

УДК 662.7; 662.641

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЧ-ПИРОЛИЗА ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОПЛИВ

Табакеев Роман Борисович¹,
r.b.tabakaev@utmn.ru

Димитрюк Игорь Дмитриевич¹,
i.d.dimitryuk@utmn.ru

Калинич Иван Константинович²,
ikk5@tpu.ru

Астафьев Александр Владимирович¹,
a.v.astafev@utmn.ru

Гиль Андрей Владимирович²,
angil@tpu.ru

Ибраева Канипа Талгатовна¹,
k.ibraeva@utmn.ru

Чумерин Павел Юрьевич²,
chumerinpy@tpu.ru

¹ Тюменский государственный университет,
Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью поиска технологий, позволяющих повысить экологичность использования органических топлив в процессе энергообеспечения.

Цель: исследование СВЧ-пиролиза твердых органических топлив, имеющих различную степень метаморфического преобразования.

Объект: твердые органические топлива, имеющие разную степень метаморфического преобразования, а именно древесные отходы (сосновые опилки), низинный торф (месторождение Суховское, Томская область), бурый уголь (месторождение Таловское, Томская область), каменный уголь (марка Д, Кузнецкий бассейн, Кузбасс).

Методы. Характеристики исходного топлива определены согласно общепринятым методикам: влажность – ГОСТ Р 52917-2008, выход летучих веществ – по ГОСТ Р 55660-2013. Зольность опилок определяли согласно ГОСТ Р 56881-2016, торфа – ГОСТ 11306-2013, углей – ГОСТ Р 55661-2013. Принципиальная разница использованных стандартов в части определения зольности заключается в предписанных параметрах процедуры анализа (температура, скорость, время). Определение теплоты сгорания осуществляли при помощи калориметра АБК-1В (РЭТ, Россия) согласно ГОСТ 147-2013. Элементный состав исходного сырья и твердого углеродистого остатка после его переработки (С, Н, N, S) устанавливали при помощи анализатора Vario Micro Cube (Elementar, Германия), используя в качестве поверки стандартный образец (Sulfanilamide). Исследование переработки рассматриваемых топлив методом традиционного медленного пиролиза в слое осуществлено методом синхронного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии при помощи прибора STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Germany). СВЧ-пиролиз реализован на специально разработанном экспериментальном стенде (мощность магнетрона 750 Вт, несущая частота 2,45 ГГц). Состав пиролизного газа (содержание таких компонентов, как H₂, CH₄, CO, CO₂) в режиме реального времени регистрировался при помощи газоанализатора Тест-1 (Бонэр, Россия).

Результаты. Методом дифференциального-термического анализа установлено, что температура окончания термического преобразования для биомассы (опилки и торф) составляет 600–650 °С, для бурого угля – 850 °С, каменного угля – 900 °С. При сравнении результатов медленного слоевого и СВЧ видов пиролиза отмечено, что при СВЧ-пиролизе топлива образуется на 9,5–11,7 % меньше твердого углеродистого остатка, увеличивается выход летучих (жидких и газообразных продуктов). При этом генерируемый в процессе СВЧ-пиролиза пиролизный газ практически не содержит в своем составе балластного CO₂, что в совокупности с низким выходом углеродистого остатка свидетельствует о более высоком КПД термической переработки топлива по сравнению с медленным слоевым пиролизом. Отмечено, что с увеличением степени метаморфизма топлива в процессе СВЧ-пиролиза снижается доля генерируемого синтез-газа (H₂+CO) по отношению к получаемому количеству метана, что связано с составом исходного перерабатываемого сырья: изменение (CO+H₂)/CH₄ в пиролизном газе коррелирует с изменением (H+O)/C в исходных топливах.

Ключевые слова:

Энергетика, твердое топливо, термическая переработка, СВЧ-пиролиз, медленный слоевой пиролиз, пиролизный газ.

Введение

Процесс получения тепло- и электроэнергии из органического сырья связан с большим количеством вредных выбросов и парниковых газов [1–3], приводящих к антропогенному загрязнению окружающей среды и изменению климата. При этом, согласно многочисленным прогнозам экспертов [4–7], органическое топливо еще на протяжении длительного времени будет занимать существенную долю в энергетической отрасли. В связи с этим актуален поиск техноло-

гий, позволяющих повысить экологичность использования ископаемых топлив в процессе энергообеспечения. С этой точки зрения перспективным направлением видится предварительная термическая переработка органических ресурсов в энергетически ценные жидкие и газообразные топлива в совокупности с сепарацией побочного продукта – твердого углеродистого остатка. Данный подход позволяет сократить количество золошлаковых отходов и выбросов углекислого газа, являющегося одной из основных при-

чин глобального потепления. При этом особый интерес при термической переработке органических ресурсов возникает к преобразованию биомассы как возобновляемого и CO_2 -нейтрального сырья.

Одним из наиболее распространенных способов переработки органических топлив является пиролиз. Пиролиз представляет собой процесс термической деструкции органических веществ под действием температуры при отсутствии окислительной среды. В отличие от газификации данный процесс реализуется при относительно низких температурах (менее 450–900 °С), что требует меньших энергозатрат и позволяет реализовывать процесс, используя доступные конструкционные материалы (например, низколегированная жаропрочная сталь перлитного класса 12Х1МФ). При этом получаемые продукты (жидкость, газ и твердый остаток) имеют наибольшую теплотворную способность. Обычно пиролиз классифицируют: по величине температуры процесса (низкотемпературный – 450–550 °С, среднетемпературный 600–750 °С, высокотемпературный – 750–900 °С); скорости нагрева (медленный – до 60 °С/мин, промежуточный – от 1 до 10 °С/с, быстрый – от 10 до 200 °С/с и мгновенный – свыше 1000 °С/с); и способу превращения различных видов энергии в тепловую, для осуществления нагрева (например, превращения электрической энергии в тепловую путем омического нагрева, индукционного нагрева, ВЧ и СВЧ нагрева, электрической дугой и т. п.) и др. [8, 9].

В последнее время особое внимание уделяется СВЧ-пиролизу, который имеет ряд преимуществ перед наиболее распространенным медленным слоевым пиролизом [10]. Во-первых, передача энергии сырью происходит мгновенно и во всем объеме, при этом КПД преобразования СВЧ-энергии в тепловую равен практически 100 % [11]. Это снижает ресурсные затраты процесса и позволяет добиться большей степени разложения сырья. Во-вторых, полученные продукты обладают улучшенными характеристиками по сравнению с аналогичными продуктами медленного вида пиролиза. Например, углеродистый остаток содержит на 20 % больше углерода и имеет более высокую пористость и развитую поверхность (высокое значение удельной поверхности) [12], что является положительным фактором при использовании в качестве сорбента. Получаемый газ является низкозабалластным, так как в его составе содержится лишь небольшое количество негорючего CO_2 (не более 5,5 %) [13], а также отличается высокой концентрацией компонентов синтез-газа ($\text{H}_2 + \text{CO}$) [13, 14].

При этом стоит отметить, что существенное влияние на процесс СВЧ-переработки оказывают как вид и характеристики исходного сырья (степень метаморфизма, доля неорганической части и её состав, состав органической части и др.), так и параметры самого процесса (мощность излучения, частота, время воздействия и др.). Например, в работе [15] изучены соотношения выхода продуктов переработки кукурузной соломы при изменении температуры и времени реакции, а также размера частиц исходного топлива. Подобные исследования проведены Т.О. Крапив-

ницкой [12, 16] применительно к переработке торфа и M.S. Said и др. [17] по отношению к гроздьям плодов масличной пальмы. В работе [18] изучено влияние массы образца на количество необходимой энергии для его СВЧ-переработки. Установлено, что при увеличении массы навески с 5 до 100 г энергозатраты снижаются практически вдвое, после чего остаются на постоянном уровне. Представлены исследования [19, 20], отражающие влияние целого ряда рабочих параметров (температура процесса, время выдержки, добавление катализатора и др.) на количественный выход жидких продуктов микроволнового пиролиза некоторых видов биомассы. Кроме того, показана возможность получения товарных продуктов из илового осадка сточных вод и угля посредством СВЧ-пиролиза [11–13, 19].

Из вышеперечисленного следует отметить, что на данный момент существует ряд работ по изучению микроволнового воздействия на специфические для конкретных регионов виды органического сырья. Для дальнейшего развития технологий СВЧ-пиролиза актуальной задачей исследований является изучение процессов СВЧ-переработки различных по составу, доли минерализации и характеристикам видов органического сырья и влияния параметров процесса на его эффективность, выход и характеристики конечных продуктов. В связи с этим целью настоящей работы является исследование СВЧ-пиролиза твердых органических топлив, находящихся на разной стадии метаморфизма.

Методика исследования

Объект исследования

В качестве объектов исследования рассмотрены твердые органические топлива, имеющие различную степень метаморфизма: древесные отходы (сосновые опилки), низинный торф (месторождение Суховское, Томская область), бурый уголь (месторождение Таловское, Томская область), каменный уголь (марка Д, Кузнецкий бассейн, Кузбасс). Топлива выдержаны до воздушно-сухого состояния и проанализированы согласно аттестованным методикам (ГОСТ): влажность – ГОСТ Р 52917-2008 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе», выход летучих веществ – по ГОСТ Р 55660-2013 «Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ». Зольность опилок определяли согласно ГОСТ Р 56881-2016 «Биомасса. Определение зольности стандартным методом», торфа – ГОСТ 11306-2013 «Торф и продукты его переработки. Методы определения зольности», углей – ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение зольности». Принципиальная разница использованных стандартов в части определения зольности заключается в предписанных параметрах процедуры анализа (температура, скорость, время). Определение теплоты сгорания осуществляли при помощи калориметра АБК-1В (РЭТ, Россия) согласно ГОСТ 147-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания».

Элементный состав образцов (C, H, N, S) устанавливали при помощи анализатора Vario Micro Cube (Elementar, Германия). Непосредственно перед каждым анализом проводили проверку работоспособности прибора по стандартному образцу *Sulfanilamide* (C=41,68 %; H=4,04 %; N=8,05 %; S=18,47 %).

Содержание кислорода определяли по остатку, % мас.:

$$O^d = 100 - C^d - H^d - N^d - S^d - A^d, \%$$

где C^d , H^d , N^d , S^d – содержание углерода, водорода, азота и серы в высушенном топливе, %; A^d – зольность топлива в пересчете на его сухую массу, %.

Дифференциально-термический анализ

Синхронные термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проведены на дифференциально-термическом анализаторе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Germany) с целью имитации условий медленного слоевого пиролиза. Параметры осуществления анализа включали: масса образца – 5 мг, скорость нагрева – 10 °С/мин, температура нагрева 25–1000 °С. Все эксперименты проводились в инертной среде аргона (50 мл/мин).

СВЧ-пиролиз топлива

Перед началом эксперимента исследуемое топливо измельчали до размера менее 200 мкм в планетарной мельнице VM6 Pro (POWTEQ, Китай), после чего смачивали до значения влажности 20 % и прессовали в гранулы диаметром 12 мм и массой $1 \pm 0,1$ г. Гранулы сушили в сушильном шкафу ШС-80-01 (Смоленское СКТБ, Россия) при 40 °С для удаления внешней влаги, затем взвешивали. Аналитическую влажность гранул определяли при помощи влагомера «Элвис-2С» (ЭЛИЗА, Россия): влажность опилок (W^a) непосредственно перед экспериментом составила 7,2 %, торфа – 9,6 %, бурого угля – 8,9 %, каменного угля – 10,6 %.

Полученные гранулы взвешивали на весах PX224 (OHAUS, Швейцария), после чего размещали их в реакторе экспериментальной установки СВЧ-пиролиза (рис. 1).

Реактор представлял собой цилиндрический резонатор стоячей волны с внутренним диаметром 90 мм, ограниченный с одной стороны отверстием связи, а с другой – поршнем в виде подвижной металлической мембраны. Положение мембраны выбиралось таким образом, чтобы в области трубки образовывалась пучность стоячей волны. С помощью отверстия связи в резонаторе возбуждалась волна типа H_{11} . Внутри реактора на расстоянии четверть длины волны от мембраны перпендикулярно линиям электрического поля располагалась кварцевая трубка (внешний диаметр – 15 мм, внутренний диаметр – 10 мм). Топливо располагали по центру кварцевой трубки. Концы кварцевой трубки герметично закрывались штуцерами для подачи азота и отвода газообразных продуктов реакции. При помощи магнетронного генератора с несущей частотой – 2,45 ГГц и мощностью – 750 Вт в систему подавалось СВЧ-излучение. Часть энергии излучения, не поглощенная образцом, отражалась от отверстия связи и с помощью циркулятора направля-

лась в нагрузку, где поглощалась и преобразовывалась в тепло. Избыточное тепловыделение снималось с циркулятора и нагрузки при помощи проточной системы с водой.

Поглощая СВЧ-излучение, гранула нагревалась, что приводило к выделению жидких и газообразных продуктов (летучих), которые удалялись из реактора через специально выполненное отверстие за счет продувки инертным газом (азотом) с расходом 1 л/мин. Из реактора летучие продукты попадали в водоохлаждаемый холодильник, затем через гидрозатвор и марлевый фильтр поступали в трубку с активированным углем. На каждом этапе происходило осаждение части смолопродуктов реакции термического разложения топлива.

Очищенный газ разделялся на 2 потока: первый принудительно направлялся в газоанализатор Тест-1 (Бонэр, Россия) при помощи встроенного в него насоса с расходом 0,3 л/мин, второй естественным путем удалялся в атмосферу. Газоанализатор Тест-1 в режиме реального времени регистрировал состав газов (H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , O_2) на протяжении всего эксперимента. Как только концентрация газов достигала значений, близких к нулю, процесс нагрева завершали. После остывания реактора до приемлемых температур (менее 60 °С) гранулу извлекали из реактора и взвешивали на весах для дальнейшего определения выхода углеродистого остатка по следующей формуле:

$$\omega = \frac{m_0 \cdot \left(\frac{100 - W^a}{100} \right) - m_k}{m_0 \cdot \left(\frac{100 - W^a}{100} \right)} \cdot 100 \%,$$

где m_0 – исходная масса топлива, кг; W^a – аналитическая влажность топлива, %; m_k – масса твердого углеродистого остатка, полученного в результате СВЧ-пиролиза топлива, кг.

Эксперимент для одного и того же вида топлива проводился не менее трёх раз для обеспечения схожести результатов.

Характеристики твердого углеродистого остатка после СВЧ-пиролиза

Элементный состав твердого углеродистого остатка, образующегося после СВЧ-пиролиза топлива, определен аналогично исходному сырью. Зольность остатка установлена посредством термогравиметрического анализа при использовании дифференциально-термического анализатора STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Germany). При этом использована окислительная среда кислорода (100 мл/мин).

Результаты исследования

Характеристики исходного топлива

Характеристики топлива приведены в табл. 1. Видно, что топлива имеют довольно высокий выход летучих веществ в пересчете на сухую беззольную массу (V^{daf} более 37 %) и довольно высокое содержание водорода ($H^d=3,55-6,03$ %), что указывает на их термическую нестабильность. При этом ожидаемо, что выход летучих веществ снижается с ростом степени метаморфического преобразования топлива:

опилки→торф→бурый уголь→каменный уголь. Можно заметить, что зольность рассматриваемых видов топлива представлена довольно широким диапазоном – от 0,9 % (опилки) до 25,7 % (торф). Столь значительный разброс в величине зольности, обусловленный разным происхождением и условиями

формирования каждого из рассматриваемых топлив в отдельности, не позволяет получить зависимости в изменении теплоты сгорания, характерные для находящихся на разной степени метаморфизма топлив: как правило, с ростом степени метаморфизма теплота сгорания увеличивается [21].

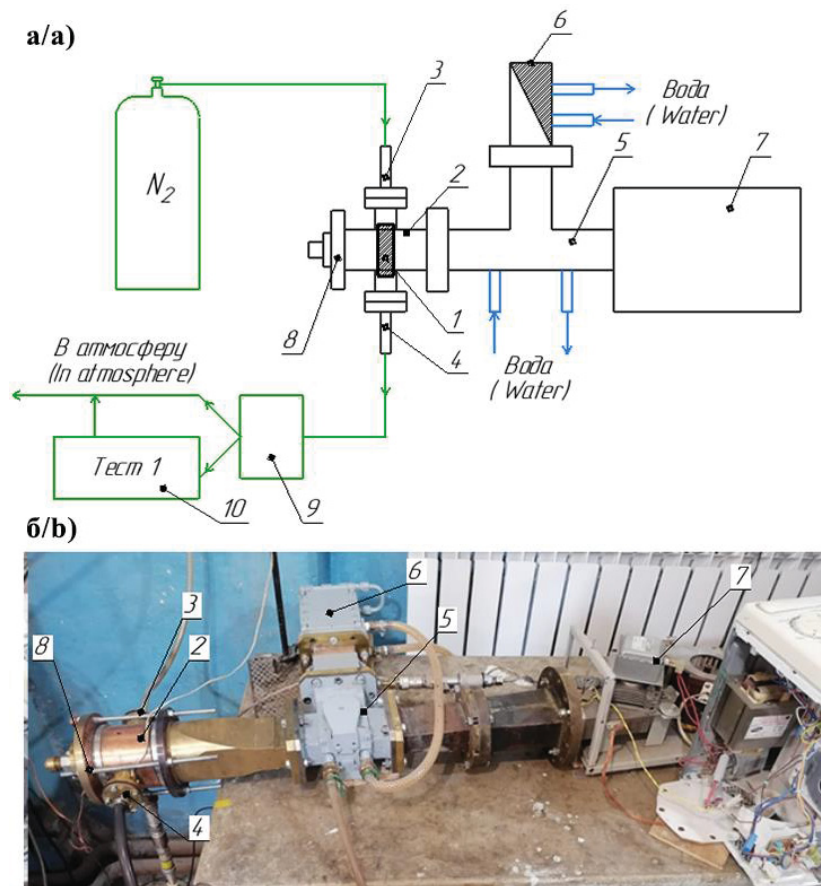


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для СВЧ-пиролиза (а) и её изображение в сборе (б): 1 – кварцевая трубка; 2 – реактор; 3 – штуцер ввода азота; 4 – штуцер вывода газов; 5 – циркулятор; 6 – нагрузка; 7 – магнетронный СВЧ-генератор; 8 – подвижная мембрана с регулировочным механизмом; 9 – система очистки газа; 10 – газоанализатор Тест-1

Fig. 1. Scheme of the experimental stand for microwave pyrolysis (a) and its image as an assembly (b): 1 – quartz tube; 2 – reactor; 3 – nitrogen-gas inlet fitting; 4 – gas outlet fitting; 5 – circulator; 6 – load; 7 – magnetron microwave generator; 8 – movable diaphragm with adjustment mechanism; 9 – gas purification system; 10 – gas analyzer Test-1

Таблица 1. Теплотехнические характеристики и элементный состав рассматриваемых твердых органических топлив
Table 1. Thermotechnical characteristics and elemental composition of the considered solid organic fuels

Образец Sample	Влажность Moisture, W^a , %	Зольность на сухую массу Ash on dry basis A^d , %	Выход летучих веществ Yield of volatile sub- stances V^{daf} , %	Низшая теплота сгорания Q_i^l , МДж/кг Low heating value Q_i^l , MJ/kg	Элементный состав на сухую массу, % Elemental composition on dry basis, %				
					C^d	H^d	N^d	S^d	O^d
опилки/sawdust	7,2	0,9	83,6	17,12	51,42	6,03	0,05	0,00	41,60
торф*/peat*	9,6	25,7	66,8	10,90	34,82	3,55	2,47	0,06	33,45
бурый уголь brown coal	8,9	22,6	59,2	15,94	49,50	4,05	0,48	0,58	22,81
каменный уголь hard coal	10,6	8,3	37,7	24,88	74,00	4,11	2,25	0,45	10,93

Примечание: * – результаты элементного состава топлива приведены с учетом содержащегося в топливе диоксида углерода карбонатов (CO_2)^d=9,8 % и гидратной воды, значение которой, согласно ГОСТ 27313-2015, принято равным 0,1A^d. Ввиду малого содержания серы поправка на образование сульфатов при разложении карбонатов не учитывалась.

Note: * – the results of the elemental composition of the fuel are given taking into account the carbon dioxide contained in the fuel, carbonates (CO_2)^d=9,8 % and water of hydration, the value of which, according to SS 27313-2015, is assumed to be 0,1A^d. Due to the low sulfur content, the correction for the formation of sulfates during the decomposition of carbonates was not taken into account.

Дифференциально-термический анализ топлива

В результате проведения дифференциально-термического анализа установлено, что биомасса (опилки и торф) разлагается до температуры 600–650 °С, дальнейшее снижение массы происходит за счет преобразования минеральной части топлив. В частности, в [22] показано, что неорганическая часть суховоскового торфа в основном представлена карбонатом кальция, активная

стадия разложения которого приходится на температурный диапазон 650–898 °С [23]. Термическое разложение угля протекает до более высоких температур: окончание пиролиза бурого угля наблюдается при 850 °С, каменного угля – при 900 °С. При этом термическое разложение биомассы и бурого угля протекает с преобладанием экзотермических реакций (рис. 2, кривые ДСК), а каменного угля – эндотермических.

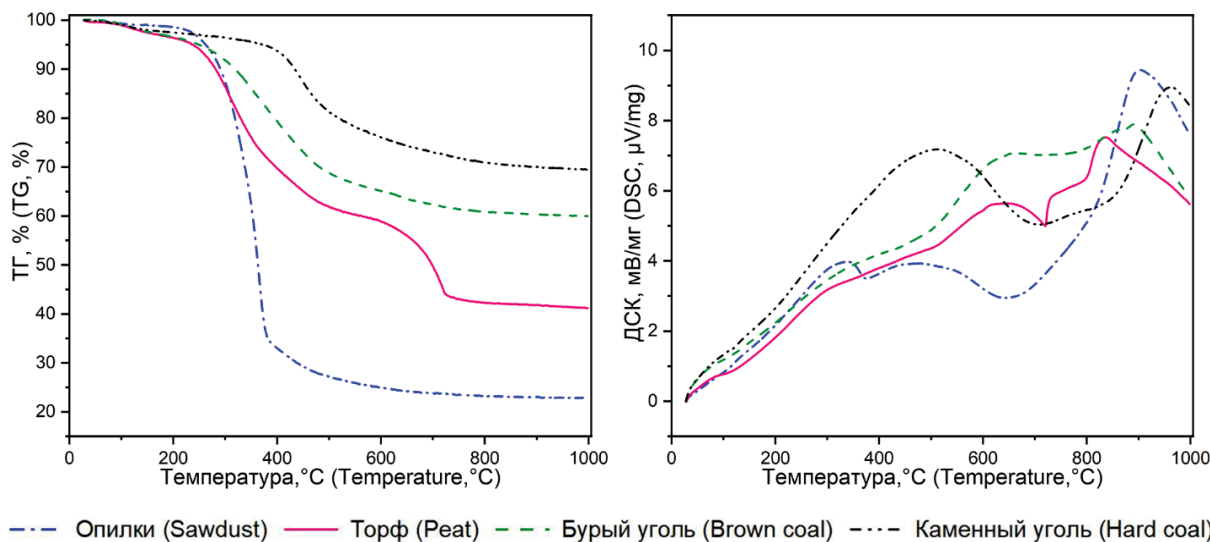


Рис. 2. Кривые дифференциально-термического анализа (ТГ и ДСК) исследуемых топлив

Fig. 2. Curves of differential thermal analysis (thermogravimetric – TG, and differential scanning calorimetry – DSC) of the studied fuels

На основе данных дифференциального термического анализа установлен выход твердого углеродистого остатка, образующегося при пиролизе топлива, который показан на рис. 3. Выход продуктов представлен относительно высушенной массы исходных топлив (с учетом потери массы образцов в диапазоне температур 30–150 °С) с разделением на органическую и минеральную части. Видно, что с ростом степени метаморфического преобразования топлива выход твердого углеродного остатка (органической части) увеличивается.

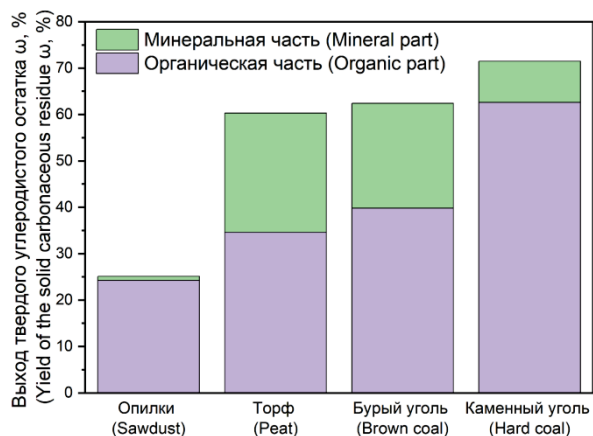


Рис. 3. Выход твердого углеродистого остатка (органической и минеральной частей) в процессе медленного слоевого пиролиза топлив

Fig. 3. Yield of solid carbonaceous residue (organic and mineral parts) in the process of fuel slow-bed pyrolysis

СВЧ-пиролиз топлива

На рис. 4 показано сравнение выхода углеродистого остатка, полученного при СВЧ и медленном слоевом видах пиролиза.

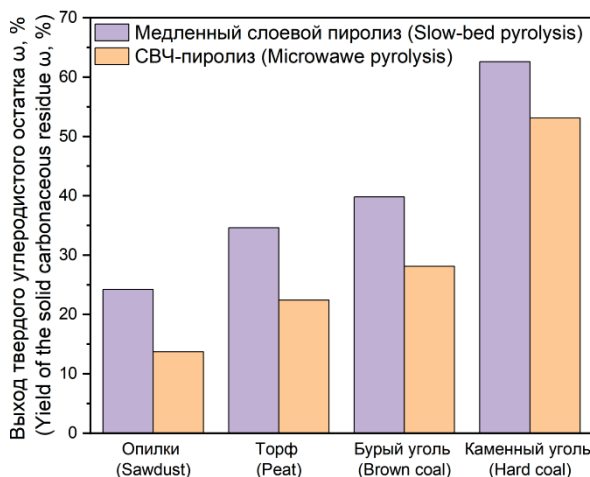


Рис. 4. Сравнение результатов выхода органической части твёрдого углеродистого остатка при медленном слоевом виде и СВЧ видах пиролиза

Fig. 4. Comparison of the results of the yield of the organic part of the solid carbonaceous residue during slow-bed and microwave pyrolysis

Видно, что в результате СВЧ-пиролиза углеродистого остатка образуется на 9,5–11,7 % меньше, чем при мед-

ленном слоевом пиролизе топлива. Это обусловлено более высокой скоростью нагрева: как видно из рис. 5, время протекания процесса СВЧ-пиролиза в зависимости от вида сырья составило от 2 до 4,5 минут. Как известно [8, 9], с увеличением скорости нагрева снижается выход твердого углеродистого остатка, увеличивается количество «летучих» продуктов. Продолжительность протекания процесса при СВЧ-пиролизе зависит от вида и свойств топлива. Во-первых, как видно из рис. 2, термическое разложение угля происходит при более высоких температурах, чем, например, опилки, что требует более длительного воздействия СВЧ-излучения. Во-вторых,

рассматриваемые топлива имеют различные значения диэлектрической проницаемости [24], что обуславливает их разницу в поглощении СВЧ-излучения.

При изучении характеристик углеродистого остатка (табл. 2) можно отметить довольно низкое значение содержания кислорода ($O^d=0,60-4,11\%$), характерное для кокса. Это свидетельствует о высокой степени термической переработки топлива. Высокая доля углерода в составе твердого остатка указывает на перспективность его секвестрации в почву в качестве мелиоранта, что позволит замедлить развитие парникового эффекта [25].

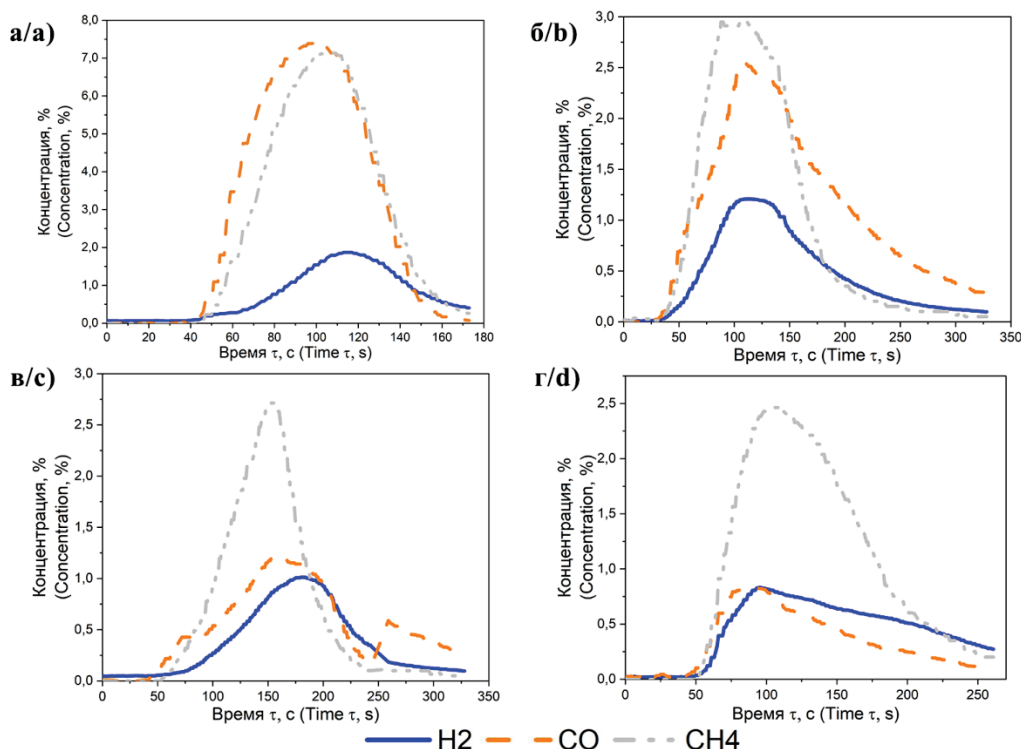


Рис. 5. Состав пиролизного газа, полученный при СВЧ-пиролизе исследуемых топлив: а) опилки; б) торф; в) бурый уголь; г) каменный уголь

Fig. 5. Composition of the pyrolysis gas obtained by microwave pyrolysis of the studied fuels: a) sawdust; b) peat; c) brown coal; d) hard coal

Таблица 2. Теплотехнические характеристики и элементный состав твердого углеродистого остатка, полученного в результате СВЧ-пиролиза топлива

Table 2. Thermotechnical characteristics and elemental composition of the solid carbonaceous residue obtained as a result of microwave pyrolysis of fuel

Твердый углеродистый остаток Solid carbon residue	Зольность на сухую массу Ash on dry basis $A^d, \%$	Низшая теплота сгорания $Q_{f, \text{н}}$, МДж/кг Low heating value $Q_{f, \text{н}}, \text{MJ/kg}$	Элементный состав на сухую массу, % Elemental composition on dry basis, %				
			C^d	H^d	N^d	S^d	O^d
опилки/sawdust	6,2	29,42	88,05	1,23	0,41	0,00	4,11
торф/peat*	53,4	11,74	30,52	1,54	1,05	0,05	2,09
бурый уголь/brown coal	44,6	18,86	52,63	0,94	0,36	0,74	0,73
каменный уголь/hard coal	14,4	28,31	81,54	1,07	1,97	0,42	0,60

Примечание: * – результаты элементного состава топлива приведены с учетом содержащегося в углеродистом остатке диоксида углерода карбонатов (CO_2)^d=11,35 % и гидратной воды, значение которой, согласно ГОСТ 27313-2015, принято равным 0,1А^d. Ввиду малого содержания серы поправка на образование сульфатов при разложении карбонатов не учитывалась.

Note: * – the results of the elemental composition of the fuel are given taking into account carbonate carbon dioxide (CO_2)^d=11,35 % contained in the carbonaceous residue and hydration water, the value of which, according to SS 27313-2015, is assumed to be 0,1A^d. Due to the low sulfur content, the correction for the formation of sulfates during the decomposition of carbonates was not taken into account.

Образующийся при СВЧ-переработке пиролизный газ практически не содержит в своем составе балластного CO_2 , что в совокупности с низким выходом углеродистого остатка свидетельствует о более высоком КПД термической переработки топлива по сравнению с медленным типом пиролиза. Кроме того, с

увеличением степени метаморфизма снижается доля генерируемого синтез-газа (H_2+CO) по отношению к получаемому количеству метана (рис. 6), что можно связать с составом исходного перерабатываемого сырья: изменение $(\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CH}_4$ в пиролизном газе коррелирует с изменением $(\text{H}+\text{O})/\text{C}$ в исходных топливах.

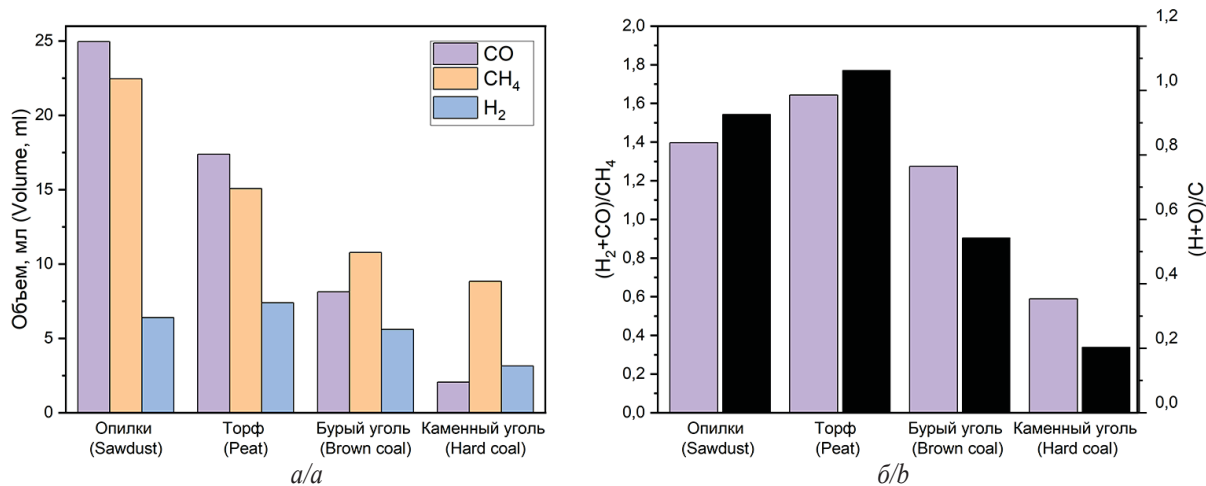


Рис. 6. Взаимосвязь между компонентами пиролизного газа, полученного при СВЧ-пиролизе, и составом исходного топлива: а) объем основных компонентов газа (CO , CH_4 , H_2), прошедший через газоанализатор; б) сравнение выхода газов в виде соотношения $(\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CH}_4$ и состава исходного топлива $(\text{H}+\text{O})/\text{C}$

Fig. 6. Relationship between the components of the pyrolysis gas obtained by microwave pyrolysis and the composition of the initial fuel: a) volume of the main components of the gas (CO , CH_4 , H_2), passed through the gas analyzer; b) comparison of the gas yield in the form of the ratio $(\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CH}_4$ and the composition of the initial fuel $(\text{H}+\text{O})/\text{C}$

Заключение

В работе рассмотрены вопросы термического преобразования органических топлив, находящихся на разной степени метаморфизма (опилки, торф, бурый и каменный угли), в условиях СВЧ-излучения и теплового воздействия за счет теплопередачи. Методом дифференциального-термического анализа установлено, что температура окончания термического преобразования для биомассы (опилки и торф) составляет $600\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$, для бурого угля – $850\text{ }^\circ\text{C}$, каменного угля – $900\text{ }^\circ\text{C}$.

При сравнении результатов медленного слоевого и СВЧ типов пиролиза отмечено, что при СВЧ-пиролизе топлива образуется на $9,5\text{--}11,7\%$ меньше твердого углеродистого остатка, увеличивается выход летучих (жидких и газообразных продуктов). При этом генерируемый при СВЧ-пиролизе газ практиче-

ски не содержит в своем составе балластного CO_2 , что в совокупности с низким выходом углеродистого остатка свидетельствует о более высоком КПД термической переработки топлива по сравнению с медленным слоевым типом процесса.

Отмечено, что с увеличением степени метаморфизма топлива в процессе СВЧ-пиролиза снижается доля генерируемого синтез-газа (H_2+CO) по отношению к получаемому количеству метана, что связано с составом исходного перерабатываемого сырья: изменение $(\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CH}_4$ в пиролизном газе коррелирует с изменением $(\text{H}+\text{O})/\text{C}$ в исходных топливах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00410 «Разработка научных-технических основ технологии получения продуктов СВЧ-пиролиза из биоугольных композиций»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IEA Online Data Services. Renewables Information // IEA. URL: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/electricity.html> (дата обращения 06.07.2022).
2. Елистратов В.В. Использование возобновляемых источников энергии – путь к устойчивому развитию и энергоэффективности // Научно-Технические Вестники СПбПУ Естественные и Инженерные Науки. – 2012. – Т. 3. – № 1. – С. 77–83.
3. Dmitrienko M.A., Nyashina G.S., Strizhak P.A. Major gas emissions from combustion of slurry fuels based on coal, coal waste, and coal derivatives // Journal of Cleaner Production. – 2018. – V. 177. – P. 284–301.
4. Characteristic analysis and forecast of electricity supply and demand in APEC / Y. Sun, L. Zhu, Z. Xu, L. Xiao, J. Zhang, J. Zhang // Global Energy Interconnection. – 2019. – V. 2. – P. 413–422.
5. Role of renewable energy in China's energy security and climate change mitigation: an index decomposition analysis / B. Wang, Q. Wang, Y.-M. Wei, Z.-P. Li // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – V. 90. – P. 187–194.
6. Hester R.E., Harrison R.M. Coal in the 21st century: energy needs, chemicals and environmental controls. – UK: The Royal Society of Chemistry, 2017. – 248 p.
7. Rečka L., Ščasný M. Brown coal and nuclear energy deployment: Effects on fuel-mix, carbon targets, and external costs in the Czech Republic up to 2050 // Fuel. – 2018. – V. 216. – P. 494–502.
8. Федосеев С.Д., Чернышев А.Б. Полукоксование и газификация твердого топлива. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 328 с.
9. Белосельский Б.С. Технология топлива и энергетических масел. – М.: Изд-во МЭИ, 2005. – 348 с.
10. Microwave pyrolysis of biomass for bio-oil production: Scalable processing concepts / D. Beneroso, T. Monti, E.T. Kostas,

- J. Robinson // Chemical Engineering Journal. – 2017. – V. 316. – P. 481–498.
11. Gunich S.V., Yanchukovskaya E.V., Dneprovskaya N.I. Processing of sludge treatment facilities // Proceedings of Universities Applied Chemistry and Biotechnology. – 2017. – V. 7. – P. 184–188.
 12. Анализ продуктов низкотемпературного СВЧ-пиролиза торфа / Т.О. Крапивницкая, С.А. Буланова, А.А. Сорокин, А.Н. Денисенко, Д.Л. Ворожцов, Л.Л. Семеньева // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2020. – V. 10. – P. 339–348.
 13. Analysis of products by conventional and microwave induced pyrolysis for low rank coal / Y. Song, J. Shi, J. Fu, X. Lan, Q. Zhang, J. Zhou // Advanced Materials Research. – 2012. – V. 524–527. – P. 871–875.
 14. Киряева Т.А. Исследование состава углеродистых геоматериалов с помощью СВЧ-пиролиза каменного угля // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2015. – V. 3. – P. 93–96.
 15. Lei H., Ren S., Julson J. The effects of reaction temperature and time and particle size of corn stover on microwave pyrolysis // Energy and Fuels. – 2009. – V. 23. – P. 3254–3261.
 16. СВЧ пиролиз торфа: моделирование и экспериментальные результаты / Т.О. Крапивницкая, А.А. Богданов, Д.Л. Ворожцов, М.Ю. Глявин, А.Н. Денисенко, Н.Ю. Песков, Л.Л. Семеньева // Электроника и микроэлектроника СВЧ. – 2018. – Т. 1. – С. 314–318.
 17. Production of biochar from microwave pyrolysis of empty fruit bunch in an alumina susceptor / M.S. Md Said, A.A. Azni, W.A. Wan Ab Karim Ghani, A. Idris, M.F.Z. Ja'afar, M.A. Mohd Salleh // Energy. – 2022. – V. 240. – art. no. 122710.
 18. Energy consumption estimation in the scaling-up of microwave heating processes / J.M. Bermúdez, D. Beneroso, N. Rey-Raap, A. Arenillas, J.A. Menéndez // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2015. – V. 95. – P. 1–8.
 19. Fernández Y., Menéndez J.A. Influence of feed characteristics on the microwave-assisted pyrolysis used to produce syngas from biomass wastes // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2011. – V. 91. – P. 316–322.
 20. A review of operating parameters affecting bio-oil yield in microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass / S. Mutsengerere, C.H. Chihobo, D. Musadamba, I. Nhapi // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2019. – V. 104. – P. 328–336.
 21. Агроскин А.А., Глейбман В.Б. Теплофизика твердого топлива. – М.: Недра, 1980. – 256 с.
 22. The study of highly mineralized peat sedimentation products in terms of their use as an energy source / R. Tabakaev, K. Ibraeva, N. Yazykov, I. Shanenkov, Y. Dubinin, A. Zavorin // Fuel. – 2020. – V. 271. – art. no. 117593.
 23. Капаев Г.И. Физико-химические основы процесса термического разложения солей угольной кислоты: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2009. – 20 с.
 24. Угольный слой при микроволновом нагреве: аналитическое исследование при смешанных граничных условиях I и II рода / Вл.В. Саломатов, В.А. Карелин, А.С. Заворин, В.Вл. Саломатов, С.Э. Пащенко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326. – № 11. – С. 135–140.
 25. Insight into the mechanisms of ball-milled biochar addition on soil tetracycline degradation enhancement: Physicochemical properties and microbial community structure / Y. Sun, H. Lyu, Z. Cheng, Y. Wang, J. Tang // Chemosphere. – 2022. – V. 291. – art. no. 132691.

Поступила 28.07.2022 г.

Прошла рецензирование 18.11.2022 г.

Информация об авторах

Табакеев Р.Б., кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Тюменского государственного университета.

Димитрюк И.Д., лаборант-исследователь лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Тюменского государственного университета.

Калинич И.К., аспирант научно-исследовательской лаборатории СВЧ-технологии Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Астафьев А.В., кандидат технических наук, младший научный сотрудник лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Тюменского государственного университета.

Гиль А.В., кандидат технических наук, доцент научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ибраева К.Т., инженер-исследователь лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Тюменского государственного университета.

Чумерин П.Ю., доктор физико-математических наук, заведующий научно-исследовательской лабораторией СВЧ-технологии Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 662.7; 662.641

EXPERIMENTAL RESEARCH OF MICROWAVE PYROLYSIS OF SOLID ORGANIC FUELS

Roman B. Tabakaev¹,
r.b.tabakaev@utmn.ru

Igor D. Dimitryuk¹,
i.d.dimitryuk@utmn.ru

Ivan K. Kalinich²,
ikk5@tpu.ru

Alexander V. Astafiev¹,
a.v.astafiev@utmn.ru

Andrey V. Gil²,
angil@tpu.ru

Kanipa T. Ibraeva¹,
k.ibraeva@utmn.ru

Pavel Yu. Chumerin²,
chumerinpy@tpu.ru

¹ University of Tyumen,
6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russia.

² National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the study is caused by the need to find technologies that can improve the environmental friendliness of the use of organic fuels in the process of energy supply.

The main aim is research of microwave pyrolysis of solid organic fuels with different degrees of metamorphic transformation.

Objects: solid organic fuels with varying degrees of metamorphic transformation, namely, wood waste (pine sawdust), lowland peat (Sukhovskoe deposit, Tomsk region), brown coal (Talovskoe deposit, Tomsk region), hard coal (grade D, Kuznetsk basin, Kuzbass).

Methods. The characteristics of the initial fuel were determined according to generally accepted methods: humidity – SS R 52917-2008, volatile matter yield – according to SS R 55660-2013. The ash content of sawdust was determined according to SS R 56881-2016, peat – SS 11306-2013, coal – SS R 55661-2013. The fundamental difference between the standards used in terms of determining the ash content lies in the prescribed parameters of the analysis procedure (temperature, speed, time). The heat of combustion was determined using an ABK-1V calorimeter (RET, Russia) in accordance with SS 147-2013. The elemental composition of the feedstock and the solid carbon residue after its processing (C, H, N, S) was determined using a Vario Micro Cube analyzer (Elementar, Germany), using a standard sample (Sulfanilamide) as a verification. Research of the processing of the concerned fuels by the method of traditional slow-bed pyrolysis was carried out by the method of synchronous thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry using an STA 449 F3 Jupiter instrument (Netzsch, Germany). Microwave pyrolysis was implemented on a specially designed experimental stand (magnetron power 750 W, carrier frequency 2,45 GHz). The pyrolysis gas composition (the content of components such as H₂, CH₄, CO, CO₂) was recorded in real time using a Test-1 gas analyzer (Boner, Russia).

Results. By the method of differential thermal analysis, it was established that the temperature of the end of thermal transformation for biomass (sawdust and peat) is 600–650 °C, for brown coal – 850 °C, for hard coal – 900 °C. Comparing the results of slow-bed and microwave pyrolysis, it was noted that during microwave pyrolysis of fuel, 9,5–11,7 % less solid carbon residue is formed, and the yield of volatile (liquid and gaseous products) increases. At the same time, the pyrolysis gas generated in the process of microwave pyrolysis almost does not contain ballast CO₂ in its composition, which, together with the low yield of carbonaceous residue, indicates a higher efficiency of thermal fuel processing compared to slow-bed pyrolysis. It is noted that with an increase in the degree of fuel metamorphism in the process of microwave pyrolysis, the share of generated synthesis gas (H₂+CO) in relation to the amount of methane obtained decreases, which is associated with the composition of the initial processed raw material: change of (CO+H₂)/CH₄ in the pyrolysis gas correlates with the change of (H+O)/C in initial fuels.

Key words:

Energetics, solid fuel, thermal processing, microwave pyrolysis, traditional pyrolysis, pyrolysis gas.

The work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 22-19-00410 «Development of scientific and technical fundamentals of technology for obtaining microwave pyrolysis products from bio-coal compositions»). Research on the study of traditional pyrolysis were carried out as part of the implementation of the project 20-38-90180 (RFBR, type of competition «Post-graduate students»).

REFERENCES

1. IEA Online Data Services. Renewables Information. Available at: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/electricity.html> (accessed 6 July 2022).
2. Elistratov V.V. Ispolzovanie vozobnovlyayemykh istochnikov energii – put k ustoychivomu razvitiyu i energoeffektivnosti [The use of renewable energy sources – the path to sustainable development and energy efficiency]. *Nauchno-Tekhnicheskie Vedomosti SPbPU Estestvennyye i Inzhenernyye Nauki*, 2012, vol. 3, no. 1, pp. 77–83.
3. Dmitrienko M.A., Nyashina G.S., Strizhak P.A. Major gas emissions from combustion of slurry fuels based on coal, coal waste, and coal derivatives. *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 177, pp. 284–301.
4. Sun Y., Zhu L., Xu Z., Xiao L., Zhang J., Zhang J. Characteristic analysis and forecast of electricity supply and demand in APEC. *Global Energy Interconnection*, 2019, vol. 2, pp. 413–422.
5. Wang B., Wang Q., Wei Y.-M., Li Z.-P. Role of renewable energy in China's energy security and climate change mitigation: an index decomposition analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, vol. 90, pp. 187–194.
6. Hester R.E., Harrison R.M. *Coal in the 21st century: energy needs, chemicals and environmental controls*. UK, The Royal Society of Chemistry, 2017. 248 p.

7. Rečka L., Ščasný M. Brown coal and nuclear energy deployment: Effects on fuel-mix, carbon targets, and external costs in the Czech Republic up to 2050. *Fuel*, 2018, vol. 216, pp. 494–502.
8. Fedoseev S.D., Chernyshev A.B. *Polukoksovaniye i gazifikatsiya tverdogo topliva* [Semi-coking and gasification of solid fuels]. Moscow, Gostoptekhizdat Publ., 1960. 328 p.
9. Beloselsky B.S. *Tekhnologiya topliva i energeticheskikh masel* [Technology of fuel and energy oils]. Moscow, MPEI Publ. House, 2005. 348 p.
10. Beneroso D., Monti T., Kostas E.T., Robinson J. Microwave pyrolysis of biomass for bio-oil production: Scalable processing concepts. *Chemical Engineering Journal*, 2017, vol. 316, pp. 481–498.
11. Gunich S.V., Yanchukovskaya E.V., Dneprovskaya N.I. Processing of sludge treatment facilities. *Proceedings of Universities Applied Chemistry and Biotechnology*, 2017, vol. 7, pp. 184–188.
12. Krapivnitskaya T.O., Bulanova S.A., Sorokin A.A., Denisenko A.N., Vorozhtsov D.L., Semenycheva L.L. Analysis of products of low-temperature microwave pyrolysis of peat. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya*, 2020, vol. 10, pp. 339–348. In Rus.
13. Song Y., Shi J., Fu J., Lan X., Zhang Q., Zhou J. Analysis of products by conventional and microwave induced pyrolysis for low rank coal. *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 524–527, pp. 871–875.
14. Kiryaeva T.A. Issledovanie sostava uglemetanovykh geomaterialov s pomoshchyu SVCh-piroliza kamennogo uglya [Study of the composition of coal-methane geomaterials using microwave pyrolysis of hard coal]. *Interesko Geo-Sibir*, 2015, vol. 3, pp. 93–96.
15. Lei H., Ren S., Julson J. The effects of reaction temperature and time and particle size of corn stover on microwave pyrolysis. *Energy and Fuels*, 2009, vol. 23, pp. 3254–3261.
16. Krapivnitskaya T.O., Bogdashov A.A., Vorozhtsov D.L., Glyavin M.Yu., Denisenko A.N., Peskov N.Yu., Semenycheva L.L. Microwave pyrolysis of peat: modeling and experimental results. *Electronics and microwave microelectronics*, 2018, vol. 1, pp. 314–318.
17. Md Said M.S., Azni A.A., Wan Ab Karim Ghani W.A., Idris A., Ja'afar M.F.Z., Mohd Salleh M.A. Production of biochar from microwave pyrolysis of empty fruit bunch in an alumina susceptor. *Energy*, 2022, vol. 240, 122710.
18. Bermúdez J.M., Beneroso D., Rey-Raap N., Arenillas A., Menéndez J.A. Energy consumption estimation in the scaling-up of microwave heating processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2015, vol. 95, pp. 1–8.
19. Fernández Y., Menéndez J.A. Influence of feed characteristics on the microwave-assisted pyrolysis used to produce syngas from biomass wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, vol. 91, pp. 316–322.
20. Mutsengerere S., Chihobo C.H., Musademba D., Nhapi I. A review of operating parameters affecting bio-oil yield in microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, vol. 104, pp. 328–336.
21. Agroskin A.A., Gleibman V.B. *Teplofizika tverdogo topliva* [Thermophysics of solid fuel]. Moscow, Nedra Publ., 1980. 256 p.
22. Tabakaev R., Ibraeva K., Yazykov N., Shanenkov I., Dubinin Y., Zavorin A. The study of highly mineralized peat sedimentation products in terms of their use as an energy source. *Fuel*, 2020, vol. 271, 117593.
23. Bezrodnykh Yu.P. *Fiziko-khimicheskie osnovy protsessa termicheskogo razlozheniya soley ugolnoy kisloty*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Physical and chemical bases of the process of thermal decomposition of salts of carbonic acid. Cand. Diss. Abstract]. Moscow, 2009. 20 p.
24. Salomatov V.I., Karelin V.A., Zavorin A.S., Salomatov V.V., Pashchenko S.E. Coal layer under microwave heating: an analytical study under mixed boundary conditions of the first and second kind. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Engineering of georesources*, 2015, vol. 326, no. 11, pp. 135–140. In Rus
25. Sun Y., Lyu H., Cheng Z., Wang Y., Tang J. Insight into the mechanisms of ball-milled biochar addition on soil tetracycline degradation enhancement: Physicochemical properties and microbial community structure. *Chemosphere*, 2022, vol. 291, 132691.

Received: 28 July 2022.

Reviewed 18 November 2022.

Information about the authors

Roman B. Tabakaev, Cand. Sc., senior researcher, University of Tyumen.

Igor D. Dimitryuk, research laboratory assistant, University of Tyumen.

Ivan K. Kalinich, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexander V. Astafiev, Cand. Sc., junior researcher, University of Tyumen.

Andrey V. Gil, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Kanipa T. Ibraeva, research engineer, University of Tyumen.

Pavel Yu. Chumerin, Dr. Sc., head of Research Laboratory of Microwave Technology, National Research Tomsk Polytechnic University.