-scale reactor for upgraded biofuel pellets / A. Dhaundiyal, G. Bercesi, D. Atsu, L. Toth // *Renewable Energy* / – 2021 – Vol. 170. P. 1197–1214.

72. Zaini I.N. Primary fragmentation behavior of refuse derived fuel pellets during rapid pyrolysis/ I. N. Zaini, Y. Wen, E. Mousa, P. G. Jönsson, and W. Yang // *Fuel Processing Technology* / – 2021 – Vol. 216, 106796.

73. Ríos-Badrán I.M. Production and characterization of fuel pellets from rice husk and wheat straw/ I. M. Ríos-Badrán, I. Luzardo-Ocampo, J. F. García-Trejo, J. Santos-Cruz, C. Gutiérrez-Antonio // *Renewable Energy*/ – 2020 – Vol. 145. P. 500–507.

74. Kolapkar S.S. Integrated torrefaction-extrusion system for solid fuel pellet production from mixed fiber-plastic wastes: Techno-economic analysis and life cycle assessment / S. S. Kolapkar // *Fuel Processing Technology* / – 2022 – Vol. 226, 107094.

75. Aydin E.S. Experimental study on hydrogen-rich syngas production via gasification of pine cone particles and wood pellets in a fixed bed downdraft gasifier/ E. S. Aydin, O. Yucel, H. Sadikoglu // *International Journal Hydrogen Energy*/ – 2019 – Vol. 44.

76. Surup G.R. Effect of operating conditions and feedstock composition on the properties of manganese oxide or quartz charcoal pellets for the use in ferroalloy industries / G. R. Surup // *Energy* / – 2020 – Vol. 193, 116736.

77. Orisaleye J.I. Empirical models for physical properties of abura (*Mitragyna ciliata*) sawdust briquettes using response surface methodology / J. I. Orisaleye, S. O. Jekayinfa, O. M. Braimoh, V. O. Edhere // *Clean Engineering Technology* / – 2022 – Vol. 7, 100447.

78. Fang S. Study on pyrolysis products characteristics of medical waste and fractional condensation of the pyrolysis oil / S. Fang, L. Jiang, P. Li, J. Bai, C. Chang // *Energy* / – 2020 – Vol. 195, 116969.

79. Хутская Н.Г. Энергосберегающие технологии термохимической конверсии биомассы и лигнокарбонатных отходов / Н.Г.Хутская // *Учебно-методическое пособие*. Минск. – 2015 –.

80. Lewandowski W.M. Efficiency and proportions of waste tyre pyrolysis products depending on the reactor type A review / W. M. Lewandowski, K. Januszewicz, W. Kosakowski // *Journal Analytical Applied Pyrolysis* / – 2019 – Vol. 140. P.25–53.

81. Zhang L. Role of Bioreactors in Microbial Biomass and Energy Conversion,” / L. Zhang, B. Zhang, X. Zhu, H. Chang, S. Ou, H. Wang // in *Green Energy and Technology* / – 2018 – Vol. 39.

82. Kumar V. Biomass Pyrolysis-Current status and future directions / V. Kumar, M. Nanda // *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* / – 2016 – Vol. 38. P. 2914–2921.

83. Bridgwater T. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading / T. Bridgwater // *Biomass Bioenergy*/ – 2012 – Vol.38. P. 68–94.

84. Яцун А. СВЧ-пиролиз изношенных автомобильных шин в присутствии гидроксида калия / Яцун А., Коновалов П.Н. // *Современные наукоемкие технологии* / – 2017 – Vol. 2. P. 83-87.

85. Huang Y.F. A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass / Y.F. Huang, P.T. Chiueh, S.-L. Lo // *Sustainable Environment Research* / – 2016 – Vol. 26. P. 103–109.

86. Kan T. Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters/ T. Kan, V. Strezov, T. Evans // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* / – 2015 – Vol. 57.

87. Lenz V. Smart Biomass Heat - Heat from Solid Biofuels as an Integral Part of a Future Energy System Based on Renewables / V. Lenz, A. Ortwein // *Chemical Engineering Technology* / – 2017 – Vol. 40.

88. Grycova B. Influence of potassium hydroxide and method of carbonization treatment in garden and corn waste microwave pyrolysis / B. Grycova, A. Pryszcz, P. Lestinsky, K. Chamradova // *Biomass Bioenergy* / – 2018 – Vol. 118. P. 40–45.
89. Parvez A. Microwave-assisted biomass pyrolysis polygeneration process using a scaled-up reactor: Product characterization, thermodynamic assessment and bio-hydrogen production / A. Parvez, M. T. Afzal, P. Jiang, and T. Wu // *Biomass Bioenergy* / – 2020 – Vol. 139, 105651.
90. Afzal M.T. Characteristics of biochar and bio-oil produced from wood pellets pyrolysis using a bench scale fixed bed, microwave reactor / M. T. Afzal // *Biomass Bioenergy* / – 2018 – Vol. 119.
91. Li J. Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review / J. Li // *Biomass Bioenergy* / – 2016 – Vol. 94. P. 228–244.
92. Li J. Microwave pyrolysis of herb residue for syngas production with in-situ tar elimination and nitrous oxides controlling / J. Li // *Fuel Processing Technology* / – 2021 – Vol. 221, 106955.
93. Huang Y.F. Effects of particle size, pretreatment, and catalysis on microwave pyrolysis of corn stover / Y.F. Huang, W.H. Kuan, C.Y. Chang // *Energy* / – 2017 – Vol. 143.
94. Tomczyk A. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects / A. Tomczyk, Z. Sokołowska, P. Boguta // *Review Environmental Science Biotechnology* / –2020 – Vol. 19.
95. Ethaib S. Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass Waste: A Mini Review / S. Ethaib // *Processes* / – 2020 – Vol.8, 1190.
96. Kamarul K. Effect of Particle Size and Temperature on Pyrolysis of Palm Kernel Shell / K. Kamarul // *International Journal of Engineering and Technology (UAE)* / – 2018 – Vol. 7. P. 118–124.
97. Leng L. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar / L. Leng // *Science of The Total Environment* / – 2021 –, 144204.

98. Pathy A. Prediction of pyrolytic product composition and yield for various grass biomass feedstocks / A. Pathy, S. Gopinath, R. S, M. Rajkumar, B. Paramasivan // *Biomass Convers Biorefin* / – 2020 – Vol. 10.
99. Fodah A. Microwave-assisted pyrolysis of agricultural residues: current scenario, challenges, and future direction / A. Fodah, M. Ghosal, and D. Behera // *International Journal of Environmental Science and Technology* / –2021– Vol. 19.
100. Suresh A. Microwave pyrolysis of coal, biomass and plastic waste: a review / A. Suresh // *Environmental Chemistry Letters, Springer Science and Business Media Deutschland GmbH*/ – 2021 – Vol. 19. № 5. P. 3609–3629.
101. Arshad H. Microwave assisted pyrolysis of plastic waste for production of fuels: a review / H. Arshad, S. Sulaiman, Z. Hussain, Y. Naz, and F. Basrawi // *MATEC Web of Conferences* / – 2017 – Vol. 131, 2005.
102. Gao N. “Biomass CO₂ gasification with CaO looping for syngas production in a fixed-bed reactor,” / N. Gao, M. Śliz, C. Quan, A. Bieniek, and A. Magdziarz // *Renewable Energy* / – 2021 – Vol. 167. P. 652–661.
103. Chen C. Microwave-assisted catalytic pyrolysis of *Dunaliella salina* using different compound additives / C. Chen // *Renewable Energy* / – 2020 – Vol. 149. P. 806–815.
104. P. Leskinen. Russian Forests and Climate Change. What Science Can Tell Us 11. // *European Forest Institute* / – 2020 –.
105. Mallakpour S. Sawdust, a versatile, inexpensive, readily available bio-waste: From mother earth to valuable materials for sustainable remediation technologies / S. Mallakpour, F. Sirous, C. M. Hussain // *Adv Colloid Interface Science* / – 2021 – Vol.295, 102492.
106. Ouafi R. Sawdust in the treatment of heavy metals-contaminated wastewater / R. Ouafi, Z. Rais, M. Taleb, M. Benabbou, M. Asri // in *Sawdust: Properties, Potential Uses and Hazards*/ – 2017 – P. 145–182.
107. Šćiban M. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust/ M. Šćiban, B. Radetić, Ž. Kevrešan, M. Klašnja // *Bioresource Technology* / – 2007 – Vol. 98. P. 402–409.

108. Yin Z. Preparation of superhydrophobic magnetic sawdust for effective oil/water separation / Z. Yin // *Journal Cleaner Production*/ – 2020 – Vol. 253,120058.

109. Huang Y.F. Microwave pyrolysis of rice straw: Products, mechanism, and kinetics/ Y.F. Huang, P.T. Chiueh, W.H. Kuan, S.L. Lo // *Bioresource Technology*/ – 2013 – Vol. 142. P. 620–624.

110. Huang Y.F. Total recovery of resources and energy from rice straw using microwave-induced pyrolysis/ Y. F. Huang, W. H. Kuan, S. L. Lo, C. F. Lin // *Bioresource Technology*/ – 2008 – Vol. 99. P. 8252–8258.

111. Zhao X. Microwave pyrolysis of wheat straw: Product distribution and generation mechanism/ X. Zhao, W. Wang, H. Liu, C. Ma, Z. Song // *Bioresource Technology*/ – 2014 – Vol. 158. P. 278–285.

112. Yao B. H₂-rich gas production from leaves / B. Yao, T. Xiao, X. Jie, S. Gonzalez-Cortes, P. P. Edwards // *Catal Today*/ – 2018 – Vol. 317. P. 43–49.

113. Luo H. “Low temperature microwave-assisted pyrolysis of wood sawdust for phenolic rich compounds: Kinetics and dielectric properties analysis,” / H. Luo, L. Bao, L. Kong, and Y. Sun // *Bioresource Technology*/ – 2017 – Vol.238. P.109–115.

114. Li L. Characteristics and kinetic analysis of pyrolysis of forestry waste promoted by microwave-metal interaction/ L. Li // *Energy* / – 2021 – Vol. 232, 121095.

115. C. M. Barry Carter Grant Norton. *Ceramic Materials Science and Engineering* / – 2007 –.

116. Шишкин В. Проектирование и изготовление тиглей для лабораторного и производственного использования / В. Шишкин, Д. Гуревич, Е. Егоров // *Функциональные материалы* / – 2013 – Vol. 20. P. 149–154.

117. Ritter J.E. *Керамические материалы в области высоких температур* / J. E. Ritter, C. Henager Jr., D. Singh, A. Kukla // *Springer Science & Business Media* / – 2012 –.

118. Абрамов А. Устройство и применение тиглей в химическом анализе / А. Абрамов, А. Панкин, О. Березина // *Химические волокна* / – 2013 – Vol. 2. P.140–144.

119. Borges F.C. Fast microwave assisted pyrolysis of biomass using microwave absorbent / F. C. Borges // *Bioresource Technology*/ – 2014 – Vol.156. P.267–274.

120. Du Z. Microwave-assisted pyrolysis of microalgae for biofuel production / Z. Du // *Bioresource Technology* / – 2011 – Vol.102. P.4890–4896.

121. Wu Q. Microwave-assisted pyrolysis of waste cooking oil for hydrocarbon bio-oil over metal oxides and HZSM-5 catalysts, / Q. Wu // *Energy Convers Management* / – 2020 – Vol.220, 113124.

122. Luo J. In-depth exploration of the energy utilization and pyrolysis mechanism of advanced continuous microwave pyrolysis / J. Luo // *Applied Energy* / – 2021 – Vol.292, 116941.

123. Morozov G. Development of microwave processes and complexes today / G. Morozov, O. Morozov // – 2015 –.

124. Dorokhov V.V. Composition of a gas and ash mixture formed during the pyrolysis and combustion of coal-water slurries containing petrochemicals/ V. V Dorokhov, G. V Kuznetsov, G. S. Nyashina, P. A. Strizhak // *Environmental Pollution*/ – 2021 – Vol.285, 117390.

125. Kan T. ChemInform Abstract: Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters / T. Kan, V. Strezov, T. Evans // *ChemInform* / –2016 – Vol. 47.

126. Grycova B. Influence of potassium hydroxide and method of carbonization treatment in garden and corn waste microwave pyrolysis/ B. Grycova, A. Pryszcz, P. Lestinsky, K. Chamradova // *Biomass Bioenergy* / – 2018 – Vol.118. P.40–45.

127. Parvez A.M. Microwave-assisted biomass pyrolysis polygeneration process using a scaled-up reactor: Product characterization, thermodynamic

assessment and bio-hydrogen production/ A. M. Parvez, M. T. Afzal, P. Jiang, T. Wu // *Biomass Bioenergy* / – 2020 – Vol.139, 105651.

128. Suriapparao D. Bio-Oil Production from *Prosopis juliflora* via Microwave Pyrolysis / D. Suriapparao, P. Natarajan, R. Vinu // *Energy & Fuels* / – 2015 – Vol.29. P.2571–2581.\

129. Nhuchhen D.R. Characteristics of biochar and bio-oil produced from wood pellets pyrolysis using a bench scale fixed bed, microwave reactor / D. R. Nhuchhen, M. T. Afzal, T. Dreise, A. A. Salema // *Biomass Bioenergy* / – 2018 – Vol.119. P.293–303.

130. Li J. Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review / J. Li // *Biomass Bioenergy* / – 2016 – Vol.94. P.228–244.

131. Li J. Microwave pyrolysis of herb residue for syngas production with in-situ tar elimination and nitrous oxides controlling/ J. Li // *Fuel Processing Technology* / – 2021 – Vol.221, 106955.

132. Huang Y.F. Effects of particle size, pretreatment, and catalysis on microwave pyrolysis of corn stover / Y.F. Huang, W.H. Kuan, and C.Y. Chang // *Energy* / – 2018 – Vol.143. P.696–703.

133. Mohammed.A.A. Air gasification of empty fruit bunch for hydrogen-rich gas production in a fluidized-bed reactor / A. A. Mohammed, A. Salmiaton, M. S. Mohammad, A. Fakhru'l-Razi // *Energy Convers Management* / – 2011 – Vol.52. P.1555–1561.

134. Yu D. Comprehensive techno-economic investigation of biomass gasification and nanomaterial based SOFC/SOEC hydrogen production system / D. Yu, J. Hu, W. Wang, B. Gu // *Fuel* / – 2023 – Vol. 333, 126442.

135. Caicedo-Zuñiga J. Laboratory and field testing to characterize the compaction of sugarcane agricultural residue bales / J. Caicedo-Zuñiga, F. Casanova, J. Duque, and J. Jaime García // *Energy Conversion and Management* / – 2022 – Vol. 16, 100326.

136. Sitek T. Thermogravimetric analysis of solid biomass fuels and corresponding emission of fine particles / T. Sitek, J. Pospíšil, J. Poláček, R. Chýlek // *Energy* / – 2021 – Vol. 237, 121609.
137. Kung K.S. Multi-scale analysis of drying thermally thick biomass for bioenergy applications / K. S. Kung, A. F. Ghoniem // *Energy* / – 2019 – Vol.187, 115989.
138. Santos J. Valorisation of lignocellulosic biomass investigating different pyrolysis temperatures/ J. Santos, M. Ouadi, H. Jahangiri, A. Hornung // *Journal of the Energy Institute* / – 2020 – Vol. 93. № 5. P.1960 –1969.
139. Odeyemi S.O. Physical and mechanical properties of cement-bonded particle board produced from African balsam tree (*Populous Balsamifera*) and periwinkle shell residues / S. O. Odeyemi, R. Abdulwahab, A. G. Adeniyi, O. D. Atoyebi // *Results in Engineering* / – 2020 – Vol. 6, 100126.
140. Riva L. Analysis of optimal temperature, pressure and binder quantity for the production of biocarbon pellet to be used as a substitute for coke / L. Riva // *Applied Energy* / – 2019 – Vol. 256, 113933.
141. Kieush L. Investigation on the influence of wood pellets on the reactivity of coke with CO₂ and its microstructure properties / L. Kieush, J. Schenk, A. Pfeiffer, A. Koveria, G. Rantitsch, H. Hopfinger // *Fuel* / – 2022 – Vol. 309, 122151.
142. Koesoemadinata V.C. The effectiveness of biological pretreatment of oil palm empty fruit bunch on its conversion into Bio-Coke / V. C. Koesoemadinata // *Bioresource Technology Report* / – 2021 – Vol. 15, 100765.
143. Somorin T. Pyrolysis characteristics and kinetics of human faeces, simulant faeces and wood biomass by thermogravimetry–gas chromatography–mass spectrometry methods / T. Somorin // *Energy Reports* / – 2020 – Vol. 6. P. 3230–3239.
144. Erses Yay A.S. Hydrothermal carbonization of olive pomace and determining the environmental impacts of post-process products/ A. S. Erses Yay,

B. Birinci, S. Açıklan, K. Yay // *Journal Cleaner Production* / – 2021 – Vol. 315, 128087.

145. Mu L. Comparative investigation on the pyrolysis of crop, woody, and herbaceous biomass: Pyrolytic products, structural characteristics, and CO₂ gasification / L. Mu // *Fuel* / – 2023 – Vol. 335, 126940.

146. Trubetskaya A. The effect of particle size, temperature and residence time on the yields and reactivity of olive stones from torrefaction/ A. Trubetskaya // *Renewable Energy* / – 2020 – Vol. 160. P. 998–1011.

147. Yeletsky P.M. Conversion of natural feedstocks to porous carbons via carbonization in fluidized catalyst bed followed by leaching the feedstock mineral template phase: A comparison of biomass and sedimentary raw materials / P. M. Yeletsky, Y. V Dubinin, N. A. Yazykov, R. B. Tabakaev, K. A. Okotrub, V. A. Yakovlev // *Fuel Processing Technology* / – 2022 – Vol. 226, 107076.

148. Achinas S. A Technological Overview of Biogas Production from Biowaste / S. Achinas, V. Achinas, G.-J. Euverink // *Green Chemical Engineering – Review* / – 2017 – Vol. 3. P.299–307.

149. Mohammed M.A.A. Air gasification of empty fruit bunch for hydrogen-rich gas production in a fluidized-bed reactor / M. A. A. Mohammed, A. Salmiaton, M. S. Mohammad Amran, A. Fakhru'l-Razi // *Energy Convers Management* / – 2011 – Vol. 52. № 2. P. 1555–1561.

150. Ahmad A.A. Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation/ A. A. Ahmad, N. Zawawi, F. Kasim, A. Inayat, A. Khasri // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* / – 2016 – Vol. 53. P. 1333–1347.

151. Li J. Hydrogen-rich gas production by steam gasification of palm oil wastes over supported tri-metallic catalyst / J. Li, Y. Yin, X. Zhang, J. Liu, R. Yan // *International Journal Hydrogen Energy* / – 2009 – Vol. 34. № 22. P. 9108–9115.

152. Salema A.A. Microwave induced pyrolysis of oil palm biomass / A. A. Salema, F. N. Ani // *Bioresource Technology* / – 2011 – Vol. 102. № 3. P. 3388–3395.

153. Zhang S. High quality syngas production from microwave pyrolysis of rice husk with char-supported metallic catalysts / S. Zhang, Q. Dong, L. Zhang, Y. Xiong // *Bioresource Technology* / – 2015 – Vol. 191. P.17–23.
154. Salema A.A. Numerical simulation of heating behaviour in biomass bed and pellets under multimode microwave system / A. A. Salema, M. T. Afzal // *International Journal of Thermal Sciences* / – 2015 – Vol. 91. P. 12–24.
155. Mishra R. Pyrolysis of three waste biomass: Effect of biomass bed thickness and distance between successive beds on pyrolytic products yield and properties / R. Mishra, K. Mohanty // *Renewable Energy* / – 2019 – Vol.141.
156. Molina J. Sample Movement Optimisation for Uniform Heating in Microwave Heating Ovens / J. Molina, J. Monzó-Cabrera, J. Catala-Civera // *International Journal of RF and Microwave Computer-Aided Engineering* / –2007 – Vol. 17. P.142–152.
157. Dinčov D.D. Heat and mass transfer in two-phase porous materials under intensive microwave heating / D. D. Dinčov, K. Parrott, K. Pericleous // *Journal Food Engineering* / – 2004 – Vol. 65. P. 403–412.
158. Luo J. In-depth exploration of mechanism and energy balance characteristics of an advanced continuous microwave pyrolysis coupled with carbon dioxide reforming technology to generate high-quality syngas / J. Luo, R. Ma, J. Sun, G. Gong, S. Sun, H. Li // *Bioresource Technology* / – 2021 – Vol. 341, 125863.
159. Luo J. In-depth exploration of the energy utilization and pyrolysis mechanism of advanced continuous microwave pyrolysis / J. Luo // *Applied Energy* / – 2021 – Vol. 292, 116941.
160. Yang Y. Structural design and electromagnetic wave absorbing performance optimization of lightweight foam cement-based metamaterials / Y. Yang // *Construct Build Matters* / – 2024 – Vol. 438, 137191.
161. Salema A. Numerical simulation of heating behaviour in biomass bed and pellets under multimode microwave system / A. Salema // *International Journal of Thermal Sciences* / – 2015 – Vol. 91. P.12–24.

162. Dorokhov V.V. “Composition of a gas and ash mixture formed during the pyrolysis and combustion of coal-water slurries containing petrochemicals,” / V. V Dorokhov, G. Kuznetsov, G. Nyashina, P. Strizhak // *Environmental Pollution* / – 2021 – Vol. 285, 117390.

163. Thi Q.V. Innovation in hierarchical metal organic framework derivatives toward electromagnetic wave absorption / Q. V. Thi // *Composite Structure* / – 2024 – Vol. 345, 118390.

164. Brodie G. The Influence of Load Geometry on Temperature Distribution During Microwave Heating / G. Brodie // *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers* / – 2008 – Vol.51. P. 1401–1413.

165. Haykiri-Acma H. The role of particle size in the non-isothermal pyrolysis of hazelnut shell / H. Haykiri-Acma // *Journal Analytical Applied Pyrolysis* / – 2006 – Vol. 75. № 2. P. 211–216.

166. McKendry P. Energy Production from Biomass (Part 2): Conversion technologies / P. McKendry // *Bioresource Technology* / – 2002 – Vol. 83. P. 47–54.

167. Shepherd B. Microwave Pyrolysis of Biomass within a Liquid Medium / B. Shepherd // *Journal Analytical Applied Pyrolysis* / – 2018 – Vol. 134.

168. Omar R. Characterization of empty fruit bunch for microwave-assisted pyrolysis / R. Omar, A. Idris, R. Yunus, K. Khalid, M. I. Isma // *Fuel* / –2011 – Vol. 90. P. 1536–1544.

169. Glushkov D. Relative Environmental, Economic, and Energy Performance Indicators of Fuel Compositions with Biomass / D. Glushkov, G. Nyashina, V. Medvedev, K. Vershinina // *Applied Sciences* / – 2020 – Vol.10, 2092.

170. Beneroso D. Influence of the microwave absorbent and moisture content on the microwave pyrolysis of an organic municipal solid waste / D. Beneroso, J. Bermudez Menendez, A. Arenillas, J. A. Menéndez // *Journal Analytical Applied Pyrolysis* / – 2013 – Vol.105.

171. Hosseini M. Steam and air fed biomass gasification: Comparisons based on energy and exergy / M. Hosseini, I. Dincer, M. Rosen // *International Journal Hydrogen Energy* / – 2012 – Vol. 37. P.16446–16452.
172. Zhang H. Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N₂, CO₂, CO, CH₄ and H₂ atmospheres / H. Zhang // *Bioresource Technology* – 2011 – Vol. 102. P. 4258–4264.
173. Lin J. Microwave pyrolysis of food waste for high-quality syngas production: Positive effects of a CO₂ reaction atmosphere and insights into the intrinsic reaction mechanisms / J. Lin // *Energy Convers Management* / – 2020 – Vol. 206.
174. Abuadala A. Exergy analysis of hydrogen production from biomass gasification / A. Abuadala, I. Dincer, G. F. Naterer // *International Journal Hydrogen Energy* / – 2010 – Vol. 35. № 10. P. 4981–4990.
175. Umeki K. High temperature steam-only gasification of woody biomass / K. Umeki, K. Yamamoto, T. Namioka, K. Yoshikawa // *Applied Energy* / – 2010 – Vol. 87. № 3. P. 791–798.
176. Puig-Arnavat M. Review and analysis of biomass gasification models / M. Puig-Arnavat, J. C. Bruno, A. Coronas // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* / – 2010 – Vol. 14. № 9. P. 2841–2851.
177. Ptasiński K.J. Exergetic evaluation of biomass gasification / K. J. Ptasiński, M. J. Prins, A. Pierik // *Energy* / – 2007 – Vol. 32. № 4. P. 568–574.
178. Abuadala A. Efficiency evaluation of dry hydrogen production from biomass gasification / A. Abuadala, I. Dincer // *Thermochemical Acta* / – 2010 – P. 127–134.
179. Chang A. Biomass gasification for hydrogen production / A. Chang, H.F. Chang, F.J. Lin, K.H. Lin, C.H. Chen // *Fuel and Energy Abstracts* / – 2011 – Vol. 36. P.14252–14260.
180. Parvez A. Gasification reactivity and synergistic effect of conventional and microwave pyrolysis derived algae chars in CO₂ atmosphere / A. Parvez // *Journal of the Energy Institute* / – 2018 – Vol. 92.

181. Haeldermans T. Microwave assisted and conventional pyrolysis of MDF – characterization of the produced biochars / T. Haeldermans // - 2018 -.

182. Domínguez A. Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich gas / A. Domínguez // *Journal Analytical Applied Pyrolysis* / – 2007 – Vol. 79. P.128–135.

183. Kostas E. The application of microwave heating in bioenergy: A review on the microwave pre-treatment and upgrading technologies for biomass / E. Kostas, D. Beneroso, J. Robinson // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* / – 2017 – Vol.77. P. 12–27.

184. Su G. Pyrolysis of waste oils for the production of biofuels: A critical review / G. Su, H. C. Ong, Md. M. Rahman, T. M. Mahlia, Y. S. Ok // *Journal Hazard Materials* / – 2021 – Vol. 424, 127396.

185. Cantrell K. Impact of Pyrolysis Temperature and Manure Source on Physicochemical Characteristics of Biochar / K. Cantrell, P. G. Hunt, M. Uchimiya, J. Novak, K. Ro // *Bioresource Technology* / – 2012 – Vol. 107. P. 419–428.

186. Bing W. Microwave-assisted fast pyrolysis of waste tires: Effect of microwave power on products composition and quality / W. Bing, Z. Hongbin, D. Zeng, F. Yuefeng, Q. Yu, X. Rui // *Journal Analytical Applied Pyrolysis* / – 2020 – Vol.155, 104979.

187. Parvez A. Conventional and microwave-assisted pyrolysis of gumwood: A comparison study using thermodynamic evaluation and hydrogen production / A. Parvez, T. Wu, M. T. Afzal, S. Mareta, T. He, M. Zhai // *Fuel Processing Technology* / – 2019 – Vol. 184. P. 1–11.

188. Huang Y.F. Effects of lignocellulosic composition and microwave power level on the gaseous product of microwave pyrolysis / Y.F. Huang, P.T. Chiueh, W.H. Kuan, S.L. Lo // *Energy* / – 2015 – Vol. 89.

189. Menéndez J.A. Evidence of Self-Gasification during the Microwave-Induced Pyrolysis of Coffee Hulls / J. A. Menéndez, A. Domínguez, Y. Fernandez Diez, J. Pis // *Energy & Fuels* / – 2006 – Vol. 21.

190. Zabaniotou A. Pyrolysis of used automobile tires and residual char utilization / A. Zabaniotou, G. Stavropoulos // *Journal Analytical Applied Pyrolysis* / – 2003 – Vol. 70. P. 711–722.

191. Pan L. Kinetic Study on the Pyrolysis of Medium Density Fiberboard: Effects of Secondary Charring Reactions / L. Pan, Y. Jiang, L. Wang, W. Xu // *Energies* / – 2018 – Vol.11, 2481.

192. Mallakpour S. Sawdust, a versatile, inexpensive, readily available bio-waste: From mother earth to valuable materials for sustainable remediation technologies / S. Mallakpour, F. Sirous, C. M. Hussain // *Advertise Colloid Interface Science* / – 2021 – Vol. 295, 102492.

193. Xia S. Evaluation of Pyrolysis Reactivity, Kinetics, and Gasification Reactivity of Corn Cobs after Torrefaction Pretreatment / S. Xia, A. Zheng, K. Zhao, Z. Zhao, H. Li // *Energies* / – 2022 – Vol. 15, 9277.

194. Klinger J. Effect of biomass type, heating rate, and sample size on microwave-enhanced fast pyrolysis product yields and qualities / J. Klinger // *Applied Energy* / – 2018 – Vol. 228. P. 535–545.

195. Beis S. Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: Influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions / S. Beis, Ö. Onay, Ö. M. Koçkar // *Renewable Energy* / – 2002 – Vol. 26. P. 21–32.

196. Akhtar J. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis / J. Akhtar, N. A. Saidina Amin // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* / – 2012 – Vol.16. P. 5101–5109.

197. Paramasivan M.S.S. Evaluation of influential factors in microwave assisted pyrolysis of sugarcane bagasse for biochar production / M. S. S. Paramasivan, B. Paramasivan // *Environmental Technology Innovation* / – 2021 – Vol. 24, 101939.

198. Shang H. Effect of additives on the microwave-assisted pyrolysis of sawdust / H. Shang, R.R. Lu, L. Shang, W.H. Zhang // *Fuel Processing Technology* / – 2015 – Vol.131. P. 167–174.

199. Bu Q. Phenol and phenolics from lignocellulosic biomass by catalytic microwave pyrolysis / Q. Bu // *Bioresource Technology* / – 2011 – Vol.102. P. 7004–7007.
200. Zhou R. The effects of pyrolytic conditions on microwave pyrolysis of prairie cordgrass and kinetics / R. Zhou, H. Lei, J. Julson // *Journal Analytical Applied Pyrolysis* / – 2013 – Vol. 101. P. 172–176.
201. Zhou R. Effects of reaction temperature, time and particle size on switchgrass microwave pyrolysis and reaction kinetics/ R. Zhou, H. Lei, J. Julson // *International Journal of Agricultural and Biological Engineering* / – 2013 – Vol. 6.
202. Cheng S. Microwave Irradiation Pyrolysis of Rice Straw in Ionic Liquid / S. Cheng, Z. Zhang, D. Zhang, Y. Deng // *Bioresources* / – 2013 – Vol.8.
203. Wu L. Temperature-rising characteristics and product analysis of low-rank coal microwave pyrolysis under CH₄ atmosphere / L. Wu // *Journal Analytical Applied Pyrolysis* / – 2019 – Vol.141, 104632.
204. Lei H. The Effects of Reaction Temperature and Time and Particle Size of Corn Stover on Microwave Pyrolysis / H. Lei, S. Ren, J. Julson // *Energy & Fuels* / – 2009 – Vol.23.
205. Haiping Y. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis / Y. Haiping, R. Yan, H. Chen, D. Lee, C. Zheng // *Fuel* / – 2007 – Vol. 86. P.1781–1788.
206. Gani A. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass / A. Gani, I. Naruse // *Renewable Energy* / – 2007 – Vol.32. P. 649–661.
207. Шахов С. Математическая модель процесса теплообмена в дымогенераторе между газом, насадкой и материалом в барабане / Шахов С. Мальцева О, Сухарев И. // *Современные проблемы науки и образования*. – 2015 – № 1 (часть 2).
208. Шимановский А. “Применение метода конечных элементов в решении задач прикладной механики” / А. Шимановский, А. Путято // *Учебно-методическое пособие для студентов технических специальностей*. – 2008 –

209. Лурье Ю.Ю. “Справочник по аналитической химии.” / Лурье Ю. Ю. // – 1971 –.

210. Arabiourrutia M. Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis – A review / M. Arabiourrutia, G. Lopez, M. Artetxe, J. Alvarez, J. Bilbao, M. Olazar // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* / – 2020 – Vol.129.

211. Da Costa T. Technical and environmental assessment of forestry residues valorisation via fast pyrolysis in Ireland / T. da Costa // *Biomass Bioenergy* / – 2023 – Vol.173, 106766.

212. Цуканов М. Пути применения вторичных продуктов пиролиза / Цуканов М // *Universum: технические науки* / – 2021 – Vol.4 № 85.

213. Ullah S. Biochar Application for the remediation of salt-affected soils: Challenges and Opportunities / S. Ullah, S. Dahlawi, A. Naeem, Z. Rangel, R. Naidu // *Science of The Total Environment* / – 2018 – P. 625.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Акты и заключения об использовании результатов исследований



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИШЭ НИ ТПУ

к.т.н., доцент

Матвеев А.С.

2024 г.

А К Т

об использовании результатов диссертационной работы
Швеца Анатолия Сергеевича
«Термическое разложение композиционной биомассы при микроволновом нагреве» в
образовательном процессе, реализуемом сотрудниками
НОЦ И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики НИ ТПУ

Представленные в диссертационной работе аспиранта Швеца Анатолия Сергеевича результаты экспериментальных исследований используются в качестве рекомендаций по созданию эффективных технологических решений для переработки композиционной биомассы при помощи микроволновых нагревательных систем. Швец А.С. создал два испытательных стенда, на которых проводятся лабораторные работы магистрантами НОЦ И.Н. Бутакова в рамках дисциплины «Технические измерения, приборы и средства автоматизации».

Интерес представляют результаты исследований Швеца А.С. в виде зависимостей интегральных характеристик, в частности, времени задержки, длительности термического разложения, концентрации компонентов генераторного газа, от совокупности изученных входных параметров. Экспериментально установленные значения времени задержки термического разложения позволяют задавать оптимальные условия работы реакторов и выдерживать требуемые параметры процесса переработки композиционной биомассы при микроволновом нагреве.

Настоящий акт подтверждает, что выводы и практические рекомендации, приведенные в диссертационной работе аспиранта Швеца А.С., используются при разработке образовательных курсов с целью обучения студентов и магистрантов ресурсоэффективным системам и энергоэффективным технологиям переработки композиционных топлив в процессе микроволнового нагрева. Созданные экспериментальные методики и полученные при проведении экспериментов результаты Швеца А.С. используются в рамках дисциплин: «Моделирование тепловых процессов», «Методология экспериментальных исследований теплоэнергетических процессов», «Технические измерения, приборы и средства автоматизации», «Научно-исследовательская (проектная) работа в семестре».

При разработке лекционных курсов и учебно-методических материалов для ведения дисциплин по направлению подготовки «13.04.01 Теплоэнергетика и теплотехника» в рамках образовательной программы «Автоматизация теплоэнергетических процессов» использованы:

- экспериментальные данные по исследованию разложения смесей на основе биомассы с учетом группы определяющих параметров (мощность СВЧ, структура слоя, тип и свойства материала);

- экспериментальные данные по характеристикам взаимосвязанных процессов тепломассопереноса, фазовых превращений и химического реагирования при термическом разложении композиционной биомассы;
- результаты выполненных экспериментальных исследований и разработанные физические и математические модели, содержащие элементы новых знаний в области термического разложения композиционной биомассы при интенсивном микроволновом нагреве;
- экспериментальные данные, являющиеся основой для верификации математических моделей, алгоритмов численного решения задач термического разложения композиционной биомассы при разных параметрах и условиях микроволнового нагрева;
- разработанные схемы микроволновых реакторов непрерывного действия, рассчитанные на основе экспериментальных данных, результатов моделирования и аналитических исследований, необходимые и достаточные входные параметры работы реактора для эффективного термического разложения композиционной биомассы.

Применение полученных в диссертационной работе результатов и сформулированных рекомендаций позволяет использовать их, кроме того, для подготовки специалистов в области промышленной теплоэнергетики с используемой номенклатурой сырьевой базы, технологиями получения генераторного газа, его использования в качестве источника энергии, улучшения экологической обстановки вблизи теплоэнергетических объектов. Проведенные исследования позволили обосновать для данной целевой аудитории рентабельность применения микроволновых реакторов при термическом разложении композиционной биомассы с применением различных газифицирующих сред (воздух, пар, дымовые газы).

Целесообразно также отметить, что результаты диссертационных исследований стали основанием для актуализации содержания дисциплин, направленных на обучение современным системам конверсии топлив на основе биомассы как при подготовке аспирантов, обучающихся по специальностям: 2.4.6 – Теплофизика и прикладная теплотехника, 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника, 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Руководитель НОЦ И.Н. Бутакова
д.т.н., профессор

 / Заворин А.С.



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и
стратегическим проектам
Национального исследовательского
Томского политехнического университета
А.С. Гоголев

«12» 03 2024 г.

А К Т

об использовании результатов диссертационной работы Швеца Анатолия Сергеевича «Термическое разложение композиционной биомассы при микроволновом нагреве» при выполнении научных проектов сотрудниками Национального исследовательского Томского политехнического университета

Результаты диссертационной работы Швеца А.С. «Термическое разложение композиционной биомассы при микроволновом нагреве», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы при реализации научно-исследовательских проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития энергетики. В Исследовательской школе физики высокоэнергетических процессов ТПУ при выполнении нескольких проектов использованы результаты экспериментальных исследований Швеца А.С.

Наиболее близким по содержанию к тематике диссертации Швеца А.С. является проект РФФИ № 19-53-80019 «Оценка жизненного цикла снижения выбросов CO₂ путем энергоэффективного пиролиза и газификации композиционной биомассы». Полученные при выполнении диссертационного исследования результаты и разработанные физические и математические модели представляют новые знания в области термического разложения композиционной биомассы при интенсивном микроволновом нагреве. Экспериментальные данные являются основой для верификации математических моделей, алгоритмов численного решения задач термического разложения композиционной биомассы при разных параметрах микроволнового нагрева. Результаты исследований и прогностические модели целесообразно использовать в теплоэнергетической отрасли промышленности для расширения номенклатуры сырьевой базы, обеспечения получения генераторного газа, его использования в качестве источника энергии, улучшения экологической обстановки вблизи теплоэнергетических объектов.

Другой научный проект Приоритет-2030-ЭБ-018-202-2024 «Мультиотопливные технологии замкнутого цикла для энергоустановок и двигателей» предусматривает разработку уникальных испытательных стендов и установок для трансфера научных разработок в реальные технологии теплоэнергетики. Результаты диссертационных исследований Швеца А.С.

применены при разработке реакторов термической конверсии биомассы в различных газифицирующих средах.

Крупный научный проект «Фундаментальные исследования процессов горения и детонации применительно к развитию основ энерготехнологий» в рамках Соглашения о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидии в соответствии с пунктом 4 статьи 78.1 Бюджетного кодекса Российской Федерации от 29.09.2020 № 075-15-2020-806 в интересах Института теплофизики СО РАН реализован в ТПУ в 2020–2023 гг. Одним из основных научных результатов выполнения научного проекта является создание унифицированных моделей термической конверсии энергоресурсов в виде смесей твердых и жидких компонентов. На основании результатов систематических исследований Швеца А.С. сотрудникам ТПУ удалось определить наиболее эффективные топливные композиции с учетом экологических, экономических, энергетических, технологических и социальных индикаторов. Для выполнения таких мультикритериальных оценок необходимы большие базы данных. Диссертационные исследования Швеца А.С. позволили наполнить соответствующую базу данными о характеристиках продуктов термического разложения биомассы с различными добавками.

Директор ИШФВП



Д.О. Глушков