

**Крапивницкая Т.О.^{1,2}, Богдашов А.А.¹, Ворожцов Д.Л.²,
Глявин М.Ю.¹, Денисенко А.Н.², Песков Н.Ю.¹, Семенычева Л.Л.²**

¹Федеральный исследовательский центр

Институт прикладной физики Российской академии наук»

²Нижегородский национальный исследовательский университет

им. Н.И. Лобачевского

СВЧ пиролиз торфа: моделирование и экспериментальные результаты

Представлены результаты численного моделирования коаксиального СВЧ реактора малого объема для пиролиза торфа. Описана конструкция лабораторной установки с рабочей частотой 2,45 ГГц и мощностью излучения ~ 100 Вт. Исследован процесс мягкого пиролиза торфа при температуре 250 °С. Проведено сравнение полученных продуктов пиролиза при СВЧ и термическом нагреве.

Ключевые слова: Торф, органические материалы, СВЧ-обработка, магнетрон.

1. Введение

Россия является одной из стран, обладающих огромными запасами торфа. В плане его переработки наиболее перспективным с экологической точки зрения представляется извлечение органических составляющих в результате СВЧ пиролиза. Основным недостатком «традиционной» схемы теплового пиролиза является ограниченная скорость подвода тепла в область реакции [1]. СВЧ пиролиз позволяет оперативно регулировать скорость пиролитических реакций и состав продуктов на выходе. Важнейшим параметром, влияющим на процесс пиролиза, выступает температура в реакторе.

В зависимости от скорости подведения тепла в реактор меняется и состав продуктов переработки. При медленном пиролизе 10-25% от количества исходного вещества выделяется в виде твердого углеродистого остатка, 50-60% приходится на жидкие фракции и 20-30% – на пиролизные газы. При быстром СВЧ пиролизе газовый выход увеличивается до 30-90%, 10-70% составляют жидкости («синтетическая нефть»), 10-20% – высокоуглеродистый материал.

2. Моделирование микроволнового пиролиза торфа

В процессе СВЧ пиролиза используется свойство объёмного поглощения излучения топливом. Традиционный пиролитический реактор с поверхностным нагревом за счёт теплопроводности не обеспечивает однородность нагрева вещества. В случае же СВЧ пиролиза именно низкая теплопроводность торфа способствует быстрому росту температуры в рабочем объёме. Распределение температуры в реакторе в основном определяется структурой СВЧ поля. СВЧ пиролиз обладает меньшей инерционностью и лучшими условиями по технологическому контролю химических процессов в реакторе.

Модель СВЧ пиролиза торфа может быть описана системой уравнений (1-4). В процессе деструкции торфа происходит множество одновременных реакций распада органических веществ сложного состава, поэтому обычно для анализа используется

полуэмпирическая формула Аррениуса (4). Таким образом, моделирование пиролиза торфа включает в себя расчёт электромагнитного поля в реакторе с помощью уравнений Максвелла (1) и (2), вычисление распределения температуры с учетом СВЧ нагрева и потерь тепла на пиролитические реакции (3) и определение расхода исходного вещества по уравнению Аррениуса (4). Структура электромагнитного поля определяет собой объёмный источник тепловыделения, используемый при решении тепловой задачи с учётом параметров наполнителя и материалов реактора.

$$\nabla \times H = \partial_t D + \sigma E \quad (1)$$

$$\nabla \times E = -\mu_0 \cdot \partial_t H \quad (2)$$

$$\partial_t T = a \cdot \Delta T + \frac{\sigma E^2}{\rho C} - \alpha T \cdot Q \quad (3)$$

$$\partial_t Q = (1 - Q) \beta \cdot \exp\left(-\frac{\Sigma}{kT}\right) \quad (4)$$

где E , H , D – векторы электрического, магнитного полей и вектор электрической индукции соответственно, a – коэффициент температуропроводности, Σ – энергия активации, T – температура в заданной точке, σ – локальная проводимость вещества в реакторе, ρ – плотность, C – теплоемкость вещества в реакторе. В процессе пиролиза изменяется плотность исходного вещества Q . Коэффициенты α и Σ определяются экспериментально и являются параметрами задачи.

Задача имеет два существенно различающихся масштаба времени – период электромагнитного поля много меньше времени тепловой диффузии. Это позволяет отделить задачу расчёта электромагнитных полей от уравнения тепловой диффузии и уравнения Аррениуса. В традиционном реакторе унос тепла из области пиролиза за счёт диффузии компенсируется возмещением же тепла за счёт всё той же тепловой диффузии. В случае же СВЧ пиролиза торфа нагрев зависит только от СВЧ мощности и локальной проводимости вещества. Поэтому на первом шаге решается система уравнений электромагнитного поля (1),(2) с заданными электрическими параметрами среды без учета тепловой диффузии. На следующем шаге численно решается уравнение тепловой диффузии и уравнение Аррениуса с заданным объёмным источником тепловыделения. Изменение электрических параметров среды с ростом температуры требует пересчета электромагнитных полей с учётом изменившихся характеристик среды. Таким образом, решение системы (1)-(4) сводится к численному решению двух параметрически связанных подзадач (1),(2) и (3),(4).

На внешней цилиндрической границе реактора заданы граничные условия для свободной конвекции воздуха на горизонтальной трубе. На входном торце резонатора, охлаждаемом водой, задана фиксированная температура. Потери тепла на излучение в задаче не учитываются, так как температура на внешней стенке не превышает 100 °С.

Распределение СВЧ-поля в реакторе, полученное в результате моделирования уравнений (1)-(4) с указанными граничными условиями, на рабочей частоте 2,45 ГГц приведено на Рис. 1а. Расчётный коэффициент отражения от реактора показан на Рис. 1б.

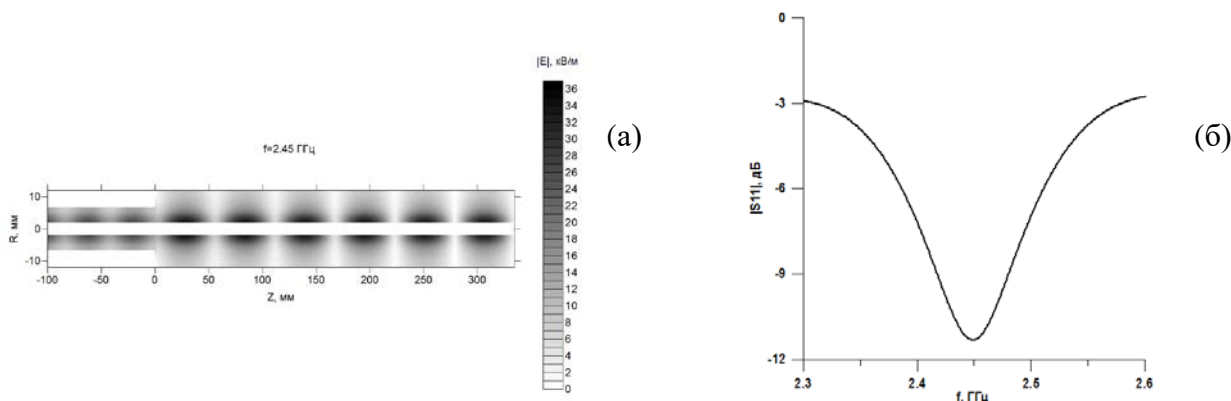


Рис.1. Результаты моделирования (а) распределения электрического поля в реакторе на частоте 2,45 ГГц и (б) частотной зависимости коэффициента отражения от реактора.

3. Экспериментальная установка

Внешний вид лабораторной установки представлен на Рис.2. Реактор представляет собой коаксиальный резонатор, заполненный торфом. Ввод СВЧ излучения в резонатор выполнен с помощью стандартного гибкого коаксиального кабеля, заполненного тефлоном. Продукты пиролиза выводятся с противоположной стороны резонатора через откачной порт и фиксируются в криогенной ловушке (на Рис.2 не показана). Регулировкой длины резонатора обеспечивался минимум коэффициента отражения излучения от нагруженного резонатора. Для контроля отраженного сигнала в процессе СВЧ пиролиза использовался направленный ответвитель. Температура измерялась с помощью термопары непосредственно внутри реактора вблизи внешней стенки коаксиального резонатора (Рис.2). Оценка температуры вблизи коаксиального стержня в данной конструкции может быть выполнена только опосредованно, так как внесение термопары внутрь резонатора затруднено из-за ее непосредственного разогрева СВЧ излучением.

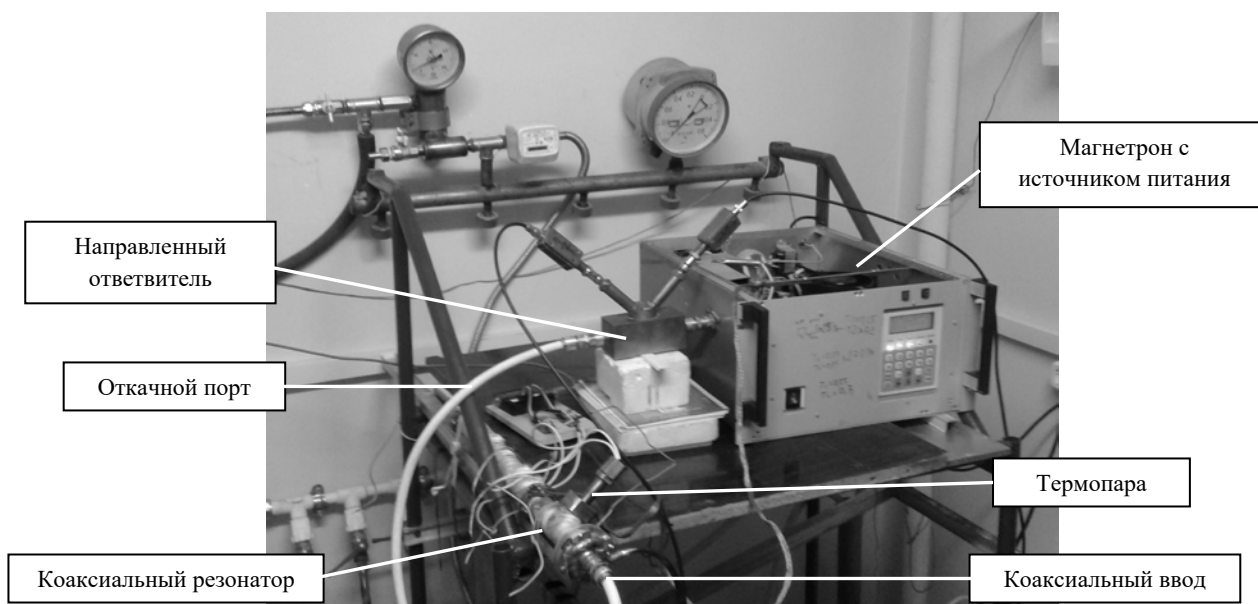


Рис. 2. Экспериментальная установка СВЧ пиролиза торфа с коаксиальным резонатором.

4. Экспериментальные результаты

Первоначальная настройка рабочей частоты резонатора выполнялась с помощью измерителя КСВН Р2-78. На Рис.3 показан коэффициент отражения в диапазоне частот. Отражение не превышает -10 дБ в полосе частот 2,4 - 2,54 ГГц.

Для уменьшения содержания воды производился предварительный кратковременный периодический прогрев торфа с одновременной откачкой.

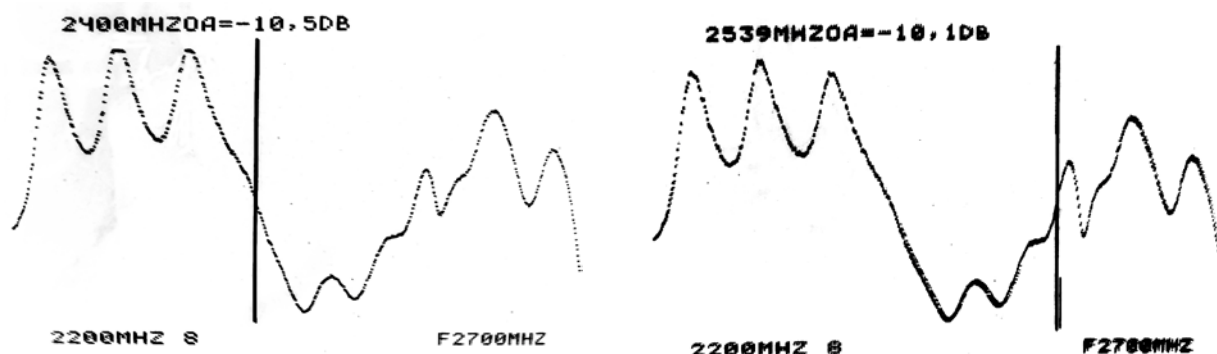


Рис.3. Результаты измерений частотной зависимости коэффициента отражения от нагруженного коаксиального резонатора (фотографии с экрана измерителя P2-78).

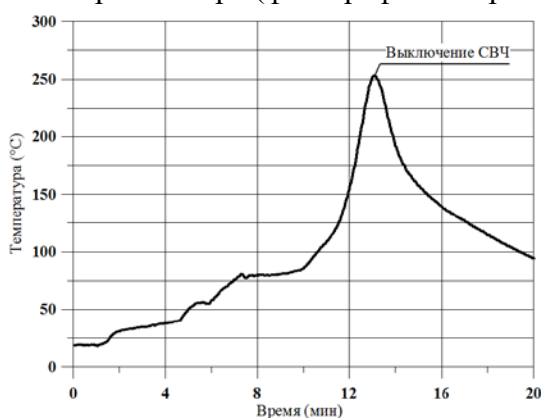


Рис.5. Изменение температуры в процессе пиролиза вблизи внешней стенки резонатора.

Анализ полученных в ходе реакции газовой и жидкой фракций производился на хромато-масс-спектрометре GCMS QP2010 Ultra (Shimadzu USA). Показано, что содержание фракций характеризуется значительно большим набором органических соединений в сравнении с термическим пиролизом. Об этом же свидетельствуют результаты CNHS(O) анализа углеродистого остатка на элементном анализаторе Vario EL cube [2] видно, что содержание углерода и водорода в образце 2 заметно выше, чем в образце 3. (Таблица 1).

Таблица 1- Сравнительный анализ углеродистого остатка после СВЧ и теплового пиролиза

Название образца	Массовая доля азота, %	Массовая доля углерода, %	Массовая доля водорода, %	Массовая доля серы, %
Исходный торф перед СВЧ нагревом	1,75 ± 0,09	60 ± 3	7,36 ± 0,4	менее 0,3
После СВЧ нагрева	2,47 ± 0,12	84 ± 4	4,9 ± 0,3	менее 0,3
После теплового нагрева	1,4	64,28	5,02	менее 0,3

5. Выводы

Представлены результаты численного моделирования коаксиального СВЧ реактора для пиролиза торфа и первые экспериментальные результаты, демонстрирующие эффективность СВЧ нагрева по сравнению с традиционным тепловым. Исследования проводились в коаксиальном резонаторе на частоте 2,45 ГГц при уровне вводимой СВЧ

мощности около 100 Вт. Получены и проанализированы продукты мягкого пиролиза торфа при температуре около 250°C. К недостаткам коаксиальной системы можно отнести существенную неоднородность поля внутри реактора и отсутствие надежного контроля температуры в области максимального нагрева. В то же время, малый объем топлива в реакторе данного типа позволяет проводить быстрые лабораторные исследования.

Работы выполнены при поддержке гранта Нижегородской области в сфере науки, технологий и техники по договору №9 от 26.12.2017 г.

Библиографический список

1. J. Yang, H. Chen, W. Zhao, J. Zhou. TG-FTIR-MS study of pyrolysis products evolving from peat // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. № 117, 296-309 (2016).
2. Т.О. Krapivnitskaia, А.А. Bogdashov, А.Н. Denisenko, М.Ю. Glyavin, Ю.К. Kalynov, S.V. Kuzikov, N.Yu. Peskov, L.L. Semenycheva and A.V. Stricovskiy High-temperature microwave pyrolysis of peat as a method to obtaining liquid and gaseous fuel», *EPJ Web of Conferences*. 10th International Workshop 2017 “Strong Microwaves and Terahertz Waves: Sources and Applications”, v.149, 02023 (2017).