

Міністерство освіти і науки України
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Панчук Андрій Мирославович

УДК 622.691

ДИСЕРТАЦІЯ

**УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ОБЛАДНАННЯ ТОРЕФІКАЦІЇ
ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ТЕПЛОТВОРНОЇ ЗДАТНОСТІ ПРОЛІЗНОГО
ГАЗУ**

Спеціальність 133 – “Галузеве машинобудування”

Галузь знань 13 – “Механічна інженерія”

Подається на здобуття наукового ступеню доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

----- А.М. Панчук

Науковий керівник: Криштопа Людмила Іванівна

Кандидат технічних наук, доцент

Івано - Франківськ 2025

АНОТАЦІЯ

Панчук А.М “Удосконалення технології та обладнання торефікації для підвищення теплотворної здатності піролізного газу”. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 133 – “Галузеве машинобудування”, з галузі знань 13 – «Механічна інженерія». Івано-Франківський національний технічний університеті нафти і газу, Івано-Франківськ, 2025.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню, яке зосереджується на енергетичних засадах удосконалення технології та обладнання торефікації біомаси для підвищення теплотворної здатності піролізного газу.

На даний час після нафти, газу та вугілля біомаса є четвертим за величиною енергетичним ресурсом у світі.

Враховуючи аграрну спрямованість економіки України, біоенергетика є однією з найперспективніших складових її відновлюваної енергетики. На даний час Україна є дуже важливим гравцем у глобальній енергетичній безпеці та політиці щодо біопалива.

Запаси викопних паливних ресурсів в Україні обмежені. Для задоволення наявного попиту доводиться імпортувати їх значну частину, що створює основну проблему енергетичної безпеки країни.

Отримання енергії з біомаси набуло динамічного розвитку у багатьох країнах світу через те, що інтенсивне зростання ринку відновлюваних джерел енергії має не лише енергетичний, а й екологічний аспект. Такий стратегічний напрям використання енергії відповідає умовам сталого розвитку планети та стабільного економічного існування суспільства.

Біомаса, на відміну від інших відновлюваних джерел, є універсальним джерелом енергії, яке може використовуватися як для виробництва електричної та теплової енергії, так і для отримання біопалива на транспортні потреби.

Разом з тим, технічні характеристики біомаси створюють багато перешкод під час її фактичного застосування. Для біомаси характерними є її низька енергетична щільність, нестабільність гранулометричного складу, широкий розкид вмісту вологи та низька насипна щільність. В зв'язку з цим виникає багато труднощів на етапі планування проєкту, включаючи транспортування та зберігання сировини, вибору типу обладнання та налагоджування технологічних параметрів процесу.

Так само, на відміну від викопних видів палива, біомаса має досить велике територіальне поширення і відносно низьке річне надходження. Вказані чинники призводять до проблем ефективної організації виробництва з перероблення біомаси в готову продукцію в наслідок відносно великих відстаней доставлення сировини. Тож у цьому випадку доцільно проводити первинне перероблення біомаси на місці з подальшим транспортуванням її на основне місце накопичення.

Первинне перероблення біомаси може відбуватись шляхом гранулювання, в результаті чого отримують тверді паливні гранули. Однак з огляду на високу гігроскопічність паливних гранул, потрібно забезпечувати особливі умови для їх транспортування та зберігання: при потраплянні вологи вони швидко набухають та розпадаються на вихідні частинки біомаси. Одним з ефективних способів первинної обробки біомаси є процес її торефікації.

Актуальність дослідження полягає у вдосконаленні технології торефікації та обладнання для її виконання з метою ефективного перетворення біомаси в енергетичні продукти з високою теплотворною здатністю.

Під час процесу торефікації відбувається втрата маси сировини, яка відповідає сумі рідких і газових продуктів, що утворюються внаслідок хімічних перетворень. На нашу думку, ця сума вказує на ефективність перетворення біомаси. Тому параметр «ефективність перетворення біомаси» в роботі було використано як показник для оцінки проходження процесу торефікації.

На основі проведеного аналізу властивостей основних видів біомаси, що складають енергетичний потенціал України, розроблено критерії, за якими було відібрано зразки для проведення досліджень.

Розроблено математичну модель процесу торефікації, на основі якої проведено оптимізацію технологічних параметрів процесу.

Проведено експериментальне дослідження торефікації представників основних видів біомаси - листяної та хвойної деревини, енергетичних рослин, відходів сільського господарства. У ході проведення досліджень встановлено тепловий ефект, за якого внаслідок проходження екзотермічних хімічних реакцій температура біомаси збільшується на 4...8%. Врахування значень теплового ефекту дозволяє раціонально підбирати технологічні параметри процесу та отримувати значні економічні переваги.

Підтверджено, що зменшення енергії біомаси у процесі торефікації завжди суттєво менша за зменшення її маси. Таким чином, досягається значне ущільнення енергії торефікованої біомаси, яке становить в середньому 1,3 раза від початкового значення. Отримана закономірність вказує на фундаментальну перевагу процесу торефікації, яка полягає у високому ступені передачі хімічної енергії від сировини до торефікованого продукту і покращення за цього властивостей палива.

Важливим результатом досліджень є те, що за допомогою процесу торефікації відбувається перетворення біомаси на “зелене біологічне вугілля” з високою теплотворною здатністю. Отримання біовугілля – це еволюція палива з біомаси та на сьогодні є новим напрямком в енергетиці.

Продуктами процесу торефікації, крім біовугілля, є леткі кондесовані речовини. Основні з них це - оцтова кислота і метанол. В роботі встановлено закономірності утворення цих натуральних органічних речовин та запропоновано сфери їхнього використання.

На базі проведених досліджень вдосконалено технологію торефікації біомаси, де середовищем для проведення процесу є піролізний газ. Використання піролізного підвищує ефективність процесу та не потребує

очищення, отриманих летких речовин від інертних газів після завершення торефікації. Для реалізації технології розроблено вдосконалений комплект обладнання. В комплект обладнання входять установи, що створюють умови для оптимізації технологічних параметрів процесу торефікації та можуть виготовлятися, як для стаціонарного використання, так і у вигляді мобільних комплексів.

Розроблено нову технологію збагачення піролізного газу до синтез-газу на основі використання каталізаторів-сорбентів. Для проведення досліджень ми використовували каталізатор сорбент СаО - негашене вапно. Завдяки проведенню каталітичного процесу збагачення піролізного газу було отриман синтез газ з високим вмістом водню в межах 51% - 53%.

На основі отриманого збагаченого синтез-газу розроблено нову технологію виробництва метанолу, яка передбачає комбіновант перероблення природного газу та біомаси. Впровадження розробленої технології дозволить стабілізувати постачання сировини шляхом двох незалежних джерел, збільшити потужність підприємства для виробництва метанолу на 30% за рахунок відновлювального «зеленого» метанолу, зменшити питомі витрати на одиницю продукції та зменшити собівартість готової продукції.

Нові технологічні рішення дозволяють зменшити питомі витрати на виробництво продукції та при відповідних умовах отримувати метанол меншої вартості ніж отриманий кожним із способів окремо.

Спеціалісти нафтогазової промисловості України, а також їх колеги у всьому світі змушені вирішувати проблеми забезпечення родовищ метанолом. На даний час виробництво метанолу в Україні відсутнє, тому розроблення та впровадження ефективної технології виробництва метанолу на базі сталих принципів має ключове значення як для розвитку нафтогазового комплексу, так і для всього народногосподарського комплексу України.

Важливим результатом досліджень є розроблення нового способу отримання “зеленого” водню. Новий спосіб виробництва з використанням каталізаторів-сорбентів вигідно вирізняється від чинного тим, що синтез-газ

виходить із реактора вже збагаченим воднем. Таке покращення складу синтез-газу досягається лише двома технологічними операціями: видаленням гудронів за допомогою спеціального скрубера та відокремлення водню за допомогою установки змінного тиску.

Отже, дисертація пропонує комплексний підхід до розв'язання проблеми ефективного перетворення біомаси в енергетичні продукти з високою теплотворною здатністю та покращення екологічної ситуації за цього.

Ключові слова: перетворення біомаси, альтернативні палива, водень, дизельні палива, торефікація, виробництво синтез-газу, метанол, біовугілля, водень, хром, покриття, корозійна стійкість, оптимізація режимів, вуглекислий газ, газотранспортна система.

ABSTRACT

Panchuk A.M. “Improvement of torrefaction technology and equipment to increase the calorific value of pyrolysis gas” – Qualification scientific work on rights of a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 133 – “Industrial mechanical engineering”, with the field of knowledge 13 – “Mechanical engineering”. Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ivano-Frankivsk, 2025.

The dissertation is devoted to research that focuses on the energy principles of improving the technology and equipment for the torrefaction of biomass to increase the calorific value of pyrolysis gas.

Currently, Ukraine is a very important player in global energy security and biofuel policy.

Given the agrarian orientation of Ukraine's economy, bioenergy is one of the most promising components of its renewable energy. Ukraine is an important player in global energy security and biofuel policy.

Fossil fuel resources in Ukraine are limited. To meet the current demand, a significant part of them has to be imported, which creates the main problem of the country's energy security.

Obtaining energy from biomass has gained dynamic development in many countries because the intensive growth of the renewable energy market has not only energy but also an environmental aspect. Such a strategic direction of energy use meets the conditions for sustainable development of the planet and the stable economic existence of society.

Biomass, unlike other renewable sources, is a universal source of energy that can be used both for the production of electricity and heat energy and for obtaining biofuel for transport needs.

However, the technical characteristics of biomass create many obstacles during its actual application. Biomass is characterized by its low energy density, instability of granulometric composition, wide variation in moisture content, and low bulk density. In this regard, many difficulties arise at the project planning stage, including transportation and storage of raw materials, type of equipment, and adjustment of technological parameters of the process.

Also, unlike fossil fuels, biomass has a fairly large territorial distribution and relatively low annual yield. These factors lead to problems in the effective organization of production for processing biomass into finished products through relatively long distances of raw material delivery. Therefore, in this case, it is advisable to carry out the primary processing of biomass on-site with its subsequent transportation to the main place of accumulation.

Primary processing of biomass can be carried out by granulation, as a result of which solid fuel pellets are obtained. However, due to the high hygroscopicity of fuel pellets, special conditions are required for their transportation and storage. When exposed to moisture, they quickly swell and disintegrate into the original biomass particles. One of the effective methods of primary processing of biomass is its torrefaction process.

The relevance of the study is to improve the torrefaction technology and equipment for its implementation to effectively convert biomass into energy products with high calorific value.

During the torrefaction process, there is a loss of raw material mass, which corresponds to the sum of liquid and gaseous products formed as a result of chemical transformations. In our opinion, this sum indicates the efficiency of biomass conversion. Therefore, the parameter – the efficiency of biomass conversion in the work—was used as a criterion for assessing the progress of the torrefaction process.

Based on the analysis of the properties of the main types of biomass that make up the energy potential of Ukraine, criteria were developed by which samples were selected for research.

A mathematical model of the torrefaction process has been developed, based on which the technological parameters of the process have been optimized.

An experimental study of the torrefaction of representatives of the main types of biomass – hardwood and coniferous wood, energy plants, and agricultural by-products—has been conducted. During the research, a thermal effect was established, in which, as a result of exothermic chemical reactions, the temperature of the biomass increases by 4...8%. Taking into account the values of the thermal effect allows rational selection of technological parameters of the process and obtaining significant economic benefits.

It has been confirmed that the energy loss during the torrefaction process is always less than that of its mass. Thus, a significant energy densification of the torrefied biomass is achieved, averaging 1.3 times the initial value. The obtained pattern indicates the fundamental advantage of the torrefaction process, which consists of a high degree of chemical energy transfer from the raw material to the torrefied product and the improvement of its properties due to this fuel.

An important result of the research is that the torrefaction process converts biomass into “green” biological coal, which has a high calorific value. Obtaining biochar is the evolution of fuel from biomass and is currently a new direction in energy.

The products of the torrefaction process, in addition to biochar, are volatile. The main ones are acetic acid and methanol. The work establishes the regularities of the formation of these natural organic substances and proposes areas of their use.

Based on the conducted research, the technology of biomass torrefaction has been improved, where the medium for the process is pyrolysis gas. The use of pyrolysis gas increases the efficiency of the process and does not require purification of the obtained volatile substances from inert gases after the completion of torrefaction. An improved set of equipment has been developed to implement the technology. The set of equipment includes installations that create conditions for optimizing the technological parameters of the torrefaction process and can be manufactured both for stationary use and in the form of mobile complexes.

A new technology for enriching pyrolysis gas to synthesis gas based on the use of catalysts-sorbents has been developed. For the research, we used the catalyst sorbent CaO-quicklime. Thanks to the catalytic process of enriching pyrolysis gas, synthesis gas with a high hydrogen content in the range of 51%–53% was obtained.

Based on the obtained enriched synthesis gas, a new technology for methanol production has been developed, which involves the combined processing of natural gas and biomass. The implementation of the developed technology allows for stabilizing the supply of raw materials through two independent sources. This increases the capacity of the enterprise for methanol production by 30% through renewable-green methanol, reducing unit costs per unit of production and reducing the cost of finished products.

New technological solutions allow for reducing unit costs for product production and, under appropriate conditions, obtaining methanol of lower cost than obtained by each of the methods separately.

Specialists of the oil and gas industry of Ukraine, as well as their colleagues around the world, are forced to solve the problems of providing fields with methanol. Currently, there is no methanol production in Ukraine. Therefore, the development and implementation of an effective technology for methanol production based on

sustainable principles is of key importance, both for the development of the oil and gas complex and for the entire national economic complex of Ukraine.

An important result of the research is the development of a new method for obtaining “green” hydrogen. The new method of producing “green” hydrogen using catalyst-sorbents is advantageously distinguished from the existing one in that the product gas leaves the gasifier already enriched with hydrogen. Thus, the improvement of the composition of the product gas is achieved by only two technological operations: removal of tars using a special scrubber and separation of hydrogen using a variable pressure unit.

Ultimately, the dissertation offers a comprehensive approach to solving the problem of efficient conversion of biomass into energy products with high calorific value and improving the environmental situation at the same time.

Keywords: biomass conversion, alternative fuels, hydrogen, diesel fuels, torrefaction, synthesis gas production, methanol, biochar, hydrogen, chromium, coating, corrosion resistance, mode optimization, carbon dioxide, gas transportation system.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

Статті у наукових фахових виданнях України

1. Panchuk M., Shlapak L., Panchuk A., Szkodo M., Kiełczyński W. (2016) Perspectives of use of nanocellulose in oil and gas industry. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*. 2016. Vol. 3 (2). P. 79-84. (Обґрунтовано використання полімерних матеріалів для підвищення надійності та ефективності експлуатації газорозподільних систем).
2. Панчук А., Панчук М., Дейнега Р. Перспективи впровадження технологій піролізу біомаси для збільшення виробництва біопалив. *Нафтогазова енергетика*. 2024. №2.С. 137 -144. (Проаналізовано та систематизовано види

біомаси для процесу піролізу, особливості технологій для його проведення, а також варіанти використання піролізного газу).

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав

3. Panchuk M., Kryshchyna S., Shlapak L., Kryshchyna L., Panchuk A., Yarovyi V., Sladkovskiy A. Main Trends of Biofuels Production in Ukraine. *Transport Problems*. 2017. Vol. 12 (4). P. 95-103. (**Scopus Q3**). (Проведено дослідження закономірностей термічного перетворення біомаси. Продемонстровано переваги використання біопалив другої генерації та надані рекомендації використання біопалив на транспорті).
4. Panchuk M., Kryshchyna S., Panchuk A., Kryshchyna L., Dolishnii B., Mandryk I., Sladkowski A. Perspectives for Developing and Using the Torrefaction Technology in Ukraine *International Journal of Energy for a Clean Environment*. 2019. Vol 20. P. 113–134. (**Scopus Q3**). (Проведено літературний огляд процесу торефікації та реакторів для її проведення. Розроблено напрямки досліджень для вдосконалення процесу торефікації, обладнання для її проведення, а також збагачення піролізного газу. Зроблено оцінку економічної ефективності використання торефікованої біомаси).
5. Panchuk M., Kryshchyna S., Sladkovski A., Panchuk A. Environmental Aspects of the Production and Use of Biofuels in Transport. *Ecology in Transport: Problem and solution, LECTURE NOTES ON NETWORKS AND SYSTEMS 124*. Springer Nature Switzerland AG 2020. P. 115-168. (**Scopus Q4**). (Підготував параграф 3 - особливості виробництва біопалив, а також параграф 11 - вуглецево-нейтральні синтетичні палива. Розробив висновки до роботи).
6. Panchuk M., S. Kryshchyna S., Sladkowski A., Kryshchyna L., N. Klochko, T. Romanushyn, A. Panchuk, I. Mandryk. Efficiency of production of motor biofuels for water and land transport. *Naše more*. 2019. Vol. 66 (3). P. 6 - 12. (**Web of Science, Scopus, Q3**). (Обґрунтовано можливість перетворення біомаси, яка не використовується для виробництва харчових продуктів, в біопалива для

наземного та морського транспорту. Досліджено фізичні і хімічні властивості біомаси та її географічне поширення. Для підвищення ефективності перероблення біомаси в моторні палива рекомендовано використовувати процес гідроксигенації за допомогою водню).

7. Panchuk M., Śladkowski A., Panchuk A., Oleksienko S Perspectives of Plastic Pipes use in Shipbuilding and Marine Industry. *Naše More*. 2022.Vol. 69 (1). P. 70–76. (**Web of Science, Scopus, Q3**). (Досліджено хімічний склад, будову та ефективність процесів з'єднання труб з полімерних матеріалів для транспортування газів та рідин. Розроблено рекомендації для вибору способу зварювання для конкретних конструкцій).
8. Panchuk A., Panchuk M., Śladkowski A., Kryshchtopa S., Kryshchtopa L. Methanol potential as an environmentally friendly fuel for ships. *Naše More*. 2024. Vol. 71(2). P.75-82 (**Web of Science, Scopus, Q3**). (Розроблено нову технологію виробництва метанолу на базі використання природного газу та біомаси, а також проаналізовано ефективність використання метанолу для морських двигунів. Вдосконалено технологію виробництва “зеленого метанолу”).

Тези наукових доповідей та повідомлень:

9. Panchuk A., Panchuk M., Kryshchtopa, S. New Technology for Synthesis Gas Production from Energy Willow as a Sustainable Solution for the Sustainable Development of Ukrainian Energy Industry. *International Conference on Decision Aid Sciences and Applications (DASA)*, 2022. Sakheer, Bahrain, 2022. P. 183-189. (**Scopus**,).
10. Panchuk M., Panchuk A., Mandryk I. Problems of CO₂ Emissions in Ukraine and Ways to Overcome Them. *Third International Sustainability and Resilience Conference: Climate Change*. Sakheer, Bahrain 2021. P. 186-193. (**Scopus**,).
11. Panchuk M., Kryshchtopa S., Panchuk A. Innovative Technologies for the Creation of a New Sustainable, Environmentally Neutral Energy Production in Ukraine.

- International Conference on Decision Aid Sciences and Application (DASA)*, Sakheer, Bahrain, 2020. P. 732-737(**Scopus**).
12. Panchuk M., Panchuk A., Mandryk I. Opportunities for the productional use of biometane in Ukraine. *International Scientific-Technical Conference "Actual Problems of Power Engineering, Construction and environmental Engineering 7-9 February 2019, Kielce, Poland*.
13. Panchuk M., Panchuk A., Szkodo M., Stanislawska A., Prunco I. Polymer Optic Fibers: Potential of Development and Application in Networks. *International Conference on Innovation and Intelligence for Informatics, Computing, and Technologies, 3ICT 2022*. P. 98–105(**Scopus**).
14. Andrii Panchuk (2023) Use of "green" technologies for methanol production. *2nd Edition of International Conference on Oil, Gas, and Petroleum Engineering IOGP 2023 during the month of September 19-21, 2023 at Boston, USA (Hybrid Event)*.
15. Панчук А.М. Оптимізація процесу торефікації біомаси. *Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС –2024): матеріали тез доповідей XIV Міжнародної науково-практичної конференції(м. Чернігів, 23–24 травня 2024 р.): у 2 т. / Національний університет «Чернігівська політехніка» [та ін.]; відп. за вип.: Єрошенко Андрій Михайлович [та ін.]. – Чернігів :НУ «Чернігівська політехніка», 2024. – Т. 1. – 336 с.*
16. Панчук М., Панчук А., Мандрик І. Ефективність використання біогазових технологій в Україні. III Міжнародна науково-технічна конференція “Газогідрати та інші альтернативні джерела газу” 12 – 14 грудня 2018 року. Івано-Франківськ.
17. Panchuk A., Panchuk M., Sladkowski A., Kryshtopa S., T. Humeniuk T. Prospects of using synthesis gas as fuel for internal combustion engines. *XVI International scientific conference. Transport problems*. Katowice 19 - 21 June 2024. P. 87-95.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	17
ВСТУП	18
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ПО ТЕМІ ДОСЛІДЖЕННЯ	26
1.1 Використання біопалив для двигунів внутрішнього згорання	26
1.2 Біомаса, як джерело енергії	28
1.3 Процес торефікації біомаси	33
1.4 Реактори для торефікації	37
1.5 Особливості моделювання процесу торефікації	43
1.6 Проблеми ефективності та сталості в нафтогазовому комплексі України	45
1.7 Висновки до розділу та завдання досліджень	50
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКИ ТА ОРГАНІЗАЦІЯ ДОСЛІДЖЕНЬ	52
2.1 Експериментальна установка та методика для проведення досліджень процесу торефікації	52
2.2 Експериментальна установка та методики для проведення досліджень процесів торефікації біомаси та збагачення піролізного газу	53
2.3 Методика визначення хімічного складу біовугілля	57
2.4 Методика визначення вологості зразків	58
2.5 Методика визначення зольності зразків	58
2.6 Методика розрахунку нищої теплотворної здатності зразків	59
2.7 Методики визначення та розділення органічних речовин у конденсаті	59
2.8 Методика визначення маси та енергії	61
2.9 Кількісний і якісний аналіз літкратурних джерел	62
2.10 Обробка даних	62
Висновки до розділу 2	63
РОЗДІЛ 3 АНАЛІТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ТОРЕФІКАЦІЇ	64

3.1 Вибір критеріїв та обґрунтування вибору зразків біомаси для досліджень	64
3.2 Рекомендації щодо вибору видів культур для досліджень	72
3.3 Математичне моделювання процесу торефікації	73
3.3.1 Обґрунтування вибору параметрів оптимізації та їхніх інтервалів	73
3.3.2 Планування технологічних параметрів процесу торефікації	76
3.3.3 Оптимізація технологічних параметрів процесу торефікації	79
Висновки до розділу 3	85
РОЗДІЛ 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ТОРЕФІКАЦІЇ ТА ЗБАГАЧЕННЯ СИНТЕЗГАЗУ	
ТОРЕФІКАЦІЇ ТА ЗБАГАЧЕННЯ СИНТЕЗГАЗУ	87
4.1 Масовий та енергетичний вихід продуктів торефікації.	87
4.1.1 Твердий торефікований залишок	89
4.1.2 Аналіз проходження енергетичних процесів	91
4.1.3 Вихід летких речовин	95
4.2 Вдосконалення технології та обладнання для торефікації біомаси	103
4.3 Використання твердих і рідких продуктів торефікації	111
4.4 Дослідження процесів збагачення піролізного газу до синтезгазу	115
4.4.1 Дослідження високотемпературного та низькотемпературного процесів збагачення	115
4.4.2 Нова технологія збагачення піролізного газу	122
4.4.3 Використання синтез газу, збагаченого воднем для двигунів внутрішнього згоряння	126
Висновки до розділу 4	128
РОЗДІЛ 5 ЗБАГАЧЕННЯ ПІРОЛІЗНОГО ГАЗУ ДО “ЗЕЛЕНОГО ВОДНЮ”	
ДО “ЗЕЛЕНОГО ВОДНЮ”	131
5.1 Новий спосіб виробництва зеленого водню	131
5.2 Проблеми зберігання і транспортування “зеленого водню”	133
5.3 Нові підходи до виробництва метанолу	142
5.3.1 Вдосконалення технології виробництва метанолу з біомаси	142

5.3.2 Нова технологія виробництва метанолу з біомаси і природного газу . . .	145
5.4 Використання зеленого водню та метанолу	151
Висновки до розділу 5	153
Висновки	154
Список використаних джерел	157
Додатки	175

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

M – маса речовини;

$m_{б.в}$ – маса біологічного вугілля;

$m_{б.м}$ – маса сировини;

E – енергія;

$E_{г}$ – густина енергії;

Q – нища теплотворна здатність;

$Q_{б.в}$ – нижча теплотворна здатність біологічного вугілля;

$Q_{біом}$ – нижча теплотворна здатність біомаси;

W – вміст вологи

Z_a – зольність матеріалу;

S - вартість торифікованих пелет;

$S_{п}$ - вартість деревних пелет;

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Зменшення світових запасів викопних видів палива та постійне зростання цін на енергоносії спричинили стрімкий розвиток альтернативної енергетики з використанням відновлюваних джерел енергії. Зараз відновлювані джерела енергії стають одним із важливих критеріїв сталого розвитку світової спільноти

Стає зрозумілим те, що в 21 столітті тема газу і нафти поступово переходить з економічної категорії в політичну. Для забезпечення енергетичної незалежності країни, які не мають достатньої ресурсно-сировинної бази, повинні інтенсивно розвивати альтернативні джерела енергії.

Це особливо актуально для держав з економікою, що розвивається, і щораз потребує більше енергії та регіонів, де немає доступу до сучасних енергетичних систем. Все більшого поширення набувають автономні децентралізовані комплекси для енергопостачання.

Значний внесок у розвиток біоенергетики зроблено вітчизняними та закордонними науковцями, серед яких Криштопа С. І., Бойченко С.В., Сладковскі О.В., Матейчик В. П., Корогородський В. А., Сахно В.П., Гутаревич Ю.Ф., Яковлева А.В., Шкільнюк І.О., Криштопа С. І.

На Європейському континенті Україна має найвищий потенціал для виробництва відновлюваної та сталої енергії. Біомаса, як єдиний вуглецевий матеріал серед відновлюваних джерел енергії, має здатність перетворюватися на газ, рідини, та тверді енергетичні продукти, завдяки чому її вважають незамінним матеріалом для часткового заміщення споживання традиційних викопних видів палива.

Наша держава є одним з найбільших виробників та експортерів сільськогосподарської продукції. Разом з виробництвом продукції, сектор сільського господарства постійно генерує велику кількість різноманітних відходів, які можуть бути використані для виробництва біопалив.

Організація підприємств для перероблення біомаси в біопалива та їхня ритмічна робота потребує наявності достатньої ресурсної бази. Тому актуальним є проведення досліджень для визначення щорічного обсягу утворення твердої біомаси в регіонах, а також тієї частини біомаси, яка доступна для енергетичного використання.

Уквітні 2023 року Кабінет Міністрів України схвалив нову енергетичну стратегію на період до 2050 року. Поточна стратегія передбачає надійні заходи розвитку енергетики, зосереджені на безпеці, енергоефективності та конкурентоспроможності, які мають термін дії до 2050 року.

Запаси викопних паливних ресурсів в Україні є недостатніми і для задоволення наявного попиту їх доводиться імпортувати. Біопалива можуть стати важливим потенційним ресурсом для балансу власної та імпортованої енергетичної сировини.

Таким чином, актуальність розвитку індустрії виробництва біопалив в Україні має низку важливих причин. Головні з них – наявність необхідної сировинної бази, потреба зменшити енергетичну залежність від зовнішніх чинників, можливість стабільного розвитку сільського господарства та створення нових робочих місць, а також необхідність покращення стану навколишнього середовища.

Важливим є те, щоб біопаливо, яке застосовується в енергетиці та двигунах наземного і водного транспорту виготовлялося з біомаси, що не конкурує з сировиною для виготовлення харчових продуктів.

Технічні характеристики сирої біомаси створюють багато перешкод під час її фактичного застосування. Для сирої біомаси характерними є її низька енергетична щільність, нестабільність гранулометричного складу, широкий розкид вмісту вологи та низька насипна щільність. В зв'язку з цим виникає багато труднощів на етапі планування проекту, включаючи транспортування та зберігання сировини, вибір типу обладнання та налагоджування технологічних параметрів процесу.

Одним з ефективних методів термічної обробки може бути процес торефікації, який за своєю природою по суті є м'яким процесом піролізу. Дослідженням торефікації присвячено ряд робіт. Більшість з цих робіт мають теоретичний характер.

За відсутності достатньої кількості необхідних експериментальних даних механізм торефікації вивчений недостатньо, що перешкоджає його ефективній реалізації. Тому проведення комплексних аналітичних та експериментальних досліджень для вдосконалення процесу торефікації на даний час є актуальним завданням.

Для виконання цього завдання необхідно розробити сучасні безвідхідні технології перероблення біомаси, створити нові конструкції обладнання, а також провести дослідження для раціонального використання продуктів процесу торефікації, що підвищить його ефективність та покращить екологічну складову.

Загарбницькі військові дії з сторони Росії призвели до великих руйнувань та значного зараження ґрунтів. Перед урядом України ставляться завдання відновлення промислових виробництв та обеззараження ґрунтів. Це велике завдання повинно вирішуватись в тому числі і за рахунок сучасних технологій побудованих на основі сталої економіки в тому числі і торефікації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тематика роботи є частиною планових державних науково-дослідних робіт з розвитку енергетичної стратегії України і базується на результатах держбюджетної науково-дослідної роботи НДР 365-ДБ21 “Створення нових екологічно чистих палив для авіатранспортного комплексу та удосконалення наземної транспортно-логістичної інфраструктури їх використання”, номер державної реєстрації № 0120U1056780119.

Мета роботи полягає у вирішенні актуального науково-практичного завдання - удосконаленню технології та обладнання торефікації для підвищення теплотворної здатності піролізного газу.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- визначити критерії ефективності застосування біомаси для виробництва біопалив;
- провести порівняльні дослідження різних видів біомаси;
- розробити математичну модель процесу торефікації;
- провести оптимізацію технологічних параметрів процесу торефікації;
- визначити масовий та енергетичний вихід продуктів торефікації;
- розробити нові конструкції реакторів для торефікації;
- провести дослідження високотемпературного та низькотемпературного процесів збагачення піролізного газу;
- провести дослідження для ефективного використання збагаченого піролізного газу.

Об’єкт дослідження - процеси торефікації та збагачення піролізного газу.

Предметом дослідження є технологічні параметри процесу торефікації та збагачення піролізного газу, а також їхній вплив на вихід і властивості отримуваних продуктів.

Методи дослідження. Дослідження процесів торефікації біомаси та збагачення піролізного газу виконувались за допомогою спроектованих та виготовлених експериментальних установок, а також розроблених до них методик. Визначення хімічного складу зразків біомаси, проводились за допомогою аналізатора "Expert 3L" у відповідності до чинних нормативних документів та наведених методик. Дослідження складу піролізних газів та синтез газу визначався за допомогою газового хроматографа NeoCHRO. Для оброблення експериментальних даних використовували методи математичної статистики та теорії похибок.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертації вперше одержані такі нові наукові результати:

- розроблено математичну модель процесу торефікації;
- проведено оптимізацію технологічних параметрів процесу;
- встановлено дію екзотермічного теплового ефекту;

- на основі проведених теоретичних та експериментальних досліджень вдосконалено процес торефікації;
- для реалізації технології торефікації розроблено вдосконалений комплект обладнання;
- розроблено нову технологію збагачення піролізного газу;
- розроблено нову технологію виробництва метанолу, яка передбачає спільне використання сировини – біомаси та природного газу;
- розроблено новий спосіб виробництва “зеленого водню”.

Практичне значення одержаних результатів. Вдосконалена технологія торефікації та розроблений комплект обладнання можна використовувати у виробничих цілях для отримання збагачених біопалив, зокрема біовугілля. Виробництво та використання біовугілля, це новий напрямок у розвитку відновлювальної енергетики.

Перспективними також є технології збагачення піролізних газів, що дозволяють отримувати синтез-газ з вмістом водню більше 50%. Нижча теплотворна здатність синтез-газу складає не менше 62 МДж/кг. Використання синтез-газу з таким вмістом водню та експлуатації двигуна на відповідних параметрах дозволяє досягнути коефіцієнта корисної дії, еквівалентного для роботи тільки на дизельному паливі. За такого ефекту з’являється можливість заміни дизельного палива на синтез-газ, що зменшить шкідливі викиди та буде мати значний економічний ефект.

Розроблена нова технологія виготовлення метанолу дозволяє в умовах України налагодити виробництво цього дефіцитного продукту. Нові технологічні підходи та раціональне використання енергетичних ресурсів дозволяють знизити питомі витрати на виробництво і за відповідних умов отримувати метанол з нижчими витратами, ніж за допомогою традиційних методів.

Результати експериментальних та теоретичних досліджень, викладені в дисертації аспіранта Панчука А.М., використовувались на підприємстві «МОТ»

у формі розробленого комплекту обладнання для торефікації та збагачення піролізного газу, з подальшим використанням. Отриманий синтез-газ надалі застосовувався в двигунах внутрішнього згорання. Встановлено можливість заміщення палива синтез газом на рівні 65% в дизельних двигунах, та повне переведення бензинових двигунів на даний вид палива.

Результати досліджень також використовуються на кафедрі автомобільного транспорту в навчальному процесі з дисципліни „Природоохоронні технології на транспорті”, при проведенні практичних робіт та при виконанні магістерського проектування для студентів спеціальності „Автомобільний транспорт”.

Особистий внесок здобувача. Дисертація містить лише ті наукові результати, які отримані здобувачем особисто. Постановка задач та обговорення результатів досліджень здійснювалось спільно з науковим керівником. З наукових праць, опублікованих у співавторстві, використовуються лише результати, отримані особисто здобувачем.

- досліджено потенціал сировинної бази її склад та ефективність використання для процесів термічної переробки [27,125,126];
- виконано літературний огляд процесу торефікації, представлено конструкції реакторів для його виконання, а також зроблено аналіз економічний аналіз використання отримуваних продуктів [17,29];
- проаналізовано та вдосконалено процес торефікації біомаси, а також технологічного обладнання для його виконання [8,17,].
- розроблено математичну модель та оптимізовано процес торефікації біомаси [140]
- розроблено нову технологію отримання синтез газу [8].
- розроблено новий спосіб збагачення піролізного газу до синтез газу [3,9].
- розроблено технології перетворення вуглекислого газу в палива, зокрема метанол [29,35].
- розроблено нову технологію виробництва метанолу [29].

- обґрунтовано використання полімерних матеріалів для підвищення надійності та ефективності газорозподільних систем [149,150],
- досліджено ефективність процесів з'єднання для труб з полімерних матеріалів та надано рекомендації для вибору способу з'єднання [149.150].

Апробація роботи. Основні положення роботи доповідались та обговорювалися на: міжнародній науково-практичних конференціях: International Conference on Decision Aid Sciences and Application (DASA), Sakheer, Bahrain, 2020 (**Проіндексовано в базі Scopus**); Third International Sustainability and Resilience Conference: ClimateChange, Sakheer, Bahrain 2021 (**Проіндексовано в базі Scopus**); International Conference on Decision Aid Sciences and Applications (DASA), Thailand Sakheer 2022 (**Проіндексовано в базі Scopus**); International Conference on Innovation and Intelligence for Informatics, Computing, and Technologies, 3ICT Sakheer, Bahrain 2022 (**Проіндексовано в базі Scopus**); International Scientific-Technical Conference” Actual Problems of Power Engineering, Construction and environmental Engineering” 7-9 February 2019, Kielce, Poland; третій Міжнародна науково-технічна конференція “Газогідрати та інші альтернативні джерела газу” 12 – 14 грудня 2018 року. Івано-Франківськ; 2nd Edition of International Conference on Oil, Gas, and Petroleum Engineering” IOGP 2023 during the month of September 19-21, 2023 at Boston, USA (Hybrid Event), XVII International scientific conference. Transport problems. Katowice 19 -21 June 2024.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 17 друкованих праць (рахувати – 21 у тому числ:

- 2 (рахувати одна) статті у наукових фахових виданнях України за спеціальністю 133 – Галузеве машинобудування, в т.ч. 2 статті, у яких число співавторів (разом із здобувачем) більше двох осіб;
- 6 (рахувати 11) статей в періодичних наукових виданнях проіндексованих у базаз Scopus та/або Web of Science Core Collection, п'ять з них у журналах квартеля Q1-Q3;

- 9 тез виступів на наукових конференціях, чотири з них індексовано у базах WoS або Scopus.

Основні положення і результати дисертаційної роботи отримані здобувачем самостійно. Якість та кількість публікацій відповідають “Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження доктора філософії” затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44. Перелік наукових праць, в яких викладені результати дисертаційного дослідження та особистий внесок здобувача наведений в додатку А.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 187 сторінках машинописного тексту, складається із вступу, п’яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 3 додатків. Робота ілюстрована 33 таблицями та 42 рисунками. Список використаних джерел містить 154 найменування.

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ПОПРОБЛЕМІ ДОСЛІДЖЕННЯ

1.1 Використання біопалив двигунів внутрішнього згорання

Перевезення товарів і людей має важливе значення для сучасного суспільства. Крім того, стаціонарні двигуни внутрішнього згорання повсюдно використовуються в різних галузях промисловості, що також сприяє підвищенню світового рівня життя [1,2,3,4]. На даний час не існує реальних альтернатив, які могли б конкурувати з двигунами внутрішнього згорання у всьому діапазоні застосувань, які вони охоплюють [3].

Як моторне паливо для двигунів внутрішнього згорання використовуються – бензин, дизельне паливо, спирти, природний газ, біогаз, синтез-газ тощо [1]. За цього попит на доступні і екологічно чисті біопалива невідомо зростає [4,5,6,7].

Синтез-газ являє собою суміш, яка складається з водню, оксиду вуглецю та невеликої кількості вуглекислого газу [8]. Його можна використовувати для двигунів внутрішнього згорання з іскровим запалюванням та змішувати з дизельним паливом у випадку двигунів із запалюванням від стиснення [9].

Оскільки нижча теплотворна здатність синтез-газу менша, ніж у традиційних видів палива, таких як бензин і природний газ, то вихідна потужність і крутний момент двигуна зменшується на 20-40% [10]. Цей недолік робить використання 100% синтез-газу в двигунах з іскровим запалюванням неефективним для застосування в транспортних засобах. Разом з тим, синтез-газ з такими параметрами є прийнятним для стаціонарних застосувань.

Одним з перспективних методів є використання синтез-газу у двопаливних двигунах. Робота двопаливних двигунів [11] із попередньо змішаним паливом і пілотним впорскуванням дизельного палива показала переваги, з огляду на вищу ефективність та зменшення викидів, порівняно із традиційним застосуванням дизельного палива. Як і стиснений природний газ

(СПГ) та зріджений нафтовий газ (ЗНГ), синтез-газ є хорошим варіантом сумішевого палива для застосування у двопаливних двигунах завдяки його змінному складу, та можливості виробництва на борту транспортного засобу [12].

Якість синтетичного газу суттєво впливає на продуктивність двигуна. Ефективність роботи двигуна підвищується зі збільшенням вмісту водню у газоподібному паливі [13,14]. Виходячи з цього, актуальним питанням є виробництво синтез-газу з великим вмістом водню.

Варто відмітити, що процес перероблення біомаси на даний час не призводить безпосередньо до виробництва рідких біопалив. Вони виробляються через проміжний продукт – синтез-газ [1,2].

Біопалива, отримані на основі синтетичного газу, мають перевагу в тому, що вони сумісні з існуючими видами палива. Це дуже важливо для розвитку паливної інфраструктури та отримання паливних сумішей.

Одним з ефективних способів перероблення синтез газу в рідкі палива (зокрема метанол) є процес Фішера-Тропша [8], за допомогою якого можна отримувати синтетичний бензин та синтетичний дизель.

Синтетичні палива мають високі споживчі властивості, тому їх можна використовувати не тільки для сучасних двигунів внутрішнього згоряння, але й для двигунів перспективних конструкцій. Завдяки переробленню синтез-газу також можна отримати – диметиловий ефір, метан і водень [2].

Синтез-газ також може бути перетворений на метанол [9]. Метанол вже використовується у якості альтернативи з метою зменшити залежність наземного, так і для морського транспорту від бензину та дизельного палива [15]. У порівнянні з традиційним бензином, метанол має лише половину енергетичної щільності бензину, але октанове число приблизно на 20% вище, ніж у бензину 92. Вміст вуглецю у метанолі низький, азот відсутній, а вміст кисню майже вдвічі вищий, ніж у бензині, що робить метанол визнаним екологічно чистим паливом [16]. Метанол здатний досягти повного згоряння, на противагу традиційним видам палив. Недоліки нижчої енергетичної

щільності цього газу частково компенсуються зменшенням викидів забруднюючих речовин та покращеною паливною ефективністю [17].

Електромобілі мають значно менший запас ходу через погіршення продуктивності акумуляторів взимку [18]. Метанол може використовуватись для паливних елементів, що збільшують запас ходу, а також відігравати певну роль у покращенні екологічних характеристик електромобілів [17]. Так, за даними Китайського центру споживчих досліджень і випробувань автомобілів, запас ходу електромобілів взимку зменшується приблизно на 39%, в той час, як запас ходу метанольних транспортних засобів не змінюється. Таким чином, метанольні транспортні засоби можуть бути ефективним доповненням до електрифікації пасажирського автотранспорту [19,20,21].

Можливість використання водню, як автомобільного палива привернула увагу, виходячи з екологічних проблем – скорочення кількості викидних газів [1,7,22,23]. У випадку використання чистого водню коефіцієнт еквівалентності двигуна ІС може бути розширений до дуже низьких значень, де викиди викидних газів зменшуються на декілька порядків. Ще однією перевагою водневого двигуна є те, що він не генерує вуглекислий газ, монооксид вуглецю, вуглеводні, свинець або S-забруднювачі [24,25].

Враховуючи нагальну необхідність у найближчі десятиліття досягти вуглецево-нейтрального статусу для транспортної галузі, можна зробити висновок, що використання у двигунах внутрішнього згорання чистого синтез-газу і палив на його основі має великі перспективи, а його ефективність залежить від вмісту водню. Тому актуальним є проведення наукових досліджень для отримання синтез-газу, збагаченого воднем.

1.2 Біомаса, як джерело енергії

Енергетичні ринки значною мірою залежать від наявності достатньої кількості викопних видів палив, запаси яких обмежені. Для зменшення цієї

залежності необхідно шукати нові відновлювальні джерела енергії [26,27,28,29].

Біомаса – це матеріал біологічного походження, який через свою відновлювану природу, широку доступність, вуглецеву нейтральність та можливі економічні переваги привертає увагу у всьому світі [30,]. Біомаса містить вуглець в достатній кількості, тому може бути використана в якості заміника викопних видів палива [31].

Біомаса включає всю наземну і водну рослинність, а також різноманітні відходи – сільськогосподарські, муніципальні, органічні промислові тощо [32].

Директива Європейського Парламенту 2009/28/ЕС від 23 квітня 2009 року про сприяння використанню енергії з відновлюваних джерел визначає біомасу як "біологічно розкладну фракцію продуктів, відходів та залишків біологічного походження сільського господарства (включаючи речовини рослинного та тваринного походження), лісового господарства та суміжних галузей, включаючи рибальство та аквакультуру, а також біологічно розкладну фракцію промислових та побутових відходів" [33].

Рослинна біомаса утворюється шляхом перетворення вуглекислого газу у вуглеводи під впливом сонячної енергії [34]. Світло видимого спектру (особливо синього (425-450 нм) та червоного (600-700 нм) діапазонів) сприяє тому, що зелені рослини розщеплюють воду для отримання електронів та протонів і використовують їх для перетворення вуглекислого газу на глюкозу та вивільнення кисню як побічного продукту в процесі фотосинтезу. Схема процесу фотосинтезу подається на рисунку 1.2 [35]. За різними даними щорічно процес фотосинтезу накопичує в біомасі в 5-8 разів більше енергії, ніж людство зараз споживає з усіх джерел [36].

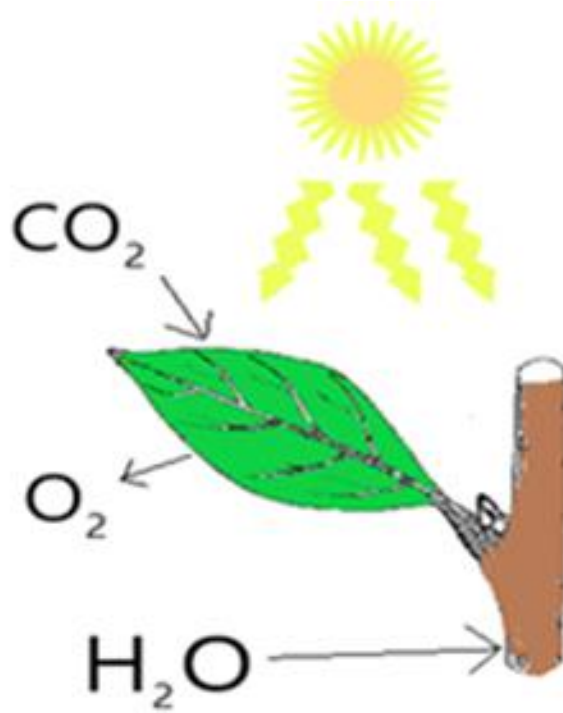


Рисунок 1.1 – Схема процесу фотосинтезу [36].

Біомаса – це одне з перших джерел теплової енергії, що використовувалось людьми [34]. Так, основним компонентом для підтримання високої температури в металургійних горнах Трипільських поселень, що знаходились на території сучасної України, було деревне вугілля, яке виготовляли за допомогою піролізу. Біомаса домінувала у світовому енергоспоживанні до середини 19-го століття, однак її застосування в енергетичних цілях зменшилося за останні 50 років через різке збільшення використання викопного палива.

На даний час біомаса забезпечує близько 1,25 млрд. тонн нафтового еквіваленту (БНЕ), що становить близько 14% світового річного споживання енергії [37,38]. Після вугілля та нафти біомаса є четвертим за величиною енергетичним ресурсом у світі [39,40]: внесок нафти у загальне енергопостачання складає 31%, природного газу – 27%, вугілля – 27%, біомаси – 14% і атомної енергії – 5%.

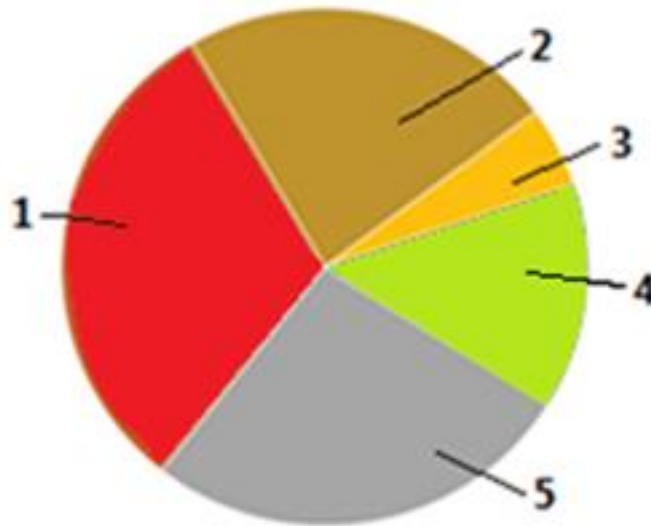


Рисунок 1.2 – Загальне постачання енергії у світі [39,40]: 1 – нафта; 2 – газ; 3 – атомна енергія; 4 – біомаса; 5 – вугілля.

Отримання енергії з біомаси набуло динамічного розвитку у багатьох країнах світу через те, що інтенсивне зростання ринку відновлюваних джерел енергії має не лише енергетичний, а й екологічний аспект [27,41]. Такий стратегічний напрям використання енергії відповідає умовам сталого розвитку планети та стабільного економічного існування суспільства.

Як природне вуглецево-нейтральне паливо, біомаса є ідеальною альтернативою для викопних видів палива [42,43]. Біомаса привертає увагу дослідників протягом останніх кількох десятиліть з метою виробництва стійких, екологічно чистих видів палива [44,45,46,].

В даний час біомаса є найвідомішим з відновлюваних джерел енергії з глобальним виробництвом 220 мільярдів тон/рік. За цього принциповим питанням використання біомаси в енергетичних цілях є те, щоб її перероблення не перешкоджало виготовленню харчових продуктів [36,47].

Одним з видів нехарчової сировини є біомаса на основі лігноцелюлозного комплексу, що складається з целюлози, лігніну. За прогнозами, лігноцелюлозна біомаса може забезпечити приблизно 15–50% світових потреб у первинній енергії до 2050 року [48,49,50].

Глобальний потенціал постачання біомаси був ретельно досліджений в рамках Нідерландської програми, в рамках якої проводили науковий та політичний аналіз процесів щодо зміни клімату [51].

Беручи до уваги складні взаємозв'язки між попитом на продовольство, енергію та воду, а також питаннями землекористування, біорізноманіття, процесами перетворення та багатьма іншими чинниками, було показано, що біомаса може покривати до 510 ЕДж/рік світового попиту на енергію, а у 2050 році цей показник може зрости до 1040 ЕДж/рік.

Біомасу можна перетворити на теплову енергію безпосередньо, шляхом спалювання, але її також можна переробляти на вторинні енергетичні продукти з високими показниками теплотворної здатності через ланцюжок термічних і біохімічних процесів, таких як – торефікація, піроліз, ферментація, анаеробне зброджування тощо[4,6,42,44,51]. Іншими словами біомаса в натуральному стані - це складний об'єкт для енергетичного використання та вимагає розроблення технологій ефективного перероблення на палива.

Для сирової біомаси характерними є – нестабільність гранулометричного складу, широкий розкид вмісту вологи та низька насипна щільність. В зв'язку з цим виникає багато проблем під час її фактичного застосування, включаючи транспортування та зберігання сировини, вибір типу обладнання та налагоджування технологічних параметрів процесу перероблення [29,52].

Для створення високоефективних технологій перетворення біомаси до енергетичних продуктів з високою теплотворною здатністю торрефікація біомаси як окремо, так і в поєднанні з іншими процесами теплової обробки є багатонадійним кроком [8.17.29,53].

Крім цього, актуальним на сьогодні є проведення досліджень для вивчення доступності та оцінки об'ємів біомаси, з метою усунення коливань в постачанні сировини на переробні підприємства та налагоджування їхньої ритмічної роботи.

1.3 Процес торефікації біомаси

Термічна обробка рослинних полімерів привертає все більшу увагу науковців як перспективний метод отримання відновлювальної енергії, а також виробництва цінних, екологічно чистих органічних продуктів [54,55].

Процес торефікації полягає в нагріванні вихідної сировини, за нормального атмосферного тиску в середовищі з контрольованим вмістом кисню [56,57] до температури 200-300 °С та витримуванні її за цієї температури протягом визначеного часу. (рис. 1.3). В результаті торефікації утворюється твердий залишок із підвищеним вмістом вуглецю, а також леткі речовини.

Вплив високої температури на біомасу призводить до теплової деградації її структури, і супроводжується втратою маси. Втрата маси, внаслідок виділення летких речовин призводить до втрати енергії. Особливість процесу торефікації в тому, що за час його протікання вихідна сировина втрачає у кожному випадку більше своєї маси ніж енергії. Це призводить до збільшення щільності енергії твердого залишку [34].

У цьому контексті торефікація біомаси є перспективною технологією, оскільки дозволяє перетворити низькокалорійну сировину у продукти з високою теплотворною здатністю [58,59,60].

У тридцятих роках минулого сторіччя основні принципи торефікації були вперше описані на прикладі деревної біомаси [61]. На основі цього у Франції було проведено дослідження можливості застосування продуктів торефікації як ефективного палива [62].

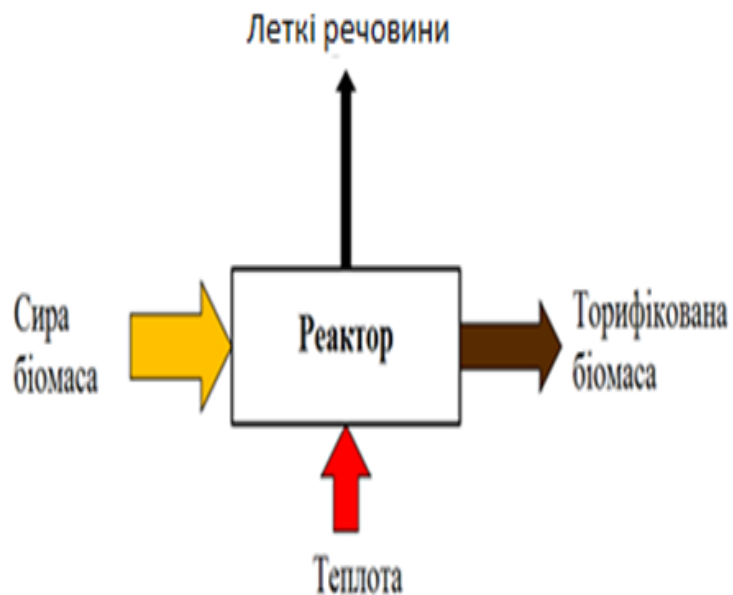


Рисунок 1.3– Схема процесу торефікації біомаси.

Порівняно з піролізом та гідротермальною карбонізацією, торефікація, яка фактично є процесом «м'якого» піролізу, відрізняється меншим споживанням енергії для перероблення біомаси та отриманням високих значень енергії в твердих продуктах [63,64].

В результаті процесу торефікації утворюється гідрофобна тверда речовина з підвищеною енергетичною щільністю, яка легко подрібнюється, обробляється і транспортується [65]. На відміну від класичної піролізної золи, яка характеризується виходом енергії 55-65%, торефіковані тверді речовини можуть зберігати до 90% початкової енергії, що міститься у вихідному паливі.

Тверді продукти торефікації ще мають назву біологічне вугілля – біовугілля. Вони можуть перетворюватись в тепло – безпосередньо, або є придатними для подальшого високоефективного використання, наприклад – спільного спалювання з вугіллям на теплових електростанціях, або вдосконалення процесу газифікації. [65,66]. За даними авторів [67] пресування торефікованої біомаси дозволяє отримувати біопалива з досить високою теплотворною здатністю – 20-25 ГДж/т. Таким чином можна зробити висновок, що торефікація є перспективним методом покращення властивостей біомаси як палива [68].

Комплексний підхід до вивчення процесу торрефікації розпочався на початку XXI століття, як частина зусиль, спрямованих на поліпшення властивостей сировини для виробництва біореактивних матеріалів, зокрема, при застосуванні технології термохімічного перетворення [39,69,70]. Для кращого розуміння автори [71] представили процес торрефікації у вигляді п'яти фаз (рис. 1.4).

У фазі "початкового нагрівання" тепло використовується тільки для нагрівання біомаси. Цей етап закінчується, коли починає випаровуватися волога.

Під час другої фази, яка називається "сушінням", температуру дещо збільшують. При цьому вільна волога постійно випаровується, а біомаса ущільнюється, тому більшість хімічних елементів біомаси залишаються незмінними.

У третій фазі, що має назву "реактивне сушіння", температуру суттєво збільшують, що призводить до вивільнення практично всієї фізично зв'язаної вологи, структурної деформації біомаси та початку фазового перетворення твердих компонентів з утворенням газів.

Четверта фаза - основа процесу торрефікації - полягає в нагріванні до температури торрефікації, витримуванні при цій температурі та охолодженні маси, що переробляється. Під час проходження цієї фази спостерігається найбільша втрата маси продукту. Однак, слід враховувати, що, за температури до понад 300 °C відбувається перехід до процесу піролізу, тому перевищення температури неприпустиме [71].

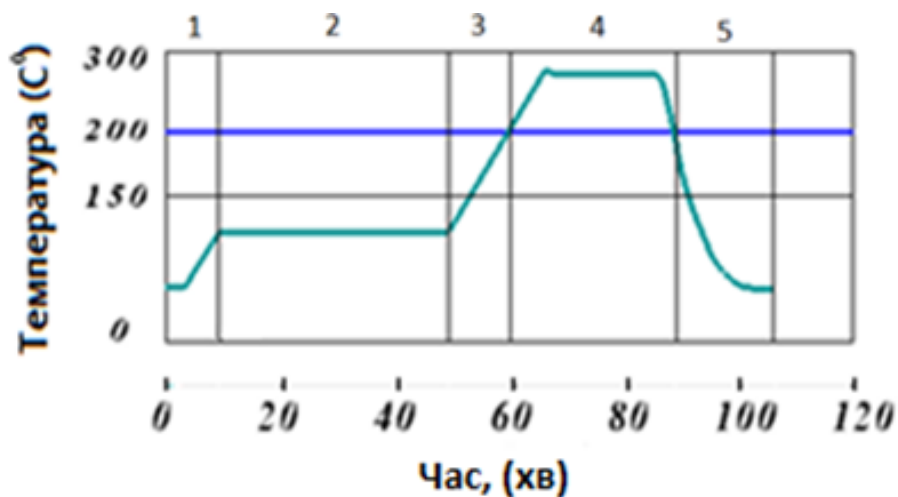


Рисунок 1.4– Фази процесу торрефікації [17].

Під час п'ятої фази відбувається охолодження торрефікованої речовини до кімнатної температури.

Авторами [72] встановлено, що процес торрефікації підвищує однорідність і якість кінцевого продукту. Цими ж авторами встановлено, що звичайна деревина, сухостій та деревні відходи після процесу торрефікації мають подібні фізичні та хімічні властивості, тому сезонний вплив на властивості готового продукту відсутній.

Під час процесу торрефікації біомаса, стає легкою, лускатою і крихкою, а також втрачає механічну міцність, що полегшує її подрібнення і розпилення, пресування [73,74].

На думку авторів [75], торрефікація - це нова технологія попередньої обробки біомаси, яка покращує енергетичні характеристики сирової біомаси, а отже, ефективність теплового оброблення та якість кінцевого продукту.

Слід зазначити, що торрефікація привертає велику увагу дослідників не тільки через переваги її здатності покращувати енергетичні параметри біомаси, але й через її екологічні переваги[66].

У роботі [76] повідомляється, що торрефікація має найменший потенціал впливу на глобальне потепління порівняно з іншими термохімічними

процесами. Це пов'язано з найменшою потребою в теплі під час його проведення при значному збільшенні теплотворної здатності біомаси.

Процес торефікації може відбуватись в інертному та оксидному середовищі [8,77,78]. У випадку інертного середовища як газ-носії у використовують азот, аргон, вуглекислий газ, водяну пара і повітря, а для оксидної торефікації. - суміш повітря з водяною парою.

У більшості випадків горючі компоненти летких речовин, які виділяються у процесі торефікації, спалюють, а тепло, що виділяється, використовують для сушіння нових порцій перероблюваної сировини [73,79]. Однак теплота згоряння летких продуктів є невеликою, тож процес є загалом неефективним.

Підбиваючи підсумки, варто відмітити, що, попри значну кількість опублікованої літератури з даного питання, існує брак експериментальних досліджень, спеціально зосереджених на процесі торефікації. Також актуальним залишається питання оптимізації процесу торефікації та ефективного використання отримуваних продуктів.

1.4 Реактори для торефікації

У процесі торефікації застосовуються дві основних технологічні схеми: пряме і непряме нагрівання.

Під час прямого нагрівання біомаса безпосередньо контактує з нагрівальним середовищем у присутності інертного теплоносія [74]. В технологічній схемі з непрямим нагріванням тепло передається через стінку реактора. У більшості випадків всі газові продукти торефікації прямують до камери згоряння, з якої направляються до теплообмінного апарату та нагрівають проміжний теплоносії [71].

Для проведення торефікації застосовуються такі основні типи реакторів: тарілчастий, шнековий, із псевдозрідженим шаром та установка з рухомим шаром.

Тарілчасті реактори – це багаторівневі печі (рис. 1.5). Вони ефективно використовуються як для торефікації, так і для сушіння матеріалів [80]. На рисунку 1.5 представлено конструкцію тарілчастого реактора.

Сира біомаса падається в реактор за допомогою пристрою 1 та направляється на тарілку 3. На тарілці 3 матеріал нагрівається під дією теплового агенту та перемішується за допомогою обертових мішалок 2. Після досягнення матеріалом визначених параметрів сухості на цьому етапі мішалки 3 переміщують його крізь спеціальний отвір 4 на тарілку наступного рівня. Після виходу з останнього рівня матеріал набуває споживчих властивостей. Для приведення в дію рухомих елементів реактора використовується привід 5.

Торефікацію в тарілчастих реакторах проводять як з прямим, так і з непрямим нагріванням матеріалу. Для прямого нагрівання у більшості випадків використовують гарячий газ та пару. У разі непрямого нагрівання, тепло надходить від стінки реактора. Стінка реактора нагрівається потоком газоподібного або рідкого теплоносія, що надходять у внутрішню порожнину тарілок.

До переваг цього типу реакторів можна віднести можливість здійснення багатостадійного процесу шляхом регулювання температури та час перебування біомаси на кожному з рівнів, що відкриває широкі можливості для оптимізації процесу.

Основним недоліком такого типу реакторів є складність конструкції, яка передбачає велику кількість обертових деталей.

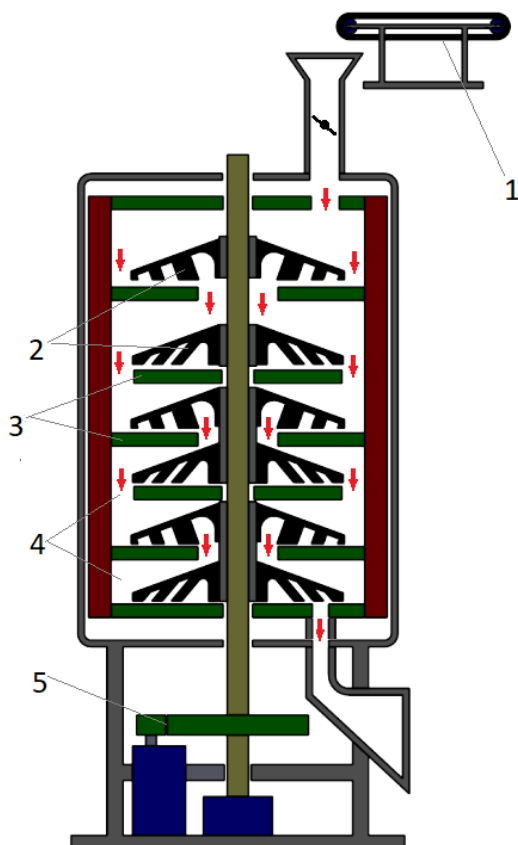


Рисунок 1.5 –Тарілчастий реактор [17]: 1– завантажувальний пристрій; 2 – мішалки; 3 – тарілки; 4 – спеціальні отвори; 5 – привід.

Основним конструктивним елементом шнекових реакторів (рис.1.6) є температурна камера 1, яка складається з трьох секцій – сушіння 2, торефікації 3 та охолодження 4. Сира біомаса подається в реактор через завантажувальний пристрій 5, а потім переміщується вздовж температурної камери за допомогою шнека 6. У секції 2 відбувається сушіння сирої біомаси, а в секції 3 - процес її торефікації, відтак торефікована біомаса надходить у четверту секцію, де відбувається її охолодження до необхідної температури. Температура торефікованої біомаси на виході залежить від її подальшого використання.

Тепло до реактора може надходити як прямо (шляхом подавання гарячого газоподібного агенту безпосередньо в об'єм температурної камери), так і опосередковано (через її стінку) [77].

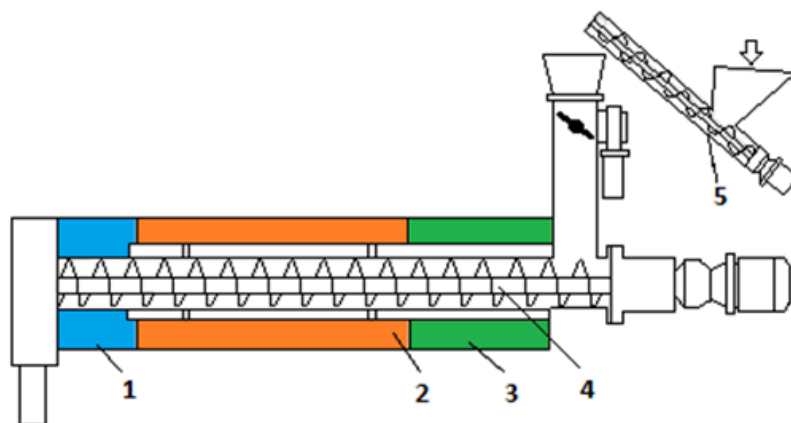


Рисунок 1.6– Шнековий реактор [17]: 1 – завантажувальний пристрій; 2 – шнековий механізм; 3 – зона торефікації; 4– зона охолодження.

Опосередковане нагрівання для даного типу реакторів дає можливість розділяти простір температурної камери на різні температурні зони. Змінюючи довжину зон і температуру стінок, можна створювати в реакторі оптимальні параметри процесів сушіння, торефікації, а, можливо, і піролізу.

Перевагами шнекових реакторів є можливість організації неперервного виробництва та відносна простота конструкції [81].

Разом з тим, цей тип реакторів має ряд недоліків: низьку інтенсивність теплообміну через відсутність об'ємного перемішування та нерівномірний тепловий вплив, що може призвести до неоднорідності властивостей кінцевого продукту. Для підвищення якості торефікованої біомаси доводиться використовувати установки з декількома послідовно розміщеними шнековими реакторами.

Варто відмітити, що рухомі частини шнекового реактора працюють у досить складних умовах і зазнають значних теплових та механічних навантажень. В зв'язку з цим їхні поверхні відносно швидко зношуються, що потребує додаткових витрат на заміну деталей або відновлення поверхонь.

На рисунку 1.7 представлено реактор з рухомим шаром. Такі реактори мають найпростішу конструкцію. Вони складаються з торефікаційної колони 1,

завантажувального пристрою 2 та розвантажувального пристрою 3, механізмів подачі гарячих газів 4 та відведення піролізного газу 5.

Реактор працює наступним чином. Підготовлену біомасу через завантажувальний пристрій подають у торефікаційну колону. Під дією сили тяжіння біомаса поступово рухається зонами сушіння 6, нагрівання 7 та торефікації 8 до нижньої частини колони. Назустріч біомасі піднімається потік гарячого газу, який чинить на неї пряму теплову дію [17,82].

До переваг реакторів із рухомих шаром можна віднести їхню універсальність – можливість теплової обробки різних видів сировини з широким діапазоном гранулометричного складу, а також високу ефективність теплообміну. До недоліків - низьку газопроникність біомаси всередині колони, що призводить до створення підвищеного аеродинамічного опору для проникнення гарячих газів, а також відсутність об'ємного перемішування, наслідком чого є нерівномірність термооброблення [71].

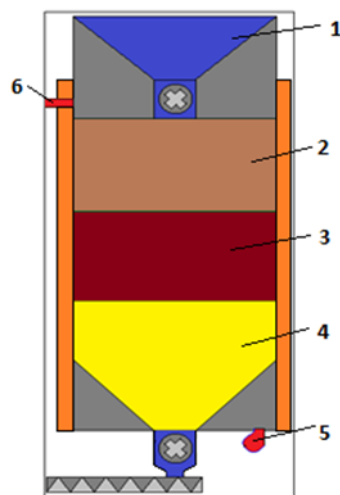


Рисунок 1.7– Реактор із рухомих шаром [17]: 1 – завантажувальний пристрій; 2 – зона сушіння; 3 – зона попереднього нагріву; 4 – зона торефікації; 5–подача гарячого газу; 6 – відведення газів.

Конструкція реактора з псевдозрідженим шаром представлена на рисунку 1.8. Нагрітий за допомогою пальника 2 теплоносієм з визначеними тиском і швидкістю подається для теплової обробки біомаси 1. Стаціонарні кутові леза 3 сприяють утворенню складних тороїдальних завихрень. Ці завихрення створюють умови для зависання часток біомаси у потоці та сприяють їх швидкому нагріванню [80,82]. Торефікована біомаса 5 подається в нижню частину реактора, а піролізні гази відводяться у верхній його частині через трубопровід 6. Тривалість процесу торефікації для цього способу складає близько 300 секунд.

Перевагою даного типу реакторів є їх високі теплова ефективність та продуктивність процесу, а головним недоліком – складність конструкції.

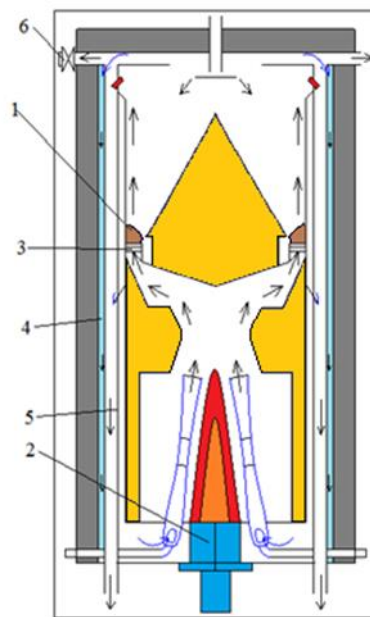


Рисунок 1.8 – Реактор із псевдо зрідженим шаром [17]: 1–біомаса; 2 – пальник; 3 –кутові леза; 4 – рециркуляція газу; 5 – торефікат; 6 – трубопровід для водяної пари.

З наведеного вище короткого огляду конструкцій випливає, що на сьогодні не існує однієї точки зору на вибір конструкції реактора для торефікації. Кожен розробник керується власним досвідом і спирається на вже наявну виробничу базу та ресурси. Водночас високі значення тепло-

масообміну дають змогу використовувати реактори менших розмірів із меншою металоємністю за умови збереження високої продуктивності. Разом з тим, проблема нерівномірного нагрівання біомаси в процесі її термічного оброблення є типовою для всіх конструкцій.

Для умов України, з наявністю значної сировинної бази та нерівномірним територіальним її розміщенням, мають перспективу як технології на базі стаціонарних реакторів для переробки великих кількостей сировини одночасно, в місцях з великою концентрацією сировини, так і технології, що базуються на використанні мобільних установок, що працюють на базі реактора з рухомим шаром.

1.5 Особливості моделювання процесу торефікації

При термічному розкладанні органічної речовини відбувається досить складні фізико-хімічні процеси: масопередача, теплопередача, проходження різноманітних хімічних реакцій, утворення твердих, рідких і газоподібних фракцій. Особливостями цих процесів є те, що вони проходять одночасно і, зазвичай, накладаються [80,81].

На думку авторів [71] у процесі торефікації можна виділити п'ять фаз (рис. 1.3), під час яких частинки біомаси піддаються температурному впливу, і тепло передається всередину твердої речовини. Спочатку відбувається процес сушіння, а потім, відповідно, процес торефікації. Зв'язана та вільна вода рухається назовні крізь тверду речовину за рахунок дифузії та капілярних явищ, а водяна пара – за механізмами конвекції та дифузії [82].

Невелика частина водяної пари повторно конденсується всередині твердої речовини, що не прореагувала. Все це доволі різнопланові процеси, які складно подати у вигляді математичних моделей. Та все ж проектування реакторів для торефікації, процесів масштабування, техніко-економічної оцінки та екологічної оцінки потребують точного моделювання [83].

Так, авторами праці [84] пропонується математична модель, що описує фізичні та хімічні процеси термічної обробки біомаси в колоні. Повідомляється, що модель дає змогу розрахувати профілі температури газу, який утворюється внаслідок торефікації всередині колони. Разом з тим, модель є досить громіздкою, тому її складно використати для реальних умов.

В роботі [85] розглянуто термохімічно, кінетичну модель торрефікації деревної маси тополі. Авторами встановлено, що з підвищенням температури утворюється більша кількість продуктів торефікації. Водночас швидкість нагрівання мала, що чинить незначний вплив на ефективність торефікації. Повідомляється також, що виконана робота має здебільшою теоретичний характер.

Зазвичай методи моделювання процесів піролізу та торрефікації складаються з термодинамічного аналізу [86], кінетичного аналізу [87], обчислювальної гідродинаміки (CFD) [80] та моделювання процесу [88].

Термодинамічний аналіз - це простий і ефективний метод за відповідних теоретичних обмежень. Однак, велика кількість припущень робить його непридатним для конкретних реакторів у реальних умовах застосування [89].

Кінетичний аналіз ґрунтується на визначенні швидкості складних реакцій і все ще вимагає деяких припущень. Крім того, під час кінетичного моделювання весь механізм реакції може бути невідомим або складним для розуміння [90].

Розроблення моделей обчислювальної гідродинаміки вимагає попередньо визначених інженерних параметрів для забезпечення точності моделювання [91]. Останнє залежить від застосовуваного програмного забезпечення, яке в деяких випадках має високу вартість [92] і з вимагає від користувача відповідних знань та навичок. Таким чином, необхідна розробка надійної та точної моделі термохімічного перетворення, особливо торрефікації.

Виходячи з наведених міркувань, для опису процесу торефікації з достатньою точністю можна використати метод планування експерименту. Під час побудови математичної моделі процес торефікації можна представити у

вигляді чорного ящика, та дослідити залежності відгуку системи на зміну вхідних вимірюваних та керованих параметрів.

1.6 Проблеми ефективності та сталості в нафтогазовому комплексі України

Забезпечення достатнього рівня розвитку нафтогазового комплексу є необхідною умовою стабільного розвитку будь-якої країни, адже, крім суто комерційної діяльності, підприємства цього комплексу відіграють важливу соціальну роль, забезпечуючи населення, бюджетні установи та комунальних споживачів природним газом за цінами, що встановлюються державою [93].

На сьогодні нафтогазовий комплекс України, без сумніву, відіграє ключову роль не лише у складі вітчизняного паливно-енергетичного комплексу, а й усієї економіки загалом.

Україна володіє достатніми доведеними запасами газу та нафти, щоб досягти енергетичної незалежності вже у середньостроковій перспективі. Згідно з даними, опублікованими у звіті ОПЕК за 2016 рік, запаси України становили майже 395 млн барелів або 54 млн. т сирової нафти та 952 млрд. кубометрів газу [94]. Проте на даний час наявний потенціал використовується не повною мірою.

На даний час підприємства нафтогазового комплексу стикаються з низкою технічних проблем, які потребують вирішення. Зокрема у процесі видобування вуглеводнів зі свердловини часто доводиться стикатися із закупорюванням порового простору, що призводить до зменшення фільтрації продукції, а іноді – і до повного її припинення. Це пов'язано із тим, що при розкритті продуктивного пласта і надалі відбувається зміна фільтраційних властивостей продуктивних пластів у присвердловинній зоні [95,96].

Ще одним важливим чинником, який зумовлює погіршення стану привибійної зони пласта у видобувних свердловинах, є відкладення смол, парафінів, асфальтенів і солей, а також накопичення механічних домішок,

зокрема продуктів корозії. Відкладення солей у нагнітальних свердловинах часто виникає внаслідок змішування заповнюваної і пластової вод.

Частину перелічених проблем на даний час можна вирішити завдяки використанню метанолу [30,97,98].

Суттєвою проблемою в нафтогазовій галузі, яка вирішується шляхом застосування метанолу, є попередження утворення та руйнування вже наявних утворення кристалогідратів. Тому фахівці нафтогазової промисловості України, як їх колеги у всьому світі, змушені вирішувати проблеми забезпечення родовищ метанолом.

Вода, зазвичай присутня в потоках природного газу та нафти, за різних обставин може з'єднуватися з метаном та етаном, утворюючи гідрати – льодоподібні тверді речовини.

Газові гідрати утворюються у результаті міжмолекулярної взаємодії води та вуглеводнів. Зокрема, вступати у взаємодію з метаном може 5–6 молекул води, утворюючи твердий продукт, який випадає в осад і закупорює трубопроводи та інше обладнання, що призводить до їх зупинки і зумовлює необхідність видалення утворених кристалогідратів, наприклад, шляхом підігрівання, зниження тиску чи додаванням деяких реагентів. В Україні щорічно для цього використовують понад 10 тис. т метанолу.

Продуктивність свердловин у газоконденсатних покладах знижується через блокування конденсатом, коли вибійний тиск падає нижче тиску точки роси. За даними авторів [99,100] метанол може бути ефективним у видаленні конденсату і відновленні відносної проникності газу.

Експлуатація трубопроводів та технологічного обладнання може бути ускладнена через відкладення різноманітних газових гідратів [88]. Як правило утворення газогідратів відбувається за високого тиску та низькотемпературного режиму і триває як під час роботи устаткування, так і в періоди його простою [99].

Так, при транспортуванні вологого природного газу, на внутрішніх стінках трубопроводів характерним є негативне явище – відкладання газових

гідратів. Ці відкладання збільшуються з часом, що може призвести до часткового, а в деяких випадках і повного закупорювання перерізу трубопроводу [100,101]. Наслідками такого процесу є зниження дебіту, а в деяких випадках може виникнути аварійна ситуація. або навіть аварійна ситуація [102,103].

Активні хімічні речовини, наприклад, інгібітори корозії, що використовуються в нафтогазовому секторі, часто потрібні в невеликих кількостях для отримання розчину, який можна вводити в потік. Метанол може використовуватися як розчинник або співрозчинник у поєднанні з іншими розчинниками в цих спеціальних рідинах [104].

Таким чином, наявність достатньої кількості метанолу для нафтогазового сектору України на даний час є актуальним завданням. Вирішення цього завдання можливе шляхом створення підприємства для виробництва метанолу з врахуванням особливостей сировинної бази нашої держави. Важливим для цього є створення сучасних технологій отримання готової продукції, базуючись на світових тенденціях сталого економіки.

Іншою сейозною проблемою для нафтогазового комплексу України є значна кількість викидів парникових газів [35]. Головним завданням екологічної політики підприємств нафтогазової галузі є забезпечення ефективного функціонування при зменшенні екологічних ризиків у процесі виробничої діяльності [105,106].

Дедалі більше нафтогазових компаній проводять дослідження і досягають успіху в застосуванні широкого спектру технологій і рішень, які допомагають їм стати більш стійкими, мінімізувати витрати і, зрештою, скоротити свій вуглецевий слід [107]. Оскільки багато країн організації експортерів нафти (ОПЕК) на Близькому Сході прискорюють темпи реалізації своїх стратегій економічної диверсифікації, це спонукає до ще більшого і швидшого впровадження заходів сталого розвитку в галузі. Тож можна очікувати, що найближчим часом ми побачимо набагато більше позитивних прикладів,

впровадження сталих технологій для підприємств нафтогазового комплексу в цілому світі [108].

Однією з найбільших проблем у поточному столітті є обмеження зростання середньої глобальної температури до 2100 року на рівні, значно нижчому за 2°C порівняно з доіндустріальним рівнем розвитку промисловості за рахунок скорочення викидів парникових газів, насамперед CO₂ [35]. І хоча Україна є активним учасником боротьби зі зміною клімату, без більш проактивного підходу ця проблема в майбутньому лише загострюватиметься і матиме безпосередній вплив на добробут та здоров'я населення.

Найбільші обсяги викидів парникових газів в Україні спостерігаються в енергетиці, зокрема в нафтогазовому секторі [35]. У 2018 році частка енергетичної галузі складала близько 66% від загальної кількості викидів парникових газів. Структура викидів діоксиду вуглецю за видами економічної діяльності у 2018 році наведена на рисунку 1.9.

Вуглекислий газ в 1,5 рази важчий за повітря і має здатність "осідати". Нагнітання CO₂ в геологічні пласти має більш ніж тридцятирічний досвід застосування в роботах, спрямованих на підвищення нафтогазовилучення. Крім того, останнім часом проводяться численні дослідження з геологічного зберігання CO₂ [107].

Серед відомих методів утилізації CO₂ найбільш ефективним є його використання для інтенсифікації розробки та підвищення вуглеводневилучення з нафтових і газових покладів на різних стадіях розробки. Це також слугує для підтримання пластового тиску, вилучення залишкової нафти з обводнених нафтових покладів та сконденсованих вуглеводнів з виснажених газоконденсатних покладів [19].

Результати проведених досліджень підтверджують високу ефективність застосування діоксиду вуглецю для підвищення нафтовіддачі нафтових родовищ з нафтами підвищеної в'язкості [35,108]. Цей метод підвищення нафтовіддачі може бути широко застосований на родовищах України, більшість з яких знаходяться на завершальній стадії розробки, обводнені та містять значні

залишкові запаси нафти підвищеної в'язкості. Закачування діоксиду вуглецю у виснажені нафтові родовища за різними технологічними схемами дозволить збільшити коефіцієнт нафтовіддачі родовищ і одночасно зменшити забруднення атмосфери шкідливими викидами.

Впровадження заходів щодо скорочення викидів в атмосферу та реалізація програм з енергоефективності мінімізує вплив підприємств нафтогазового комплексу на довкілля [109].

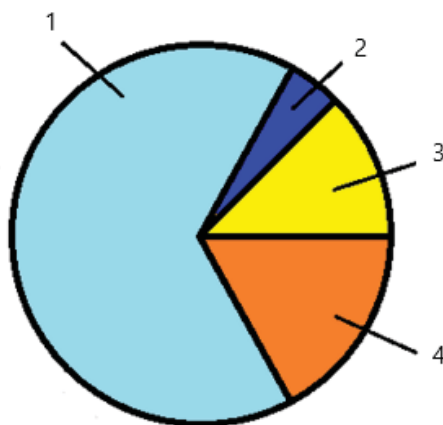


Рисунок 1.9 – Структура викидів двоокису вуглецю [35]: 1 – енергетичний сектор; 2 – промислові процеси та використання продукції; 3 – сільське господарство; 4 – відходи.

Разом з тим, Україна, яка стало рухається в напрямі інтеграції в Європейський Союз, збільшуючи присутність своїх товарів і послуг на міжнародних ринках тощо, визнає важливість впровадження зеленої економіки, зменшення вуглецевих викидів при виробництві, особливо в нафтогазовому секторі.

Одним з ключових інструментів у процесі декарбонізації є використання водню. Водень має значно більшу щільність енергії на одиницю маси порівняно з іншими видами викопного палива або вуглеводневим паливом, що становить 142 МДж/кг. Крім того, оскільки водень вважається найчистішим з доступних палив, він також є сировиною, яка використовується в багатьох промислових процесах, наприклад, при переробці нафти та синтезі аміаку [9,110].

Проте на даний час 96% водню виробляється із застосуванням звичайних викопних джерел. Тому очевидною є необхідність вивчати інші потенційні методи з метою налагоджування сталого виробництва цього газу. У 2020 році європейський ринок характеризувався виробничою потужністю 11,5 млн тон і попитом 8,7 млн тон водню [9].

Отже, у майбутньому водень може застосовуватись як чистий ресурс відновлюваної енергії. Водень має потенціал стати основним джерелом енергії для економіки України. Він може бути використаний у багатьох сферах, включаючи транспорт, промисловість та енергетику. Використання водню допоможе зменшити залежність від імпортованої нафти та газу, що позитивно вплине на економіку країни.

Відповідно до Європейської водневої стратегії (European hydrogen backbone) майже 70 % водневої інфраструктури до 2030 р. ґрунтуватиметься на наявних газопроводах, а Україну буде визначено як пріоритетного партнера завдяки її потенціалу з виробництва «зеленого» водню та наявності інфраструктури, з'єднаної з інфраструктурою Європейського Союзу [2].

Разом з тим, проблема розвитку виробництва і використання зеленого водню пов'язана з його транспортуванням. І, хоча за даною темою проведено багато досліджень вченими з різних країн, основні виклики на сьогодні ще не вирішені.

1.7 Висновки та постановка завдання досліджень

1. Україна є одним з найбільших виробників та експортерів сільськогосподарської продукції, а також виробляє велику кількість сільськогосподарських відходів, які можуть бути використані для виробництва біопалива. Разом з тим, актуальним на сьогодні є проведення досліджень для вивчення доступності та оцінки об'ємів біомаси, з метою усунення коливань в постачанні сировини на переробні підприємства та налагоджування їхньої ритмічної роботи.

2. Торефікація є одним з ефективних методів первинної обробки біомаси. Незважаючи на значну кількість опублікованої літератури на досліджувану тему, існує брак експериментальних даних зосереджених на проведенні самого процесу, кількісному отриманні продуктів торефікації та практичному їх використанні.
3. Актуальним на сьогодні є питання оптимізації процесу торрефікації.
4. Аналіз конструкцій технологічного обладнання показав, що в цьому питанні не існує єдиної точки зору щодо вибору реакторів для проведення торефікації. Всі вони мають певні переваги та недолік, які потрібно враховувати в конкретних випадках. Разом з тим, проблема нерівномірного нагрівання біомаси в процесі її термічного оброблення є типовою для всіх конструкцій.

2. МЕТОДИКИ ТА ОРГАНІЗАЦІЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Експериментальна установка та методика для проведення досліджень процесу торефікації

Торефікація біомаси в інертному середовищі має багато переваг. Разом з тим, даний метод для проведення процесу потребує використання інертних газів, а після його закінчення - очищення від цих газів отриманого піролізного газу. Тому ми розробили методику та установку для реалізації процесу торефікації в середовищі піролізного газу, що виділяється під час цього процесу. Такий спосіб не передбачає використання інертних газів та виключає необхідність їх видалення наприкінці процесу.

Для проведення досліджень сконструйовано установку (рис 2.1).

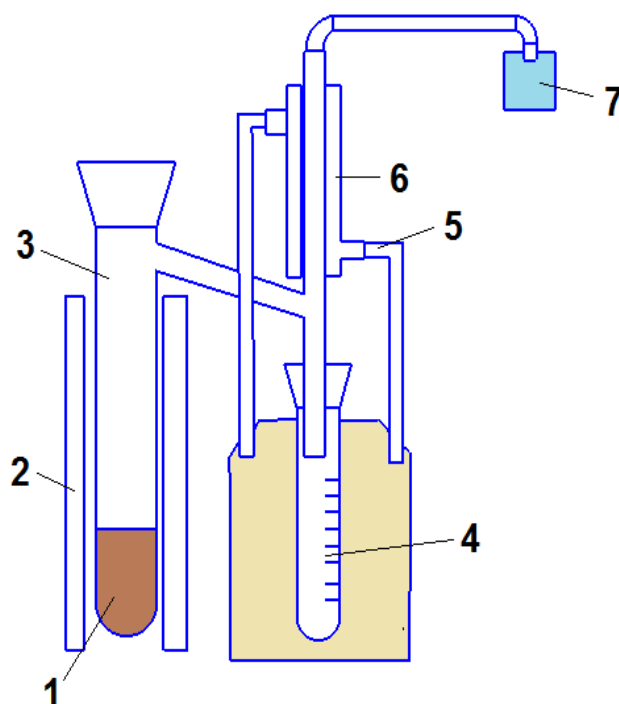


Рисунок 2.1 – Експериментальна установка для дослідження процесу торефікації: 1 – біомаса; 2 – корпус; 3 – реактор; 4 – збірник для конденсату; 5 – трубопровід; 6 – конденсатор; 7 – ємність для газу.

Процес торефікації відбувається в щільно закритому реакторі 3. Спочатку розміщена в ньому біомаса 1 нагрівається до температури торефікації 200 – 300⁰С. Під час нагрівання виділяються леткі речовини, витісняючи з реактора повітря, в якому міститься кисень. Процес торефікації вже відбувається в середовищі піролізних газів.

Леткі речовини, що виділяються в процесі торефікації, з реактора поступають в холодильник 6, де охолоджуються. Частина летких речовин конденсуються і подається в збірник для конденсату 4. Неконденсовані гази проходять через трубопровід та збираються в ємності для газу 7. Для підтримування заданої температури у холодильнику передбачено лінію 5, якою циркулює холодильний агент. Лінія 5 з'єднана з джерелом холоду.

У кожному циклі процесу торрефікації зразки нагрівали до заданої температури протягом певного часу. Після цього реактор вимикали та охолоджували до кімнатної температури (20 ± 2 °С). Отримані зразки біопалива поміщали в герметичні пакети та зберігали для подальшого дослідження.

2.2 Експериментальна установка та методики для проведення досліджень процесів торефікації біомаси та збагачення піролізного газу

Для проведення комплексних досліджень процесів торефікації та збагачення піролізного газу було сконструйовано експериментальну установку, представлена на рисунку 2.2.

Торефікація біомаси відбувалася в реакторі 1, який включає джерело нагрівання, систему відведення летких речовин та відведення піролізного газу.

За допомогою реактора 1 торефікацію проводили в середовищі піролізних газів (процес описано вище). Також, за необхідності, для проведення торефікації можуть використовуватись інші середовища – інертні гази або мінеральні речовини.

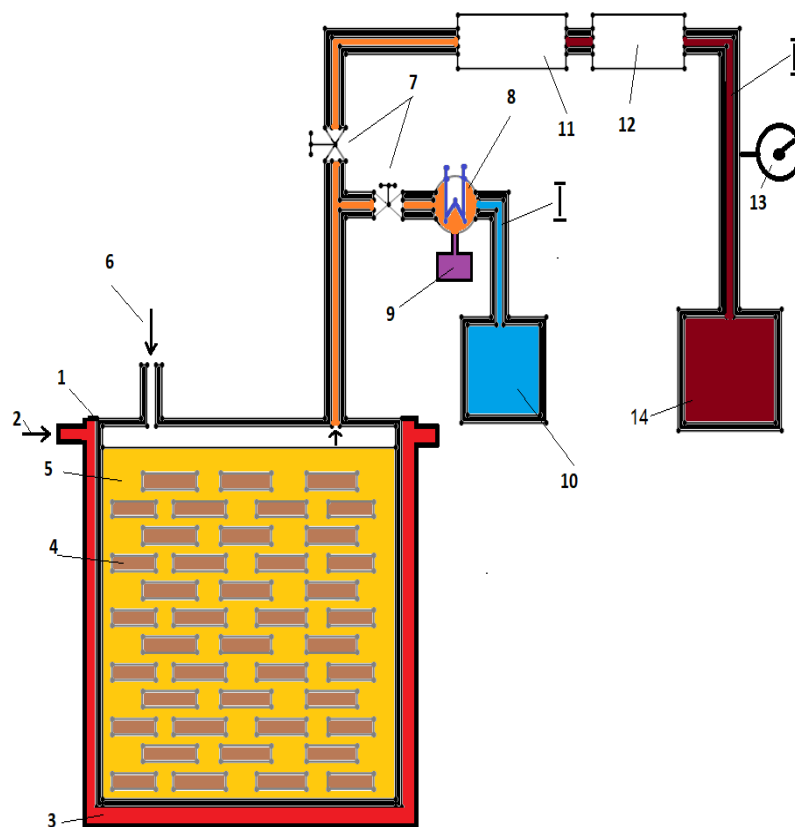


Рисунок 2.2 – Схема для збагачення піролізного газу: 1 – реактор для торефікації; 2- джерело тепла; 3 – сорочка реактора; 4 – частинки біомаси; 5 – захисне середовище; 6 - патрубок для додаткового подавання тепла (за необхідності) ; 7 – запірна арматура; 8 - конденсатор; 9 – ємність для рідких речовин; 10 – ємність для газів; 11- реактор для збагачення піролізного газу; 12 – охолоджувач; 13 - газовий хроматограф NeoCHROM; 14 – резервуар для синтезу газу. I лінія - 1; II – лінія - 2.

Підготовлені частинки біомаси 4, розміщали в реакторі 1, оснащеному «сорочкою» 3 та джерелом тепла 2. За необхідності, додаткову кількість теплоти можна подавати через патрубок 6.

Під час проведення процесу торефікації, при встановлених температурах у першому випадку утворені леткі речовини рухалися по лінії 1. Виходячи з реактора, вони надходили в конденсатор 8, де з них відбиралися рідкі речовини, та подавалися в ємність 9, а гази надходили у вимірювальний резервуар (газовий балон) 10. Конденсатор виготовлявся у вигляді посудини зі

спірально-гвинтоподібною трубкою. Зріджений сконденсований продукт збирався в збірник для скрапленої рідини, зважувався і відправлявся для досліджень.

Для вимірювання температури в середині реактора використовувались термопари, які розміщувались на його стінках. Додатково контроль температури вели за допомогою лабораторних та безконтактних термометрів.

Аналіз органічних речовин та отриманого газу проводили в автономному режимі за допомогою газоаналізатора та газового хроматографа NeoCHROM, оснащеного полум'яно-іонізаційним детектором (ПІД). Вміст вологи визначали методом Карла Фішера. Досліди для кожного випадку повторювали тричі для забезпечення повторюваності експерименту.

У другій серії дослідів утворені леткі, газоподібні речовини, які ще мають назву «піролізний газ», рухалися по лінії 2. У лінії 2 додатково був вмонтований ще один реактор 11. У цьому реакторі піролізний газ проходив крізь шар пористого матеріалу, отриманого шляхом торефікації вихідної речовини. Для створення пористого шару можна використовувати торефіковану біомасу від поточного процесу, а також інші речовини, які мають високу теплотворну здатність.

Перед проведенням експериментів реактор нагрівали до відповідної температури, яка підтримувалася постійною у ході проведення експериментів. В реакторі відбувалося збагачення піролізного газу до синтез-газу і отриманий синтезгаз відводився в охолоджувач 12, а потім - в резервуар для зберігання 14. Склад синтезгазу визначали за допомогою газового хроматографа NeoCHROM.

Для оптимізації процесу збагачення піролізного газу використовували каталізатор-абсорбент оксид кальцію (CaO). Оксид кальцію має низьку вартість, велике поширення в природі та легку доступність. Тому його використання для отримання збагаченого воднем синтез газу може бути досить ефективним.

Реактор 11 для збагачення синтезгазу представлений на рисунку 2.3. Він складається з опорних лапок 1, вхідного патрубку 2, полки для пальника 3, робочої камери 4 та вихідного патрубку 5.

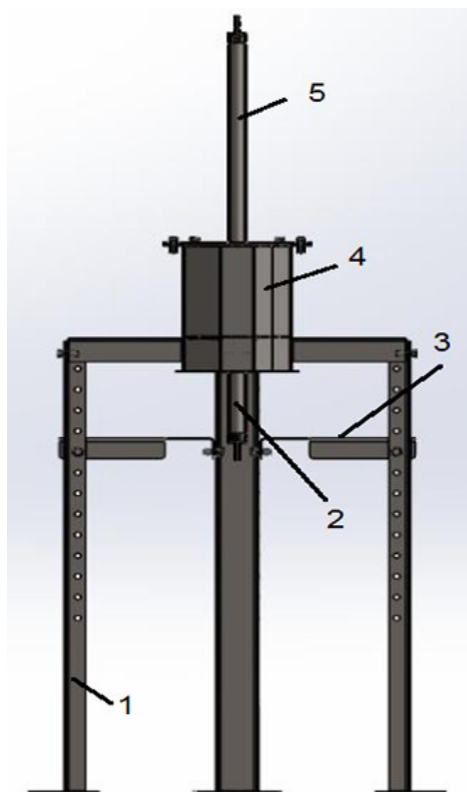


Рисунок 2.3 – Реактор для збагачення синтезгазу: 1– опорна лапка; 2 – вхідний патрубок; 3 – полка для пальника; 4 – робоча камера; 5 – Вихідний патрубок.

Реактор для збагачення піролізного газу, був спроектований в програмному забезпеченні Solidworks. Виготовлення конструкції відбувалось за допомогою процесів лазерного різання, зварювання, термічного та механічного оброблення. Робоча камера реактора передбачає дві розділені перфорованою перегородкою робочі секції.

Реактор та його вміст, під час проведення експериментів, нагрівалися до заданих температур, в діапазоні 650-1000⁰С за допомогою газових пальників.

Вхід піролізних газів здійснювався через нижній патрубок 2, після проходження процесів збагачення (хімічного перетворення) утворений продуктивний газ відводився через вихідний патрубок 5 для зберігання та проведення експериментів.

2.3 Методика визначення хімічного складу біовугілля

Вміст хімічних елементів – С, Н, N, О для сирих та торефікованих матеріалів визначали за допомогою аналізатора "Expert 3L" (рис.2.4) .



Рисунок 2.4 – Аналізатор "Expert 3L" .

Універсальний настільний аналізатор EXPERT 3L призначений для вимірювання масових часток хімічних елементів. Прилад дозволяє виконувати пряме вимірювання масової частки (концентрації) хімічних елементів у зразках біомаси методом неруйнівного енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу (ЕДРФА) без використання еталонів. Аналізатор складається з вимірювальної камери з рухомою кришкою та підсвіткою і вмонтованого термопринтера для оперативного друку.

Прилад є прямопоказуючим, тобто видає результат в одиницях концентрації. На відміну від інших приладів із ринку спектрометрів, не потрібно проводити додаткових операцій зі спектром: необхідний результат отримується безпосередньо. Всі проміжні операції автоматизовані.

2.4 Методика визначення вологості зразків

Вологість зразків біомаси визначали ваговим методом. Відібрані для досліджень зразки масою 5-6 грамів подрібнювали за допомогою млинка та розміщали в попередньо протаровані та просушені алюмінієві бюкси. Бюкси закривали кришками та зважували на аналітичній вазі з точністю 0,01 грам [111,112]. Після зважування бюкси з відкритими кришками розміщували в нагрітій до 105 ± 2 °C сушильній шафі. Процес зважування повторювали кожні 20 хвилин до отримання стабільної ваги, коли різниця двох останніх зважувань була меншою 0,02 грам.

Перед зважуваннями нагріті бюкси охолоджували в ексікаторі до кімнатної температури. Дослідження проводились одночасно для трьох наважок.

$$W = \left(\frac{m - m_0}{m} \right) \cdot 100\% \quad (2.1)$$

де: m – маса зразка до сушіння;

m_0 – маса висушеного зразка;

Отримані результати експериментів оброблялись за допомогою математично- статистичних методів.

2.5 Методика визначення зольності зразків

Зольність досліджуваного зразка визначали способом повільного озолення шляхом нагрівання його наважки в тигелі, який поміщали в муфельну піч. Зразок в нагрівали протягом 60 хвилин до температури 500 °C і витримували за цієї температури 60 хвилин. Потім продовжували нагрівання до температури 815 ± 10 °C та витримували при вказаній температурі

протягом 120 хвилин. Наприкінці процесу золування тиглі виймали з муфельної печі та охолоджували впродовж 5 хвилин на керамічній підставці, після чого поміщали в ексикатор, де температура зразків знижувалась до кімнатної. Після чого наважки зразків зважували.

Зольність досліджуваної проби визначали за формулою:

$$Z_a = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \quad (2.2)$$

де: m_1 – маса тигля;

m_2 – маса тигля з наважкою;

m_3 – маса тигля із золою.

Дослідження проводили одночасно для трьох зразків. Для визначення зольності та вологості використовували аналітичні лабораторні ваги А500, фірми Axis з точністю ± 1 мг, шафу сушильну лабораторну СНОЛ 3,5 та піч муфельну.

2.6. Методика розрахунку нищої теплотворної здатності зразків

Нищу теплотворну здатність визначали за формулою Менделєєва [100]:

$$Q = 339,13 \cdot C + 1029,95 \cdot H - 108,86 (O - S) - 25,12 \cdot W \quad (2.3)$$

де: C, H, O, S – визначені шляхом елементарного аналізу елементарні складові досліджуваного зразка біомаси, відповідно вуглець, водень, кисень, сірка, у відсотках; W – вихідна вологість палива.

2.7 Методики визначення та розділення органічних речовин у конденсаті

Наявність у конденсованій суміші оцтової кислоти визначали додаванням фенолфталеїну. Після додавання фенолфталеїну за наявності у суміші оцтової кислоти цей індикатор змінює своє забарвлення на малинове.

Наявність метанолу визначали за допомогою реакції з нітропрусидом натрію у лужному середовищі з утворенням продукту реакції блакитного кольору [113,114].

Отримані під час торефікації конденсовані речовини розділювали шляхом перегонки. Для цього рідину нагрівали до температури кипіння. Отриману під час кипіння пару пропускали через холодильник, де вона конденсувалася з утворенням очищеного від різноманітних домішок дистиляту.

Оскільки в конденсаті містяться різні хімічні речовини, то для даного випадку слід використовувати дробову дистиляцію. Для цього, підвищуючи температуру суміші і змінюючи приймач, отримували ряд фракцій дистиляту (рис.2.5). У деяких випадках використовували повторну дистиляцію – ректифікацію.

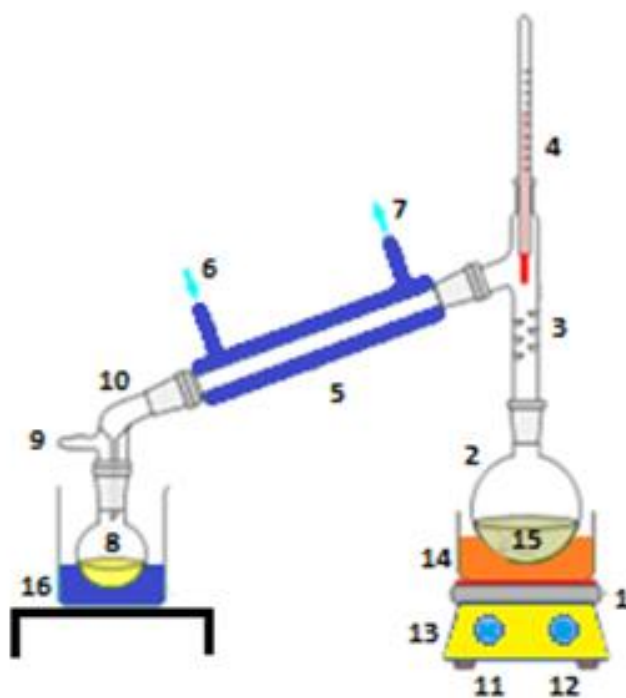


Рисунок 2. 5 – Лабораторна установка для перегонки конденсату: 1 - нагрівальний елемент; 2 – перегонний резервуар; 3 - перегонна трубка; 4 – термометр; 5 – конденсатор; 6 – патрубок підведення холодної води; 7 – патрубок відведення холодної води; 8 – резервуар для дистиляту; 9 – газовідвідна трубка; 10 - алонж; 11 - регулятор температури; 12 - регулятор

швидкості перемішування; 13 – нагрівальна установка; 14 – нагрівальна баня; 15 – резервуар для суміші; 16 – охолоджувальна баня.

2.8 Методика визначення маси та енергії біомаси

Вихід енергії на кг сухої біомаси визначається як кількість енергії, збереженої в твердій частині після процесу торрефікації. Це важливий параметр для оцінки процесу, що розраховується на основі масового виходу твердого торрефікованого продукту. Енергетичний вихід торрефікованої біомаси менший порівняно з вихідною, оскільки частина летких речовин, які роблять свій внесок у енергетичний вміст, залишає твердий торрефікований продукт.

У промислових масштабах газоподібний побічний продукт торрефікації спалюється, а вироблене тепло повторно використовується в самому процесі. Таким чином, можна покращити загальний енергетичний баланс процесу.

За даними [115] масовий і енергетичний вихід торрефікованої біомаси визначаються за рівняннями (2.4) і (2.5) відповідно:

$$M(\%) = \frac{m_{б.в}}{m_{б.м}} \quad (2.4)$$

де: $m_{б.в}$ – маса біологічного вугілля (торрефікованої речовини);

$m_{б.м}$ – маса сировини.

Енергетичний вихід розраховували за формулою:

$$E = \frac{Q_{б.в} \cdot m_{б.в}}{Q_{біом.}} \quad (2.5)$$

де: $Q_{б.в}$ – нижча теплотворна здатність біологічного вугілля;

$m_{б.в}$ – маса біологічного вугілля (торрефікованої речовини);

$Q_{біом.}$ – нижча теплотворна здатність сировини.

Іншим важливим параметром є енергетична щільність торефікованої біомаси. Густина енергії розраховується за співвідношенням, заданим рівнянням (2.6) [116]. Завдяки вищій щільності енергії забезпечується нижчі транспортні витрати на постачання палива при тій же кількості теплотворної його здатності. Для визначення щільності торефікованої біомаси використовували залежність:

$$E_r = \frac{E}{M} \quad (2.6)$$

де: E – вихід енергії;

M – маса речовини.

2.9 Кількісний і якісний аналіз літературних джерел

Для досліджень в роботі використовується кількісний і якісний аналіз, науковий дискурсний аналіз, аналіз статистичних даних, порівняння, систематизація та синтез наукових досліджень. Довідкова література була отримана з бібліографічних баз даних шляхом пошуку за допомогою AGRICOLA, CAB Abstracts, EBSCO, FSTA, Google Scholar, Index Copernicus, PubMed, Scopus, TUBITAK ULAKBIM Database of Life Sciences і Web of Science.

2.10 Обробка даних

Статистичний аналіз даних проводили шляхом підбору рівнянь лінійної моделі. Для перевірки значущості параметрів скоригованого рівняння використовували t - критерій Стьюдента. Критерієм для визначення якості відповідності моделі експериментальним даним слугували залишкова стандартна похибка ($Sy.x$) та коефіцієнт коректної детермінації (R^2).

Висновки до розділу 2

В розділі 2 представлені основні експериментальні установки та основні методики досліджень.

1. Для проведення експериментів вивчення процесу торефікації автором було спроектовано та виготовлено комплект обладнання, який включає реактори для торефікації та збагачення піролізного газу, пристрої для конденсації летких продуктів, систему трубопроводів з запірними кранами, а також вимірювальні засоби.
2. Дослідження проводились за допомогою розроблених автором оригінальних методик, а також загальноприйнятих нормативних методик.

РОЗДІЛ ЗНАЛІТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ТОРЕФІКАЦІЇ

3.1 Вибір критеріїв та обґрунтування вибору зразків біомаси для досліджень

Економічна стабільність багатьох країн значною мірою залежить від їх сільськогосподарської діяльності. Більшість видів сільськогосподарської діяльності генерує велику кількість біомаси [4,5,117]. Ця біомаса зазвичай утворюється з невикористаних частин сільськогосподарських культур і містить великий енергетичний потенціал [14,15]. Однак, коливання в постачанні сировини перешкоджають розвитку переробних галузей [20]. Основним чинником, що спричиняє коливання пропозиції, є регіональна та сезонна доступність, коли певний вид біомаси може бути зібраний лише в певні періоди часу та в певних регіонах [110,111,118]. Крім цього, важливим є покращення ефективності процесів переробки біомаси та їхня оптимізація.

Тому актуальним питанням є проведення досліджень щодо можливості стабільного забезпечення переробних підприємств достатньою кількістю сировини, а також підвищення ефективності переробки біомаси в енергетичні продукти.

Виходячи з наведених міркувань, одним із завдань у даній главі є розроблення критеріїв та вибір за їх допомогою типових представників біомаси для ефективного їх перероблення в біопалива.

В роботі [119] Дюпон показав, що одного виду біомаси достатньо, щоб описати поведінку цілої родини рослин під час процесу торефікації. Тому першим критерієм є представництво в дослідженнях різних видів біомаси для розуміння закономірностей термічної обробки та можливого ефективного використання їх як сировини на переробних підприємствах.

Наступним критерієм є потенційна наявність достатньої кількості сировини даного виду для ритмічної подачі її на переробне підприємство.

Лігноцелюлоза є волокнистою частиною рослинної сировини і, як відомо, не містить крохмалю, тому не споживається людиною [12] і не впливає на харчовий ланцюг, коли її використовують для виробництва біопалив.

До складу лігноцелюлозної біомаси входять целюлоза, геміцелюлоза та лігнін. Інші органічні і неорганічні компоненти присутні в менших кількостях [120]. Дані макромолекулярного складу для різних зразків біомаси наведено в таблиці 2.1.

Масові частки трьох основних компонентів біомаси залежать від її походження [121]. Через різний структурний склад целюлоза та геміцелюлоза демонструють різну поведінку під час термічного розкладання. В межах температур від 200°C до 300°C відбуваються хімічні реакції, характерні для розкладання геміцелюлози [122], інші ж компоненти розкладаються за вищих температур. Тому наступним критерієм є процентний вміст в біомасі геміцелюлози.

Таким чином, для вибору виду біомаси з метою проведення досліджень використовуємо такі критерії:

- представництво в дослідженнях біомаси різних видів;
- достатня кількість сировини для промислової переробки;
- вміст геміцелюлози;

Україна має достатній потенціал біомаси, доступної для виробництва енергії, - близько 29 млн. тонн умовного палива (одиниця умовного палива становить - 7000 ккал/кг за оцінками 2015 року) [123]. Структура енергетичного потенціалу представлена на рисунку 3.1

Основними складовими потенціалу є енергетичні культури, вирощування яких у промислових масштабах активно розвивається в нашій країні останніми роками, та первинні відходи сільського господарства (солома, відходи виробництва кукурудзи, зерна, соняшнику та інші). Зазначені відходи дедалі ширше використовуються як паливо та добавки до наявних товарних палив [46]. Загалом, економічний потенціал відходів сільського господарства становить майже 11,4 млн. т. умовного палива на рік, а енергетичних культур -

10 млн. т. умовного палива/рік. Економічний потенціал деревини – складає 4,8 млн. ТОН.

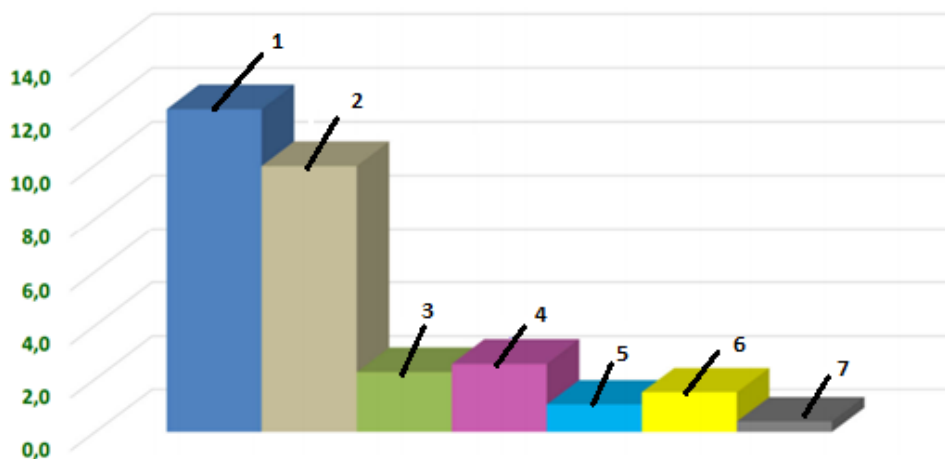


Рисунок 3.1–Структура енергетичного потенціалу біомаси в Україні [17]: 1 – відходи сільського господарства; 2 – енергетичні культури; 3 – деревина (традиційні відходи); 4 – деревина (додаткові відходи); 5 – рідкі біопалива; 6 – біогаз; 7 – торф.

Як показано в літературному огляді, макромолекулярний склад біомаси разом з біологічним походженням і структурною матрицею біомаси є важливими чинниками поведінки біомаси в процесі торефікації. Макромолекулярний склад, для основних видів біомаси представлено в таблиці 3.1.

Деревна біомаса, зокрема кора хвойних порід, має тенденцію до вищого вмісту лігніну, ніж біомаса відходів сільськогосподарського виробництва. Деревна біомаса також характеризується нижчим вмістом золи. Вміст екстрактивних речовин виявився вищим у хвойній деревині та в деяких сільськогосподарських біомасах, а саме, в лущинні соняшникового насіння та пшеничній соломі.

Таблиця 3.1 Макромолекулярний склад, для різних видів біомаси [71,116].

Біомаса	Целюлоза, %	Геміцелюлоза, %	Лігнін, %
Листяна деревина			
Верба	49,3	31,4	12,0
Ясен	39,0	21,9	26,3
Бук	44	27	26,3
Береза	40	26	16
Хвойна деревина			
Сосна	45 - 50	19 - 22	21 - 29
Трав'янисті культури			
Стебла соняшника	36	27	20
Кукурудза качани	45	35	15
Пшенична солома	30	50	15
Лушпиння соняшника	35,9	25,6	25,1

Для керівництва країн усього світу повинно бути зрозумілим, що енергетична безпека є ключовим елементом національної безпеки. Поки уряди не почнуть працювати над енергетичною незалежністю своїх країн, їхня національна безпека залишатиметься уявною.

За даними багатьох досліджень [18, 20, 123] Україна є одним з найбільших виробників та експортерів сільськогосподарської продукції, що супроводжується отриманням великих обсягів виробничих відходів, при цьому, утилізація останніх вимагає великих додаткових витрат [125,126,127]. Ефективне поводження з відходами аграрних підприємств, при застосуванні прогресивних технологій здатне перетворитися з екологічної проблеми у потенційно прибутковий напрям діяльності – виробництво цінної вторинної продукції, у тому числі й біопалива [128].

Сільськогосподарські відходи в Україні переважно складаються з соломи зернових і залишків переробки соняшнику і кукурудзи [128]. Потенціал отримуваних сільськогосподарських відходів в Україні наведений в таблиці 3.2, а їхні паливні характеристики - в таблиці 3.3.

Таблиця 3.2 Потенціал сільськогосподарських відходів в Україні [128].

Види с/ г відходів	Енергетичний потенціал, млн. тон млн. тон	Енергетичний потенціал, млн. тон.ум. палива
Солома зернових культур	9,2	4,5
Стебла та качани кукурудзи	16,1	4,4
Стебла та корзини соняшника	8,3	1,7

Солома — це відновлювальний місцевий ресурс, який може істотно поліпшити енергоефективність теплопостачання в усіх регіонах України. З кожного «зернового» гектара можна зібрати 3 тони соломи, яка за теплотворною здатністю еквівалентна 1000 куб. м природного газу. Відповідно до даних таблиць 3.2 і 3.3 саме солома зернових культур має найбільший енергетичний потенціал, виражений у мільйонах тон умовного палива на рік. Варто відмітити, що серед сільськогосподарських відходів пшенична солома є другим за обсягом сільськогосподарським відходом у світі після рисової соломи [129].

Наступним після пшеничної соломи є відходи, отримані при виробництві кукурудзи, що складають 4,4 мільйонів умовного палива на рік. Відходи соняшника розміщуються на третьому місці та складають близько 1,7 млн. т. ум.п. Сумарний потенціал сільськогосподарських відходів становить 10,6 млн. т. ум.п. або в перерахунку в натуральні величини – 33,6 млн. т.

За оцінкою експертів, щорічно на енергетичні потреби Україна може використовувати від 20 до 60% отриманої соломи без будь-яких суттєвих

наслідків для родючості ґрунтів, а це майже 8 млн тон соломи для локального енергетичного використання [127], проте на даний час майже 70% соломи спалюють на полях.

Таблиця 3.3 Паливні характеристики відходів сільського господарства [129].

Параметри	Солома зернових	Стебла кукурудзи	Стебла соняшника
Вологість, %	20	50	60
Нижча теплота згоряння, МДж/кг	14,4	14	15,1
Зольність %	4	6 - 9	10 - 12

Процес спалювання соломи та інших сільськогосподарських відходів для отримання тепла є досить складним і неефективним, оскільки такі відходи є неоднорідними за вологістю та характеризуються відносно малим енерговмістом [130]. Пряме спалювання відходів призводить до забруднення навколишнього середовища, створює різноманітні небезпеки [125,131] і сприяє глобальному потеплінню. Інші проблеми використання біомаси як палива включають труднощі з обробкою, транспортуванням та зберіганням [126].

Світовий досвід енергетичного використання стебел кукурудзи є значно меншим, ніж соломи зернових. Згідно з даними таблиці 2.3 вони мають вищу вологість, меншу теплоту згоряння та високе значення зольності. Те ж саме стосується стебел та кошиків соняшника. Елементарний склад стебел соняшника є близьким до складу стебел кукурудзи і соломи, але за цього вміст золи є вищим і складає 10-12% від маси сухого залишку.

Виходячи з наведеного аналізу макромолекулярного складу (табл. 3.1), об'ємів та організації виробництва (табл. 3.2) і паливних характеристик (табл. 3.3) для репрезентативних досліджень сільськогосподарських відходів у відповідності до обраних критеріїв виберемо солону зернових, а саме пшениці.

Окрім відходів сільськогосподарських культур для виробництва енергії також можна використовувати енергетичні культури. У Європі біомасу таких культур для енергетичних потреб вже використовують впродовж останніх 40 років. До енергетичних культур належать швидкорослі дерева різних видів, верби та тополі, однорічні та багаторічні трав'янисті рослини, такі як сорго, цукрова тростина, міскантус, амарант, японський та сахалінський спориші, пенсільванська мальва, румекс, світчграс, гібридний тютюн [131,132].

Вибір тієї чи іншої енергетичної культури для вирощування в умовах України залежить від багатьох факторів: типу ґрунту, розташування ділянки та доступу до вологи, типу ландшафту тощо. Обов'язковим є визначення строків та технологій збирання, зберігання, переробки та транспортування врожаю. Багато рослин було досліджено з метою визначення їх потенціалу використання в якості енергетичних культур на території нашої держави, але лише декілька видів досягли комерційного рівня і вирощуються на великих площах [8,132]. У таблиці 3.4 наведено дані щодо енергетичної ефективності основних енергетичних культур: швидкорослої верби (*Salix viminalis*), міскантусу (*Miscanthus*), сорго (*Sorghum*).

Таблиця 3.4 - Енергоефективність ефективних в Україні енергетичних культур [8].

Енергетичні рослини	Урожай-ність т/га/рік	Нижча теплота згоряння МДж/кг
Верба	29-33	19,7
Міскантус	12 - 20	15,38
Сорго	24,8	18,00

Беручи до уваги дані таблиць 3.1, 3.4 та передовий світовий досвід у відповідності до висунутих критеріїв, верба може бути використана як основна енергетична культура для умов України. Ця рослина характеризується високим темпом росту в довжину, залишається продуктивною протягом 20-30 років.

Урожайність становить близько 30 т/га сухої маси на рік. При цьому один гектар плантації поглинає з повітря понад 67 тонн CO₂ на рік [35]. Позитивною особливістю верби є стійкість до морозів, шкідників та збудників хвороб. Вона може рости на ґрунтах різних типів, на водно-болотних угіддях та малопродуктивних землях. Крім того, ця рослина здатна адсорбувати з ґрунту велику кількість важких металів та радіонуклідів, що сприяє очищенню забруднених ґрунтів та покращенню екології. Даний факт є досить важливим з точки зору очищення ґрунтів після закінчення бойових дій в Україні. Для вирощування верби наразі створюються високопродуктивні плантації з тривалим терміном експлуатації. Її і оберемо для репрезентативних досліджень.

Прикладами відходів деревної біомаси є відходи лісу, плантацій, чагарників та інші деревні відходи [133]. У всьому світі найбільша частка біомаси для енергетичних цілей надходить із лісів [134]. Так, у 2012 році 85% всієї біомаси, використаної для виробництва енергії, було деревного походження [135].

Найбільш поширеним деревом у США та Канаді є сосна. Близько 45% соснових насаджень ростуть у промислових, штучно створених лісах [38]. Сосна є основним джерелом деревини - вона швидко росте, що робить її дешевою. Вона використовується в будівництві, меблевій промисловості та виробництві паперу [39]. Щороку лише в ЄС вирубують 600 мільйонів соснових дерев, які розповсюджуються по всій планеті. В Україні сосна займає близько 2,5 млн. га, або 34 % всієї лісової площі і посідає перше місце серед лісових насаджень (перед дубом і ялиною) [136]. Деревина хвойних порід містить лігнін у межах 28–30 %, целюлозу - 48–50 % та геміцелюлозу - 23–26 %.

Серед листяних порід деревини досить поширеними для України є букові насадження. Букові ліси, є найбільш типовими для помірного клімату північної півкулі Землі. Бук зростає у Європі, на Кавказі, на півночі Ірану, в Китаї, на Тайвані, у Японії, на півночі Мексики та сході США. В Україні бук поширений у Карпатах (450 тис. га) та на Поділлі (131,1 тис. га).

Аналізуючи наведений матеріал відносно деревної маси та враховуючи, вимоги прийнятих критеріїв, для досліджень вибираємо хвойне дерево – сосну та представника листяних порід – бук.

3.2 Рекомендації щодо вибору видів культур для досліджень

Проаналізувавши представлений в попередніх параграфах матеріал та враховуючи основні критерії вибору, а саме: представництво в дослідженнях біомаси різних видів, достатня кількість сировини, високий вміст геміцелюлози, для досліджень було вибрано представників з кожного виду культур. Як представника сільськогосподарських відходів взято пшеничну солому, енергетичних культур – енергетичну вербу, серед деревних культур вибрано два кандидати – для хвойних дерев – це сосна, а для листяних - бук. Зовнішній вигляд зразків представлено на рисунку 3.2, а макромолекулярний склад, для використовуваних зразків біомаси представлено в таблиці 3.1.



Рисунок 3.2 – Зовнішній вигляд зразків торефікованої біомаси: 1 – верба; 2 – сосна; 3 – пшенична солома ; 4 – бук.

Елементарний склад речовин визначався за допомогою аналізатора Expert 3L. Дані досліджень представлені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 - Елементарний склад зразків.

Параметри	С	Н	N	O	O/H	O/C	Фікс.С	Вологість %
Пшенична солома	45,3	5,8	0,9	40,2	7,17	0,88	15,7	10
Енергетична верба	48,4	5,8	0,20	42,9	7,39	0,88	15,1	10
Тріска сосни	51,35	6,0	0,10	42,3	7,05	0,82	12,9	10
Тріска бука	49,6	6,0	0,4	42,8	7,13	0,86	16,2	10

На основі даних, представлених в таблиці 3.5 було розраховано значення нижчої теплотворної здатності відібраних видів культур біомаси. Для цього використовувалась формула 2.3 (розділ 2). Дані розрахунків наведено в додатку Б. Дослідження вологості та зольності матеріалів проводилось за методиками наведеними в розділі 2.

Вихідні параметри досліджуваних зразків – пшеничної соломи, енергетичної верби, сосни та бука наведені в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 - Вихідні параметри досліджуваних зразків.

Показники	Пшенична солома	Енергетична верба	Сосна	Бук
Вологість, %	10	10	10	10
нижча теплота	16,7	17,5	18,7	18,1
Зольність, %	4,0	3,5	6 - 9	10 - 12

3.3 Математичне моделювання процесу торефікації

3.3.1 Обґрунтування вибору параметрів оптимізації та їхніх інтервалів

Для визначення та обґрунтування вибору параметрів та інтервалів для створення математичної моделі були проведені аналітичні та попередні експериментальні дослідження.

Експерименти передбачали термічну обробку біомаси для різних технологічних параметрів. Робоча температура і час витримування вважаються критичними чинниками, які впливають на ефективність процесу торефікації, а також на фізико-хімічні властивості твердої торефікованої маси та леткі продукти. Іншими робочими умовами є розмір частинок, тип реактора, технологія подрібнення тощо [64,74,137]. Тому для досліджень були вибрані технологічні параметри, а саме, робоча температура та час нагрівання.

У якості захисного середовища використовувались леткі речовини, які виділялись в процесі нагрівання. Такий спосіб не потребує додаткового очищення отриманих газів у разі проведення інертної торефікації та очистки біологічного вугілля у разі застосування оксидної торефікації.

Після завершення процесу торефікації утворювались наступні продукти: тверде біологічне вугілля, рідкі конденсовані речовини та неконденсовані гази.

Вихід твердих, газоподібних і конденсованих речовин визначали як частку відділення їхніх мас на масу початкового зразка біомаси і подавали у відсотках. За цього сума рідких і газоподібних продуктів відповідає втраті ваги вихідної сировини під час процесу торефікації, що вказує на ефективність перетворення біомаси. Ефективність перетворення демонструє вплив процесу торефікації на сировину.

Таким чином, втрату маси, або суму отриманих, рідких та газоподібних продуктів можна представити як ефективність протікання процесу торефікації. За даним показником можна оптимізувати процес торефікації.

Втрату маси представляємо як різницю маси сирого продукту та масу отриманого біовугілля. За цього вихід біовугілля M , визначається за формулою 3.1.

$$M (\%) = (\text{маса біовугілля} / \text{маса сирого продукту}) 100\% \quad (3.1)$$

Для досліджень приймали, що час реакції (або час торефікації) складався з часу, коли матеріал нагрівався від 200 °С до необхідного температурного рівня (температури торрефікації) і часу утримування постійної температури торефікації. Період охолодження продукту до 200 °С не враховується в часі реакції, хоча тоді і відбувається процес підсушування. Вважалось, що фаза торрефікації закінчувалася, коли температура знижувалась до 200 °С.

Під час проведення досліджень було встановлено екзотермічний тепловий ефект, що проявляється додатковим збільшенням температури зразків. Дані екзотермічного теплового ефекту для досліджуваних зразків представлені на рисунку 3.3.

На нашу думку, це явище можна пояснити проходженням екзотермічних хімічних реакцій при термічному розкладанні біомаси. За цього теплотворна здатність целюлози та геміцелюлози становить приблизно 17-18 МДж/кг, тоді як для лігніну вона становить 23,3-26,6 МДж/кг [139].

Оскільки визначені кількості додаткового утворення теплоти є суттєвими, необхідно їх враховувати при встановленні технологічних параметрів процесу торефікації. У разі використання єдиного режиму термічної обробки для різної за характеристиками чи видом зразків біомаси може призвести до отримання продукції різної чи невідповідної якості.

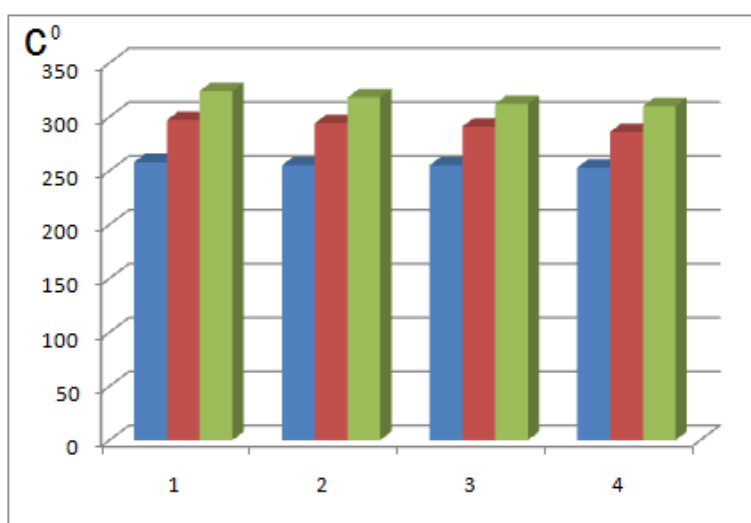


Рисунок 3.3 - Показники екзотермічного теплового ефекту: 1– для верби; 2 – для соломи; 3 – для бука; 4 – для сосни.

У ході проведення досліджень з вивчення процесу торефікації нами встановлено, що в межах температур 250 - 300 °С відбувається тепловий ефект, що проявляється додатковим збільшенням температури оброблюваної біомаси на 3 – 8 %, а саме: сосни – 3 %, бука – 4%, пршеничної соломи – 6 % і верби – 8%.

Аналізуючи дані досліджень, можна зробити висновок, що процес торефікації за температури нижче 250°C, як правило, є ендотермічним, що знижує його енергоефективність. З іншого боку, з підвищенням температури до понад 300°C, вже починається процес піролізу, і біомаса проходить в інший статус [17]. Тому для проведення досліджень вибрано інтервал температур 250 – 300 °С.

В роботах [64,74,137] базовий час торефікації (реакції) був встановлений на рівні 30 хв, а зміни здебільшого застосовувалися в діапазоні 8 до 30 хв. На думку авторів, час торефікації більше 30 хв перешкоджає комерційній привабливості процесу торефікації.

Разом з тим, при визначенні часу торефікації необхідно враховувати проходження необхідних хімічних перетворень, що є важливими для властивостей отриманого біологічного вугілля [138,139]. Тому, враховуючи наведені аргументи для проведення досліджень, вибрано інтервал часу 30 - 60 хвилин.

3.3.2 Планування технологічних параметрів процесу торефікації

Реальні процеси, якщо їх розглядати всесторонньо, досить складні, а супроводжуючі їх явища – зазвичай різноманітні [140]. Тому при побудові математичної моделі процесу або об'єкту зазвичай обмежуються схематичним його представленням у вигляді чорного ящика, суть якого полягає у вивченні залежності відгуку системи на зміну вхідних вимірюваних та керованих параметрів ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$).

Для визначення умов виконання процесу торефікації, як правило, використовуються експериментальні та емпіричні дані. У той же час методи проб і помилок для виявлення оптимальних умов вимагають значних витрат часу та засобів.

Для реалізації нашого завдання ми розробляємо експерименти на основі дворівневої структури. У нашому випадку кількість факторів - два. Кожен фактор може перебувати на одному з двох рівнів: верхньому (кодоване значення +1) і нижньому (кодоване значення -1). Кількість дослідів встановлюємо за формулою 2^k , де k – кількість факторів. У нашому випадку $2^k = 2^2 = 4$.

Даний метод досліджень є досить ефективним: він зводить до мінімуму кількість необхідних експериментів та комбінацій для кожного елемента у повному факторному експерименті.

При проведенні досліджень визначали втрату маси вихідного продукту в залежності від двох факторів: температури торефікації Z_1 (250 - 3000С) та часу торефікації Z_2 (30 - 60 хвилин).

Верхній рівень за температурою дорівнює 300⁰С нижній 250⁰С, тоді для Z_1 маємо:

$$z_1^0 = \frac{z_{1 \max} + z_{1 \min}}{2} \quad (3.2)$$

$$\Delta z_1 = \frac{z_{1 \max} - z_{1 \min}}{2} \quad (3.3)$$

Взагалі для будь-якого фактора Z_j :

$$z_j^0 = \frac{z_{j \max} + z_{j \min}}{2} \quad (3.4)$$

$$\Delta z_j = \frac{z_{j \max} - z_{j \min}}{2} \quad (3.5)$$

Точка з координатами $z_1^0, z_2^0, \dots, z_k^0$ – називається центром плану, Δz_j – інтервал варіювання за j -м фактором.

Змінні параметри, включені в дослідження, мали три рівні температури торефікації і три рівні часу торефікації. Функція відгуку в кожній серії експериментів приймалися як значення втрати маси. Загальна матриця експерименту представлена в таблиці 3.7.

Перейдемо до безрозмірної системи координат за формулою:

$$x_j = \frac{z_j - z_j^0}{\Delta z_j}; \quad j = 1, 2, 3 \dots k \quad (3.6)$$

Для безрозмірної системи координат $x_{j\max} = +1$, $x_{j\min} = -1$, $x_j^0 = 0$, де $x_{j\max}$ – верхній рівень j – го фактора (максимальне значення); $x_{j\min}$ – нижній рівень j – го фактора (мінімальне значення); x_j^0 – середнє значення j – го фактора.

План проведення експерименту (матрицю планування) представлено у вигляді таблиці (табл. 3.8).

Таблиця 3.7 Фактори технологічних параметрів та інтервали їх змін.

№ п/п	Фактори	Позначення фактора	Нижній Рівень -1	Основний Рівень 0	Верхній рівень +1	Інтервал змін
1	Температура торефікації	Z_1	250	275	300	25
2	Час торефікації	Z_2	30	45	60	15

У наведеному плані x_0 – фіктивна змінна, що дорівнює одиниці; кожний з N дослідів повторюється m разів, тобто проводиться m паралельних дослідів, що дозволяє розрахувати помилку експерименту й оцінити надалі адекватність рівняння регресії.

Таблиця 3.8 Матриця планування експерименту.

№ Дослід	X ₀	X ₁	X ₂	Y
1	+ 1	-1	- 1	Y _{11...1m}
2	+1	+ 1	-1	Y _{21...2m}
3	+ 1	- 1	+1	Y _{31...3m}
4	+1	+1	+1	Y _{41...4m}

Коефіцієнти регресії обчислюються за формулами:

$$a_0 = \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4}{4} \quad (3.7)$$

$$a_1 = \frac{-y_1 + y_2 - y_3 + y_4}{4} \quad (3.8)$$

$$a_2 = \frac{-y_1 - y_2 + y_3 + y_4}{4} \quad (3.9)$$

Математичні моделі з врахуванням взаємодії виглядають наступним чином:

$$Y_1 = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 \quad (3.10)$$

Оптимальність методу заключається в тому, що по вибраній альтернативній цілі – втраті маси визначаються технологічні параметри: температура та час торефікації.

3.3.3 Оптимізація технологічних параметрів процесу торефікації пшеничної соломи

Для якісного проектування та роботи установки для торефікації біомаси потрібне подальше розуміння та визначення чинників з метою оптимізації процесу. Важливим параметром дослідження є тип біомаси, склад якої визначає її поведінку в процесі торефікації. Дана робота зосереджена на біомасі, отриманій в Україні (Прикарпаття).

Матриця в нормалізованих позначеннях та натуральних позначеннях для визначення втрати маси пшеничної соломи наведена в таблиці 3.9. Ця матриця була реалізована в ході проведення експериментів.

Таблиця 3.9 Залежність втрати маси від температури та часу тріфікації.

№ Дослід	X ₁	X ₂	Темпер., °C	Час процесу, хв	Втр. мас, %,	Втр. мас, %,
1	-1	-1	250	30	12	
2	+1	-1	300	30	29	
3	-1	+1	250	60	22	
4	+1	+1	300	60	42	

Кожний дослід для всіх зразків біомаси проводили тричі, після чого визначали середнє значення. Дослідження проводились за методикою наведеною у розділі 3. Тут Y_1, Y_2, Y_3 – дані кожного дослідження, Y_{cp} – середнє значення. Середнє значення вихідної величини Y_i у кожній точці визначали за формулою:

$$Y_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad (3.11)$$

Фактори технологічних параметрів та інтервали їх змін наведені в табл. 3.7. Дані експериментальних досліджень та середні дані величин досліджень втрат маси – функції відгуку Y_i , наведено в таблиці 3.10.

Таблиця 3.10 Експериментальні значення величини Y_i .

№ Дослід	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y _{cp}
1	10,5	12,0	13,4	12,0
2	31,6	27,4	29,0	29,0
3	19,5	22,0	23,4	22,0
4	40,2	42,0	43,7	42,0

Після проведення експериментів та оброблення даних визначаємо порядкову дисперсію. Порядкова дисперсія визначається за формулою:

$$S^2\{y_i\} = \sum_{u=1}^m \frac{(y_{iu}-y_i)^2}{m-1} \quad (3.12)$$

$$S^2(Y_1) = \frac{(10,5 - 12)^2 + (12 - 12)^2 + (13,4 - 12)^2}{2} = 2,1$$

$$S^2(Y_2) = \frac{(30,7 - 29)^2 + (29 - 29)^2 + (27,4 - 29)^2}{2} = 2,7$$

$$S^2(Y_3) = \frac{(19,5 - 22)^2 + (22 - 22)^2 + (23,4 - 22)^2}{2} = 2,1$$

$$S^2(Y_4) = \frac{(40,3 - 42)^2 + (42 - 42)^2 + (43,7 - 42)^2}{2} = 2,9$$

Перевірку однорідності дисперсії визначаємо за критерієм Кохрена :

$$G_p = \frac{S^2\{y_i\}max}{\sum_{i=1}^N S^2\{y_i\}} \quad (3.13)$$

Визначаємо розрахункове значення за критерію Кохрена:

$$G_p = \frac{S_{max}^2}{S^2 \cdot Y_1 + S^2 \cdot Y_2 + S^2 \cdot Y_3 + S^2 \cdot Y_4} \quad (3.14)$$

$$G_p = \frac{2,9}{9,8} = 0,3$$

Розрахункове значення критерію Кохрена порівнюється з табличним значенням G критерію, яке вибирається з таблиць для прийнятого рівня значущості. Для нашого випадку:

$$f_1 = m - 1 = 2.$$

Де m – кількість повторень.

$$f_2 = n = 4.$$

При ступенях свободи – $f_1 = 2$; $f_2 = 4$ і рівні значущості $\alpha = 0,05$ критерій Кохрена визначаємо за таблицею розподілів Кохрена. Для наведених даних табличне значення критерію Кохрена складає – $G_T = 0,768$.

Порівнявши значення розрахункового та табличного значень критерію Кохрена визначаємо, що для нашого випадку $0,7679 > 0,3$, тобто умова виконується.

Після перевірки однорідності переходимо до визначення оцінок коефіцієнтів по формулі:

$$a_k = \sum_{i=1}^N \frac{(y_{ik}X_{ik})}{N} \quad (3.15)$$

Де k - номер вектор - стовпця

Відповідно до проведених розрахунків за математичними моделями 6 – 8 визначаємо коефіцієнти регресії:

$$a_0 = \frac{12 + 29 + 22 + 42}{4} = 26,25$$

$$ax_1 = \frac{-12 + 29 - 22 + 42}{4} = 9,25$$

$$ax_2 = \frac{-12 - 29 + 22 + 42}{4} = 5,75$$

Знайдені коефіцієнти рівняння регресії необхідно оцінити на статистичну значущість. Оцінка робиться за t -критерієм Стьюдента. Для кожного коефіцієнта k_a обчислюється коефіцієнт Стьюдента S_n (k_a – коефіцієнт рівняння регресії) Якщо виконується нерівність $t_{\text{табл}} > t_{\text{розр}}$ то приймається нуль-гіпотеза, тобто вважається, що знайдений коефіцієнт k_a є статистично незначним і його слід виключити з рівняння регресії.

$$S_0^2 = \frac{2,1 + 2,7 + 2,1 + 2,9}{4} = 2,45$$

$$S_{bi} = \sqrt{S_{bi}^2} \quad (3.16)$$

Розрахункове значення критерію Стьюдента:

$$t_p = \frac{|b_i|}{S_{bi}} \quad (3.17)$$

$$S_{bi} = 1.5$$

Визначимо розрахункові значення коефіцієнта Стьюдента:

$$T_0 = \frac{26,25}{1,5} = 17,5$$

$$T_1 = \frac{9,25}{1,5} = 6,1$$

$$T_3 = \frac{5,75}{1,5} = 3,8$$

Жоден з розрахункових коефіцієнтів не відповідає нерівності $t_{\text{табл}} > t_{\text{розр}}$. Іншими словами всі вони є значимими. Таким чином математична модель виглядає наступним чином:

$$Y = 26,25 + 9,25x_1 + 5,75x_2 \quad (3.18)$$

За величиною коефіцієнтів робимо висновок, що температура торефікації має більший вплив на ефективність процесу ніж час торефікації.

Після отримання математичної моделі отримуємо розрахункові дані втрати маси при торефікації соломи і порівнюємо їх з експериментальними (табл. 3.11).

Після того як рівняння регресії отримано в остаточному вигляді, перевіряємо його адекватність. Перевірку адекватності рівняння регресії виконуємо за допомогою критерію Фішера.

Таблиця 3.11 Залежність втрати маси від температури та часу торефікації.

№ Дослід	X ₁	X ₂	Темпер., °С	Час процесу, хв	Втр. мас., %	Втр. мас., %, роз
1	-1	-1	250	30	12	11,25
2	+1	-1	300	30	29	29,75
3	-1	+1	250	60	22	22,75
4	+1	+1	300	60	42	41,25

Визначаємо перший степінь свободи:

$$f_1 = n - k - 1 = 4 - 3 - 1 = 1$$

де n – кількість проведених експериментів;

k – кількість факторів.

Другий рівень свободи :

$$F_2 = n(l-1) = 4(3-1) = 8$$

Розраховуємо дисперсію адекватності:

$$S_{ад}^2 = \frac{(0,75)^2 + (0,25)^2 + (0,75)^2 + (0,25)^2}{1} = 1,25$$

$$S_{(в)}^2 = \frac{9,8}{4} = 2,45$$

Розрахункове значення критерію фішера – $F_p = \frac{S_{ад}^2}{4S_{(в)}^2} = 0,51$. Табличне значення критерію Фішера – $F_T = 5,32$. Оскільки $F_p < F_T$, можна зробити висновок, що отримана модель адекватна для досліджуваного об'єкту.

Рівняння 3.18 представимо в натуральних величинах :

$$M = 0,37 T + 0,38 t - 92,6 \quad (3.19)$$

В таблиці 3.12 представлено експериментальні та розрахункові параметри температури торефікації при фіксованому часі 60 хвилин .

Таблиця 3.12 Експериментальні та розрахункові величини втрати маси для пшеничної соломи.

Параметри	Температура		
	250 ⁰ С	275 ⁰ С	300 ⁰ С
Експериментальні величини,%	22,0	31,1	42
Розрахункові величини,%	22,7	31,95	41,2

Математичні моделі для енергетичної верби, бука та сосни наведено нище.

$$M = 0,36 T + 0,4t - 95,5 \quad (3.20)$$

$$M = 0,42 T + 0,3t - 103,5 \quad (3.21)$$

$$M = 0,36 T + 0,4t - 95,5 \quad (3.22)$$

Отримані аналітичні залежності та проведені експериментальні дослідження показують, що для досліджуваних зразків втрата маси максимальна при температурі 300⁰.

Висновки до розділу - 3

1. Проведено аналіз властивостей основних видів біомаси, що складають енергетичний потенціал в Україні.
2. На основі розроблених критеріїв представлені рекомендації вибору біомаси для проведення досліджень.
3. Розроблено математичну модель торефікації. Для реалізації завдання розробляли план проведення експериментів на основі дворівневої структури. Отримано аналітичні залежності ефективності перетворення біомаси в процесі торефікації для досліджуваних видів.

4. В основу оптимізації було поставлено показник ефективності торефікації, який показує втрату маси вихідної сировини під час процесу та відповідає сумі отриманих, рідких та газоподібних продуктів. Оптимальність методу заключалася в тому, що по вибраній альтернативній цілі – показнику ефективності визначалися технологічні параметри: температура та час торефікації. Встановлено, що температура торефікації має більший вплив на ефективність процесу ніж час торефікації.
5. Під час проведення досліджень в межах температур 250°C ... 300°C було встановлено екзотермічний тепловий ефект, що проявляється додатковим збільшенням температури біомаси на 3 – 8 %, а саме сосни на 3 %, бука на 4%, соломи на 6 % і верби на 8%. Врахування показників при встановленні технологічних параметрів процесу торефікації призведе до значної економії теплової енергії.

4 РОЗДІЛ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ТОРЕФІКАЦІЇ ТА ЗБАГАЧЕННЯ СИНТЕЗГАЗУ

4.1 Масовий та енергетичний вихід продуктів торефікації

Процес торефікації досліджували за допомогою експериментальних установок 2.1 та 2.2. Для цього використовували методики, представлені в розділі 2. Як захисний (або ж середовище торефікації) використовували піролізний газ. Загальний баланс виходу продуктів торефікації за параметрів процесу: температура – 250 - 300 °С, час витримання – 60 хвилин представлено в таблицях 4.1 - 4.4.

Таблиця 4.1 Вихід продуктів торефікації для бука у відсотках.

Продукти торефікації	Температура процесу		
	250 °С	280 °С	300 °С
Біовугілля	83,0	77,0	62,0
Конденсат	12,0	16,0	30,0
Газ	5,0	7,0	8,0

Температуру процесу торефікації підбирали з врахуванням екзотермічного теплового ефекту. За цього її значення на пристроях для нагрівання встановлювали меншим на величину 3 % - для сосни, 4% - для бука, 6 %- для соломи і 8% - для верби. Остаточна температура зразків збільшувалась завдяки виділенню теплоти під час проходження хімічних реакцій і відповідала встановленим для досліджень даним.

Таблиця 4.2 Вихід продуктів торефікації для пшеничної соломи у відсотках.

Продукти торефікації	Температура процесу		
	250 °C	280 °C	300 °C
Біовугілля	78,0	68,9	58,0
Конденсат	17,0	25,2	34,0
Газ	5,0	6,0	8,0

Під час проведення досліджень підтверджено, що продуктами процесу торефікації є: твердий залишок – біовугілля, конденсовані та неконденсовані гази.

Таблиця 4.3 - Вихід продуктів торефікації для енергетичної верби, у відсотках.

Продукти торефікації	Температура процесу		
	250 °C	280 °C	300 °C
Біовугілля	80,0	70,9	61,0
Конденсат	15,0	23,1	32,0
Газ	5,0	6,0	7,0

За умов проведення експериментів в основному відбуваються хімічні реакції деацетилювання, дегідратації та дегідроксилювання геміцелюлози. Продуктами розкладання геміцелюлози переважно є гази та рідини. Процес торефікації застосовується для сприяння частковому та селективному

розкладанню цієї фракції біомаси. Варто зазначити, так само частково термічній деградації піддавались целюлоза та лігнін.

Таблиця 4.4 - Вихід продуктів торефікації для сосни, у відсотках.

Продукти торефікації	Температура процесу		
	250 °C	280 °C	300 °C
Біовугілля	90,0	80,5	73,0
Конденсат	9,0	18,0	25,0
Газ	1,0	1,5	2,0

За результатами проведених досліджень встановлено, що з підвищенням температури вихід твердого залишку зменшувався, в той час як вихід летких речовин – неконденсованих і конденсованих газів відповідно зростав. За максимальної температури торефікації 300⁰C найбільша втрата ваги була у зразків пшеничної соломи – 42,0 %, у енергетичної верби – 39,0%, бука – 38,0%, найменша втрата була у зразків сосни – 27%. Отримані дані корелюють з вмістом геміцелюлози в досліджуваних видах біомаси.

4.1.1 Твердий торефікований залишок

Завдяки процесу торрефікації утворюється твердий однорідний продукт з меншим вмістом вологи та більшим вмістом енергії – біовугілля. В процесі торрефікації втрачається частина гідрофільних зв'язків, що робить торефіковану біомасу гідрофобнішою, тим самим покращуючи її стабільність при зберіганні. Вміст хімічних елементів для сирих та торефікованих матеріалів визначали за допомогою аналізатора "EXPERT 3L". Залежність елементарного складу зразків від температури торефікації наведено в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 - Тверді торефіковані речовини, мас.%

Зразки біомаси	С %	Н%	№%	О%	О/С	О/Н	Фікс. С
Сира сосна	51,35	6,0	0,10	42,3	0,82	7,05	12,9
Сосна при 250 ⁰ С	51,4	6,0	0,10	42,5	0,83	7,08	20,6
Сосна при 280 ⁰ С	54,5	5,8	0,10	39,1	0,71	6,74	25,5
Сосна при 300 ⁰ С	59,5	5,5	0,10	36,4	0,58	6,27	34,2
Сирий бук	49,6	6,0	0,20	42,8	0,78	7,73	16,2
Бук при 250 ⁰ С	51,9	5,7	0,25	40,2	0,77	7,05	24,1
Бук при 280 ⁰ С	55,4	5,5	0,25	36,8	0,66	6,69	31,7
Бук при 300 ⁰ С	62,1	5,1	0,30	30,1	0,48	5,90	45,6
Сира верба	48,4	5,8	0,20	42,9	0,88	7,39	15,1
Верба при 250 ⁰ С	49,2	5,8	0,25	41,4	0,84	7,13	23,8
Верба при 280 ⁰ С	54,6	5,5	0,30	35,6	0,65	6,47	33,2
Верба при 300 ⁰ С	63,0	5,0	0,35	26,0	0,41	5,2	47,7
Сира солома	45,3	5,8	0,90	40,2	0,88	7,17	15,7
Солома при 250 ⁰ С	47,4	5,5	1,0	36,8	0,77	6,69	25,0
Солома при 280 ⁰ С	52,9	5,0	1,2	28,5	0,53	5,7	35,9
Солома при 300 ⁰ С	57,0	4,5	1,4	21,9	0,38	4,86	45,1

Відповідно до проведених експериментів та отриманих даних, наведених в таблиці 4.5, встановлено, що зі збільшенням температури процесу торефікації вміст кисню в усіх зразках зменшувався, тоді як вміст вуглецю поступово зростав. Збільшення вмісту вуглецю та зменшення вмісту кисню вказує на зростання нижчої теплотворної здатності продукту.

Зі збільшенням температури під час торефікації тверді продукти поступово змінюють колір з коричневого на чорний, а їхній об'єм значно зменшується. Крім того, вони стають крихкими і набувають циліндричної або

сферичної форми. Зміна кольору зразків є індикатором теплового перетвореннями лігніну.

Залежність виходу твердого продукту з сосни, енергетичної верби, бука та соломи від температури показано на рисунку 4.1. Аналізуючи результати досліджень для кожного виду біомаси, бачимо, що вихід біовугілля відбувається по-різному – найбільший для сосни, потім іде бук, верба і найменший вихід у соломи. Тобто природа біомаси безпосередньо впливає на процес торефікації.

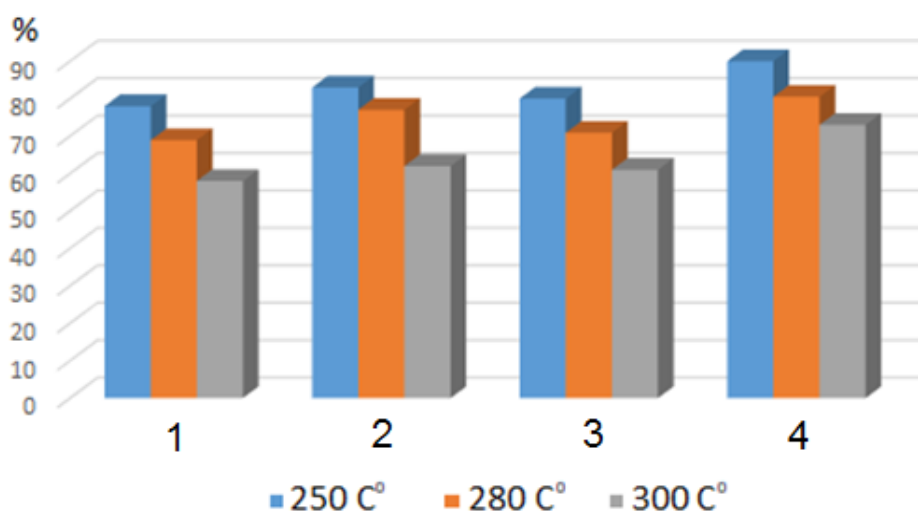


Рисунок 4.1 – Вихід біовугілля при різних параметрах процесу торефікації: 1 – солома; 2 – бук; 3 – верба; 4 – сосна.

Як і очікувалося, вихід твердого продукту торефікації зменшується з підвищенням температури внаслідок прискорення розкладання геміцелюлози та частково лігніну. Під час аналізу даних встановлено, що втрата маси продукту в основному корелює з вмістом геміцелюлози.

4.1.2 Аналіз проходження енергетичних процесів

Оскільки торефікована біомаса втрачає більшу частину вологи та летких речовин, її енергетична щільність збільшується.

Наочне уявлення про елементний склад різних видів твердого палива дає діаграма Ван Кревелена [19], подана на рисунку 4.2. Діаграма Ван Кревелена, широко використовується для аналізу композиційних характеристик різних видів палива за допомогою диференціюючих зон. На діаграмі, згідно проведених нами досліджень представлено дані для необробленої та торефікованої біомаси із зазначенням температури торефікації деревного вугілля, кам'яного вугілля і торфу.

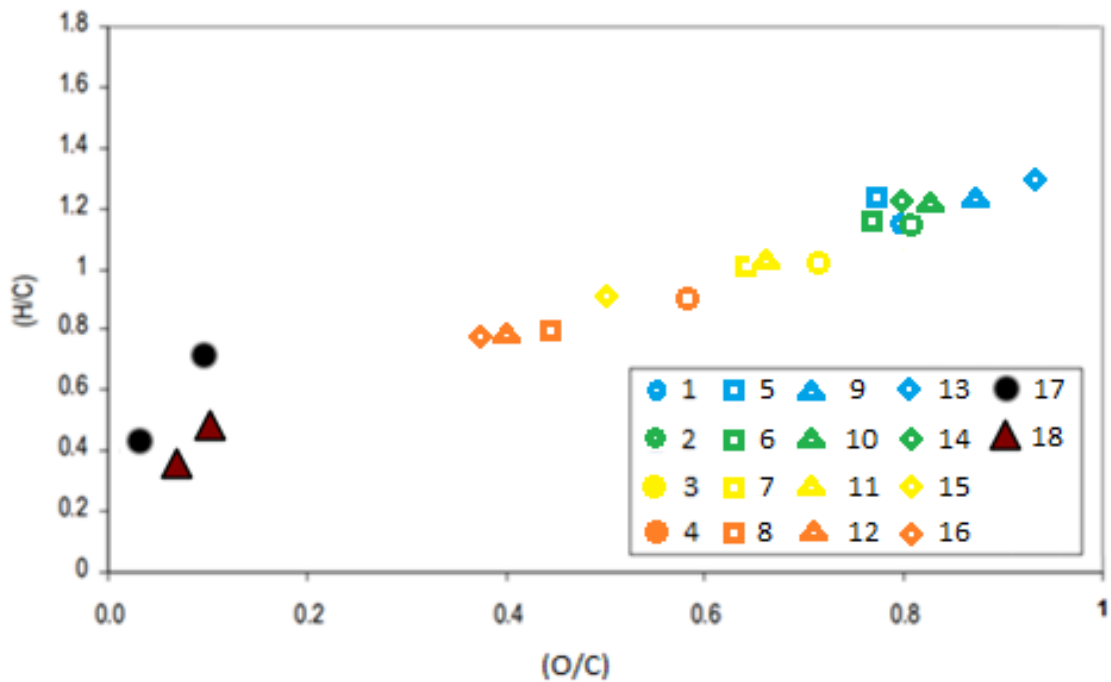


Рисунок 4.2 - Діаграма Ван Кревелена для досліджуваних матеріалів:
 1- Сира сосна; 2- сосна при 250 °С; 3- сосна при 280 °С; 4- сосна при 300°С;
 5- сирій бук; 6- бук при 250 °С; 7- бук при 280 °С; 8- бук при 300 °С;
 9- сира верба; 10- верба при 250 °С; 11- верба при 280 °С; 12- верба при 300 °С;
 13- сира солома; 14- солома при 250 °С; 15- солома при 280 °С; 16- солома при 300 °С;
 17- середні показники для вугілля; 18- середні показники для бурого вугілля.

Представлені на діаграмі дані досліджень показують, що співвідношення кисню до вуглецю O/C та водню до вуглецю H/C у торефікованій біомасі знижуються. Відносне зниження співвідношень O/C і H/C вказує на кращі

характеристики горіння торефікованої маси, оскільки нижчі співвідношення О/С і Н/С означають меншу теплоту згоряння і менші термодинамічні втрати.

Згідно з діаграмою Ван Кревелена, отримана нами торефікована біомаса – біовугілля за своїми властивостями наближається до твердих палив, зокрема кам'яного вугілля, які мають вищі значення теплоти згоряння. Дані досліджень нижчої теплотворної здатності для зразків наведено на рисунку 4.3.

Відповідно до даних діаграми для всіх досліджуваних зразків їхня нижча теплотворна здатність збільшується. Для сосни вона зростає від значення 19,2 МДж/кг у сирому матеріалі до величини 22,7 МДж/кг у торефікованому при 300⁰С, для бука від 18,1 МДж/кг до 24,2 МДж/кг, для верби від 17,9 МДж/кг до 24,6 МДж/кг і для соломи від 16,8 МДж/кг до 23,0 МДж/кг.

Зростання нищої теплотворної здатності для досліджуваних матеріалів пов'язано зі збільшенням у торефікованій біомасі вмісту вуглецю, фіксованого вуглецю та водню.

На нашу думку, вміст фіксованого вуглецю збільшується не тільки за рахунок випаровування летких речовин, але й за рахунок утворення вугілля під час теплової деградації. Іншими словами, термічні перетворення під час торрефікації включають не тільки випаровування летких речовин, але й утворення додаткового фіксованого вуглецю.

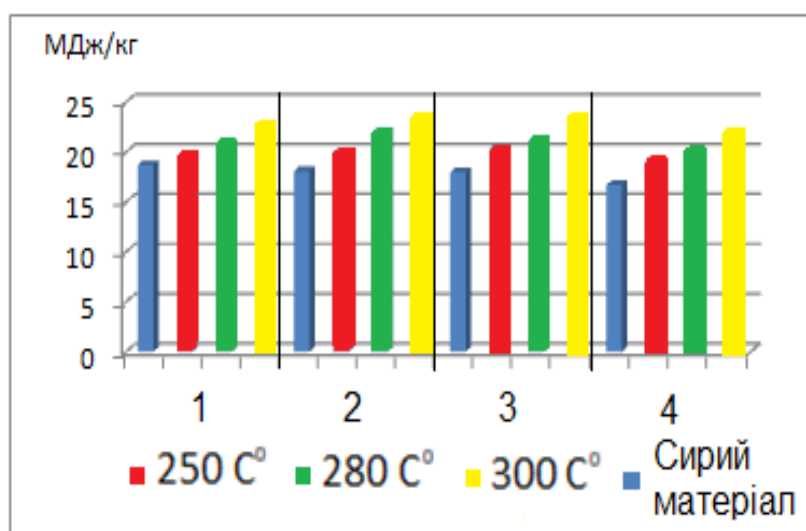


Рисунок 4.3 – Нижча теплотворна здатність зразків біомаси: 1 – сосна ; 2 – бук; 3 – верба; 4– солома.

Зростання нижчої теплотворної здатності торефікованої маси можна частково пояснити збільшенням вмісту лігніну та С-С зв'язків у торефікованих матеріалах. Лігнін також пов'язаний різними міжвузловими зв'язками, включаючи ефірні та вуглець-вуглецеві зв'язки. Крім того, ці зв'язки є переважно С-С зв'язками і мають вищу енергетичну щільність у порівнянні з С-О і С-Н зв'язками.

Менші втрати вуглецю з сировини, а також додаткове його утворення під час процесу торефікації порівняно з киснем і воднем, сприяють підвищенню теплоти згоряння торефікованого продукту.

На рисунку 4.4 показано величини втрати енергії для досліджуваних зразків за різної температури процесу торефікації.

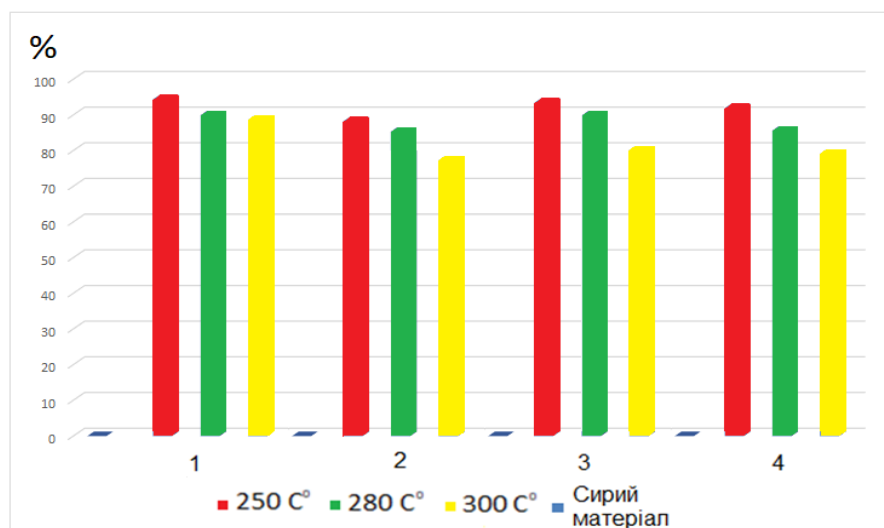


Рисунок 4.4 – Втрати енергії біомаси в процесі торефікації.

У відповідності до поданих на діаграмі даних під час торрефікації відбувається деяка втрата енергії біомаси через втрату леткого органічного матеріалу. Разом з тим, зменшення енергії відбувається на меншу величину, ніж маси речовини.

Під час проведення досліджень встановлено, що густина енергії у кожному випадку не зменшується через втрату маси торрефікованого продукту (рис. 4.5).

Аналіз даних рисунка 4.5 показує, що густина енергії для всіх зразків біомаси збільшується із зростанням температури торефікації. Зокрема за температури 300 °С та часі торефікації 60 хвилин густина енергії для соломи склала 1,36, для бука та енергетичної верби - 1,3, а для сосни – 1,21. Підвищення густини енергії та покращення в зв'язку з цим якості біовугілля є найважливішою перевагою процесу торефікації.

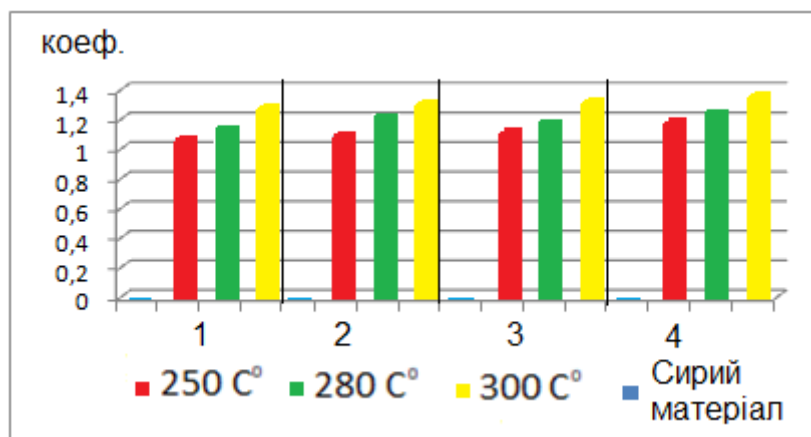


Рисунок 4.5 – Густина енергії зразків біомаси: 1 – сосна ; 2 – бук; 3 – верба; 4 – солома.

Отримані закономірності вказують на одну з фундаментальних переваг процесу торефікації, яка полягає у високому ступені передачі хімічної енергії від сировини до торефікованого продукту, в той час як властивості палива покращуються.

4.1.3 Вихід летких речовин

Окрім біовугілля, продуктами процесу торефікації є леткі речовини. Леткі речовини – це органічна структурна фракція біомаси з найвищими значеннями атомного співвідношення О/С і найнижчою термічною стабільністю. Отримані під час торефікації леткі компоненти склались з конденсованих речовин та неконденсованих газів. Вихід летких речовин при заданих параметрах торефікації представлено на рисунку 4.6.

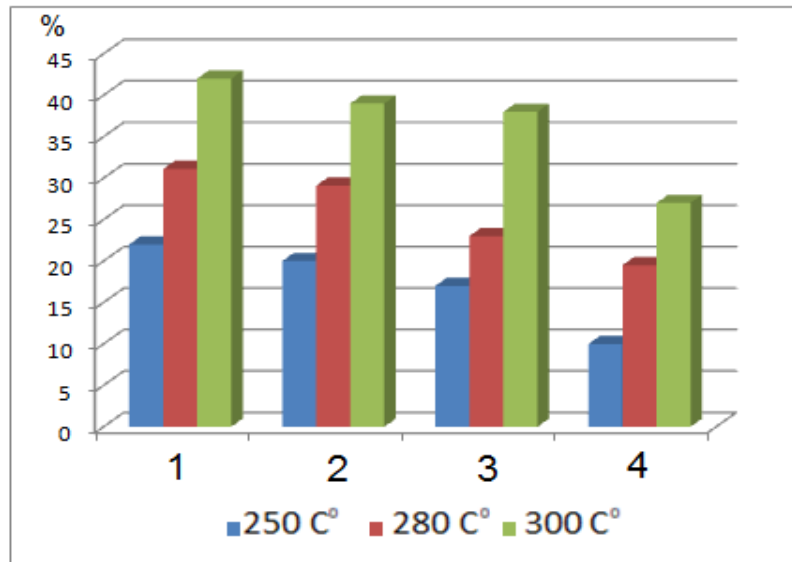


Рисунок 4.6 – Вихід летких речовин у процесі торефікації: 1 – пшенична солома; 2 – верба ; 3 – бук; 4 – сосна.

Аналізуючи дані представлені на рисунку 4.6 можна зробити висновок, що із збільшенням температури вихід летких речовин збільшується для всіх досліджуваних зразків. Найбільший показник встановлено у соломи, потім ідуть верба, бук, а найменший – має сосна. На нашу думку, різницю в показниках можна пояснити різним хімічним складом видів біомаси.

Кількісні показники основних конденсованих продуктів при заданих параметрах торефікації представлені в таблицях 4.6 – 4.10. Вихід визначався тут як масовий процентний вміст конденсованих речовин досліджуваного виду продуктів відносно маси вихідної сировини.

У ході досліджень встановлено, що основними конденсованими продуктами були: вода, оцтова кислота, метанол та залишок, до якого входили органічні речовини в невеликій кількості.

Таблиця 4.6 – Кількісні показники основних конденсованих продуктів бука у відсотках.

Леткі речовини	Температура процесу		
	250 ⁰ С	280 ⁰ С	300 ⁰ С
Вода	6,0	8,0	15,0
Оцтова кислота	3,5	4,5	8,5
Метанол	1,5	2,0	4,5
Залишок	1,0	1,5	2,0

Вміст води є найбільшим серед конденсованих продуктів торефікації і дана тенденція зберігається для всіх досліджуваних зразків. Водяна пара утворюється під час випаровування біомаси та в результаті реакцій дегідратації між органічними молекулами при високій температурі

Таблиця 4.7 – Кількісні показники основних конденсованих продуктів соломи, у відсотках.

Леткі речовини	Температура процесу		
	250 ⁰ С	280 ⁰ С	300 ⁰ С
Вода	9,0	13,0	17,0
Оцтова кислота	5,0	8,0	11,0
Метанол	2,0	2,5	3,5
Залишок	1,0	1,6	2,5

При температурах 250⁰С – 300⁰С гідроксильні групи геміцелюлози легко утворюють внутрішні і міжмолекулярні водневі зв'язки, в результаті чого утворюється вода. Відбувається одночасне декарбосилування, розрив

глікозидних зв'язків, розрив зв'язків С-О, С- С і утворення ряду кислот, спиртів, альдегідів, ефірів, таких як смолисті речовини (а також СО, СО₂, СН₄ та інших газових сполук).

Таблиця 4.8 - Кількісні показники основних конденсованих продуктів верби енергетичної, у відсотках.

Леткі речовини	Температура процесу		
	250 °С	280 °С	300 °С
Вода	9,0	13,1	17,0
Оцтова кислота	3,0	6,0	8,5
Метанол	2,0	2,5	3,5
Залишок	1,0	1,5	3,0

При високому вмісті вологи деякі поверхнево-активні речовини, присутні в біомасі (олеїнова кислота, жирні кислоти та смоляні кислоти), допомагають розчинити монотерпени у воді та транспортувати їх через деревну матрицю.

Таблиця 4.9 - Кількісні показники основних конденсованих продуктів сосни, у відсотках.

Леткі речовини	Температура процесу		
	250 °С	280 °С	300 °С
Вода	5,0	10,5	14,0
Оцтова кислота	2,0	4,5	7,0
Метанол	1,5	2,0	2,5
Залишок	0,5	1,0	1,5

Підсумкові значення виходу конденсованих речовин, при досліджуваних параметрах торефікації представлено на рисунку 4.7

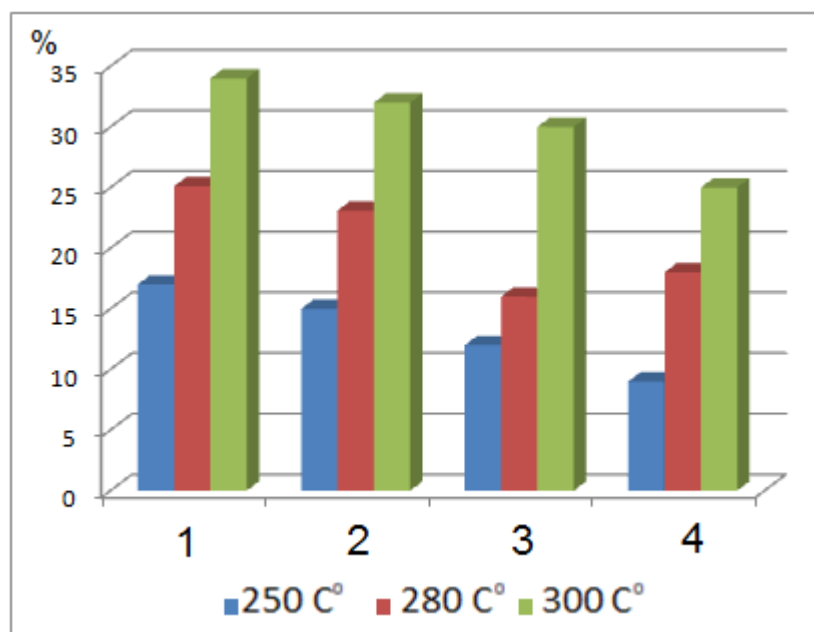


Рисунок 4.7 – Вихід конденсованих речовин: 1 – пшенична солома; 2 – верба ; 3 – бук; 4– сосна.

За даними, представленими представленими на рисунку 4,7 встановлено, що солома та листяні породи деревини - енергетична верба і бук виробляють більше речовин, які конденсуються, ніж деревина хвойних порід (сосна), особливо це стосується метанолу та оцтової кислоти. За цього вміст органічних речовин у сконденсованому потоці складає від 30 до 35 %. Основними чинниками, які впливають на вихід конденсованих речовин є технологічні параметри процесу торефікації, зокрема температура та хімічний склад біомаси.

Наступна серія дослідів була проведена для встановлення виходу продуктів, які не конденсуються. Вихід газів визначається тут як маса виду, що визначається поділена на масу початкового зразка біомаси, представлена у відсотках.

Кількісні показники основних газових продуктів, що не конденсуються при заданих параметрах торефікації представлені на рисунку 4.8.

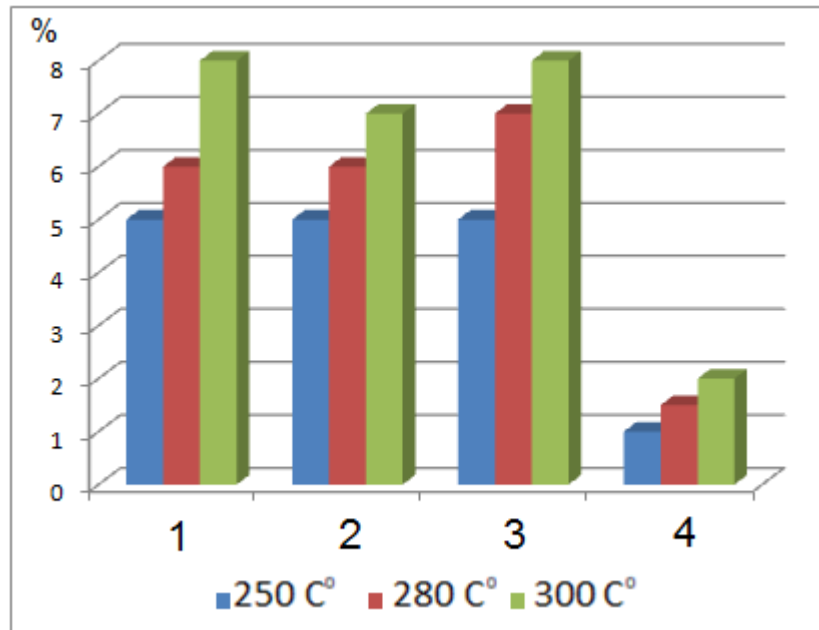


Рисунок 4.8 – Загальний вихід газів: 1 – пшенична солома; 2 – верба ; 3 – бук; 4– сосна.

Аналіз показав, що основними продуктами, які не конденсуються, є монооксид вуглецю (CO) та вуглекислий газ (CO₂). Також виявлено сліди газів водню (H₂) та метану (CH₄) що пов'язано, в першу чергу, з термічною деградацією геміцелюлози разом з деякими коротколанцюговими компонентами лігніну, які є одними з основних хімічних складових матеріалів з біомаси.

На нашу думку, ксилан був основним джерелом монооксиду і діоксиду вуглецю. Вихід оксиду вуглецю та вуглекислого газу для досліджуваних зразків при різних температурах представлено на рисунку 4.9.

Встановлено, що для всіх видів біомаси вихід CO та CO₂ з підвищенням температури процесу зростає. За цього вихід вуглекислого газу складає 75 -80 % від всіх газоподібних продуктів. За ним слідує CO, який становить близько 10-12%. Інші гази виявляються в незначних кількостях.

Вуглекислий газ в основному утворюється внаслідок реакцій декарбоксілювання. Утворення ж монооксиду вуглецю відбувається при

окисленні продуктів торефікації, які містять вуглець, при нестачі кисню, а також при взаємодії діоксиду вуглецю з торефікованою біомасою. За цього монооксид вуглецю є основним джерелом теплоти згоряння для неконденсованих газів під час торефікації.

На підставі проведених досліджень встановлено, що загальний розподіл летких продуктів торефікації складає в суміші – приблизно 15 % неконденсованого газу, 30-50 % води та 35-55 % хімічних речовин, які конденсуються.

Для визначення шляхів використання летких продуктів торефікації в енергетичних цілях, необхідно встановити їхні параметри теплотворної здатності.

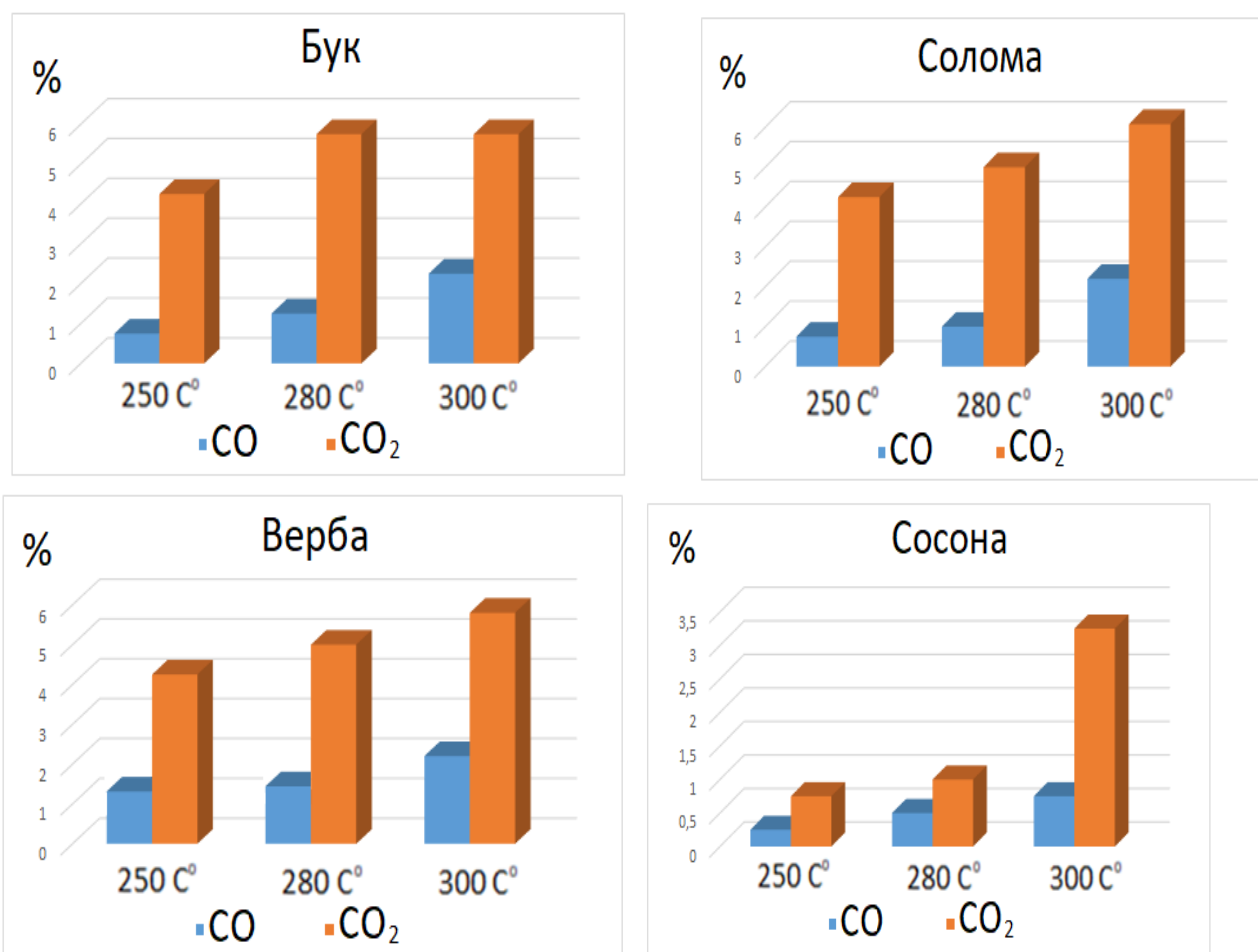


Рисунок 4.9 – Вихід оксиду вуглецю та вуглекислого газу.

. За даними авторів [74], нижча теплотворна здатність органічних речовин визначається наступним чином. Для оцтової кислоти даний параметр складає 0,3 МДж/кг, а для всіх інших органічних речовин, що утворюються в процесі торефікації – 0,26 МДж/кг. Серед неконденсованих газів, джерелом теплоти є тільки оксид вуглецю і його нища теплотворна здатність складає - 10 МДж/кг. На рисунку 4.10 представлено значення нищої теплотворної здатності летких речовин досліджуваних зразків при температурі 300⁰С.

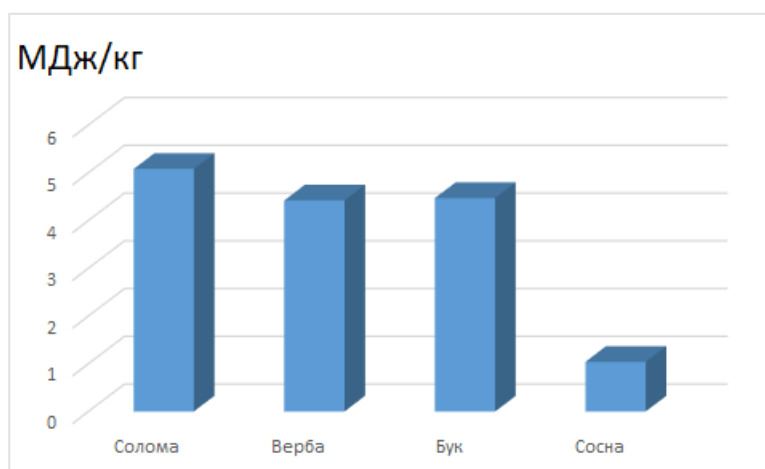


Рисунок 4.10 – Нища теплотворна здатність летких речовин.

Відповідно до діаграми, представленої на рисунку 4.10 для зразків бука, верби і соломи значення нищої теплотворної здатності знаходиться в межах 4,42 – 5,08 МДж/кг, в той час як для зразків сосни вона складає 1,04 МДж/кг.

Оримані величини не є високими. У більшості випадків, леткі речовини, у вигляді піролізного газу, що виділяються під час торефікації спалюються для покращення проведення самого процесу. Разом з тим дане рішення є неефективним. Тому ми вважаємо за доцільне провести дослідження з метою збагачення піролізного газу і підвищення його теплотворної здатності.

4.2 Вдосконалення технології та обладнання для торефікації біомаси

На базі проведених досліджень було вдосконалено технологію торефікації біомаси. Технологія передбачає відбір біомаси за встановленими в роботі рекомендаціями. Такий підхід дозволить отримати максимальний вихід продуктів торефікації та налагодити ритмічну роботу переробних підприємств.

Для проведення процесу торефікації у якості захисного середовища використовується отриманий піролізний газ. Такий спосіб не потребує додаткового очищення отриманих летких хречовин, як у випадку з використанням інертних газів.

Технологічні параметри торефікації оптимізуються при температурах 250 °C-300 °C, внаслідок проходження теплового екзотермічного ефекту, що дозволяє зменшити застосування необхідної тепоти на величину 3% - 8%.

Вдосконалена технологія торефікації передбачає комплексне перероблення сировини та безвідхідне, екологічно чисте виробництво. Продуктами торефікації є тверде біопаливо – біовугілля, леткі речовини та неконденсовані гази.

Оптимізація технологічних параметрів дозволяє збільшити нищу теплотворну здатність сирої біомаси в середньому на 30% і перетворити її у високо калорійне відновне паливо – біовугілля. У відповідності до діаграми Ван Кревелена, біовугілля за своїми властивостями наближається до кам'яного вугілля, тому його використання має досить великі перспективи.

Технологічний процес дозволяє проводити конденсацію летких складників і за допомогою дистиляції отримувати натуральні органічні хімічні речовини. Основні речовини, які були отримані у відносно великих кількостях це оцтова кислота та метанол. Інші складники були виявлені в невеликій кількості. Виробництво відновних, екологічно чистих органічних речовин з місцевої сировини відкриває новий напрямок у хімічній промисловості.

Піролізні гази, які в традиційних технологіях зазвичай викидаються в атмосферу та створюють внаслідок цього екологічні проблеми, або спалюються

для підтримання проходження основного процесу, в розробленому технологічному процесі можуть бути перетворені у продукти з високою теплотворною здатністю – синтез-газ та водень.

Для реалізації технології розроблено комплект обладнання, що включає реактори для торефікації, а також засоби для конденсації летких речовин та збагачення піролізного газу. Комплектація технологічної лінії обладнанням в кожному випадку відбувається в залежності від об'ємів виробничих, економічних та соціальних чинників.

На основі аналітичних та лабораторних досліджень нами була розроблена нова конструкція установки для торефікації біомаси (рис. 4.11).

Установка для торефікації біомаси, включає вертикально встановлений реактор 1, пристрій для завантаження сировини 2 і вивантаження продукту 3, джерело газоподібного теплоносія 4.

Джерелом теплоносія може бути топка, або ж для нагрівання біомаси можуть використовуватись газоподібні теплові носії відповідної температури, отримані при проходженні інших процесів. Середовищем торефікації є утворювані газоподібні леткі речовини.

В деяких випадках, наприклад при запуску пристрою, зміні фракційного складу або вологості вихідної сировини тощо, виникає необхідність у збільшенні нагрівання сировини, для чого передбачено додаткову подачу газоподібного палива через пристрій 6.

На магістралі 5 встановлено конденсатор 7, за допомогою якого із газоподібних летких продуктів розкладання вихідної сировини відбираються органічні продукти. Після накопичення певної кількості цих продуктів у нижній частині конденсатора 7 вони періодично виводяться через вивантажувальний пристрій 8.

В середині реактора 1 розміщено щонайменше три вертикальні ряди труб 9. У кожному з цих рядів труби 9 розміщені із зустрічним нахилом та з кутом α до горизонтальної площини реактора 1 (рис.4.11). Труби 9 у сусідніх по вертикалі рядах зсунуті відносно один одного по горизонталі.

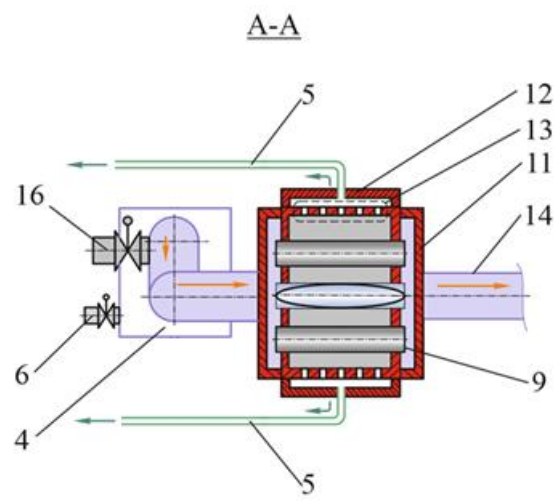
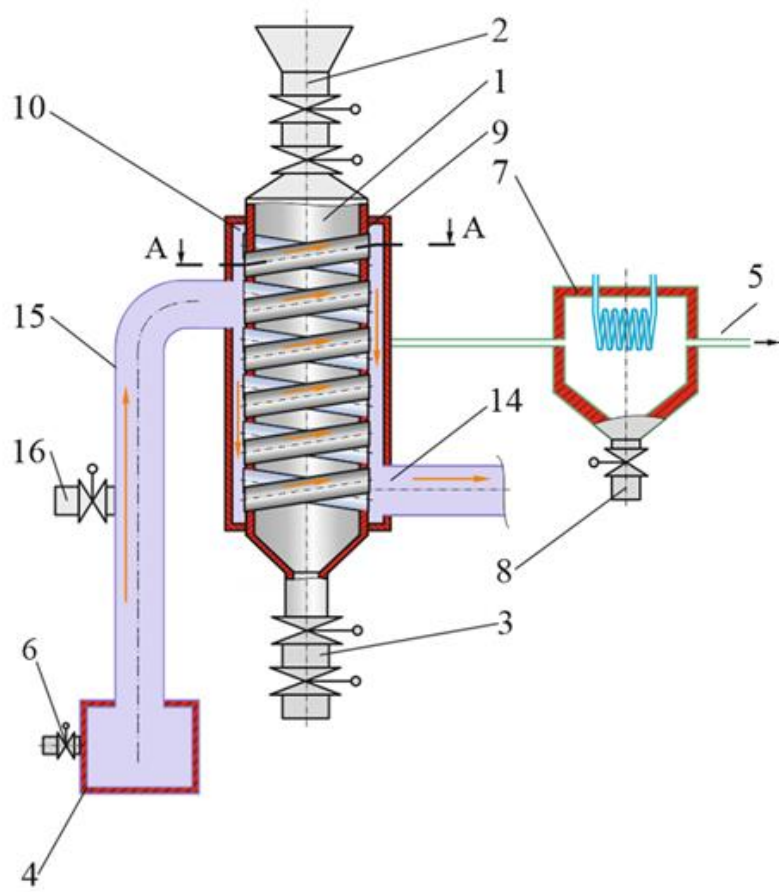


Рис. 4.11– Схема установки для торрефікації біомаси: 1 – Реактор; 2 – пристрій для завантаження сировини; 3 – пристрій для вивантаження продукту; 4 – джерело газоподібного теплоносія; 5–магістраль; 6 – пристрій для додаткової подачі тепла; 7 –конденсатор; 8 – вивантажувальний пристрій для конденсованих речовин; 9 – ряди труб ; 10– розподільник; 11 – колектор газоподібного теплоносія; 12 –колектори продуктів розкладання; 13 – діафрагми; 14 – відвідна труба ; 15 – труба для подачі теплоносія; 16 – вентиль.

Реактор 1 забезпечений розподільником 10 газоподібного теплоносія, що є металевою конструкцією, розміщеною по висоті камери 1 в зоні її бічної стінки з боку топки 4. Піролізна камера 1 забезпечена також колектором 11 відпрацьованого газоподібного теплоносія, що являє собою аналогічну коробчасту конструкцію, розміщену на камері 1 ближче до її низу опозитно до розподільника 10.

За іншими боковим сторонам реактора 1 виконані колектори 12 газоподібних продуктів розкладання сировини, відокремлені від камери 1 за допомогою діафрагм 13 з отворами, через які колектори 12 сполучаються із реактором 1. Газоподібні продукти розкладання сировини з колекторів 12 надходять у магістраль 5. Колектори 11 газоподібного теплоносія сполучається з відповідною трубою 14. Топка 4 сполучається з розподільником 10 газоподібного теплоносія за допомогою труби 15. На трубі 15 встановлено патрубок із вентилям 16.

Установка працює наступним чином. Через пристрій 2 для завантаження сировини в реактор 1 завантажують підготовлену (очищену від сторонніх домішок, подрібнену до необхідного фракційного складу та ретельно перемішану) біомасу.

Нагрітий до заданої температури газоподібний теплоносій трубою 15 надходить у верхню частину розподільника 10 і трубами 9 після передачі тепла сировині передається у колектор 11 та відводиться у відповідну трубу 14.

Завдяки тому, що труби 9 в сусідніх по вертикалі рядах розміщені із зустрічним нахилом із кутом α до горизонтальної площини, забезпечується пересипання ними сировини, збільшується площа нагрівання і сповільнюється швидкість проходження сировини в реакторі 1. У такий спосіб відбувається необхідне перемішування біомаси. Завдяки цьому стає можливим рівномірне нагрівання всієї сировини в реакторі від поверхні труб до температур у межах 200-300°C, що необхідне для здійснення процесу торефікації.

Вибір кута α нахилу труб 9 в межах $5^\circ \leq \alpha \leq 15^\circ$ пояснюється наступним чином. При величині кута α меншим 5° збільшення площі нагрівання вихідної сировини і зменшення швидкості її проходження через піролізну камеру недостатній і не приносить очікуваного позитивного ефекту. Зі збільшенням

кута α до понад 15° в піролізній камері спостерігаються зони застою, що виникають у місцях сполучення труб із стінкою корпусу.

Продукти розкладання сировини (піролізний газ), що утворюються в процесі піролізу, виводяться з корпусу 1 через перфоровані отвори діафрагми 13 та бокові колектори 12 у топку 4 по магістралі 5.

Відпрацьований топковий газ відводиться у відповідну трубу 14 з можливістю подальшого використання його тепла, наприклад для обігрівання побутових приміщень.

Встановлений на магістралі 5 конденсатор 7, забезпечує осадження газоподібних летких продуктів розкладання сировини. Після накопичення достатньої кількості цих продуктів вони періодично виводяться через вивантажувальний пристрій 8 для подальшої обробки, розділення та очищення.

Термічно оброблений залишок сировини (біовугілля) видаляється через пристрій 3 для вивантаження продукту, а через пристрій 2 для завантаження сировини в піролізну камеру 1 надходить нова порція вихідної вуглецевмісної сировини, що забезпечує періодичне повторення циклів.

Режим роботи установки може бути автоматизований з використанням датчиків температури, компонентного складу та відповідних виконавчих пристроїв.

Під час руху біомаси відбувається кілька явищ:

- нагрівання;
- висушування;
- нагрівання до температури торефікації;
- торефікація.

Спочатку внаслідок нагрівання відбувається процес сушіння. Біомаса містить вологу в різних формах – вільна волога та зв'язана волога. Випаровування як вільної, так і зв'язаної вологи відбувається перед тим, як протікають реакції термічної деструкції.

Потрапляючи в реактор, свіжі частинки спочатку поглинають воду, що надходить із нижніх шарів деревини у вигляді водяної пари. Водяна пара

конденсується на поверхні частинок і переноситься через пори до центру твердого тіла.

Десорбція та випаровування води призводять до зниження температури частинок і між газом і частинками настає теплова нерівновага. Ця нерівновага має тенденцію знижуватися і дорівнювати нулю, як тільки етап сушіння завершиться. Потім теплообмін призводить до вирівнювання температури між газом і частинками. Саме з цієї точки, де тепловий рівень є достатнім, починаються реакції торрефікації.

Варто відзначити, що вологість біомаси в основному лімітується наявністю в її складі геміцелюлози. Геміцелюлоза - це аморфний полімер з великою здатністю до поглинання вологи, а її деградація дозволяє усунути вологу та виробляти негігроскопічну деревину. Тому під час процесу сушіння частина вже випарованої вологи може знову нею поглинатися. Виходячи з цього вміст вологи в біомасі лімітується наявністю в ній недеградованої геміцелюлози.

Після втрати вологи біомаса поступово починає втрачати органічні речовина. Характеристики готової торрефікованої біомаси залежить від умов проведення процесу, особливо температури.

Під час термічного розкладання органічних речовин відбувається поєднання процесів - масообміну, передачі енергії та проходження хімічними реакцій, які відповідають за перетворення біомаси.

Для даної установки як середовище торрефікації можуть використовуватись інертні гази, вуглекислий газ, водяна пара, а також піролізний газ. Нашими дослідженнями встановлено, що найкращим рішенням є використання піролізного газу, який утворюється внаслідок теплової деградації біомаси. Процес торрефікації відбувається в нижній частині реактора при температурах 200 – 300⁰С.

Новизною установки є те, що вона за рахунок встановлення вертикальних рядів труб із зустрічним нахилом під кутом α ($5^\circ \leq \alpha \leq 15^\circ$) до горизонтальної площини інтенсифікує процес теплової обробки біомаси та рівномірність її

нагрівання у всьому об'ємі біомаси. Таке рішення в кінцевому підсумку покращує енергетичні показники отриманого в результаті піролізу продукту.

Крім того, запропонована конструкція забезпечує повніше використання сировини, що має позитивний вплив на екологічні показники.

Важливим є те, що установка дозволяє отримувати у вигляді готових продуктів – біовугілля, цінні натуральні органічні речовини, та некондиційні гази.

Для інтенсифікації процесу торефікації нами була розроблена двохступінчата конструкція установки установка (рис.4.12). Її особливістю є те, що секції сушіння і торефікація – розділені. Таким чином, утворені леткі речовини під час процесу торрефікації не розбавляються вологою, яка виділяється в процесі сушіння, а в чистому вигляді поставляються для подальшої перероби .

Розроблена установка складається з двох з'єднаних конструктивних елементів, які розділяють процеси сушіння та торрефікації. Волога біомаса надходить у перший елемент – обертовий барабан, де відбувається лише процес сушіння і температура підтримується значно нижче початку термічної деградації 100–180 °С.

Висушена біомаса, не виходячи з системи, попадає в інший конструктивний елемент – вертикальний циліндричний реактор. Температура стінок реактора встановлена на рівні дещо вищому від значення температури процесу торефікації.

В якості середовища торефікації можуть використовуватись суміш водяної пари та газоподібних летких речовин, що утворюються під час процесу торефікації та сушіння, або інертні гази.

У даній конструкції установки для торефікації леткі речовини, що утворюються під час торефікації, не розбавляються вологою, що виділяється в процесі сушіння. За цього до температури торефікації значно вищої за температуру сушіння нагрівається суттєво менша кількість сировини, що дозволяє покращити ефективність процесу.

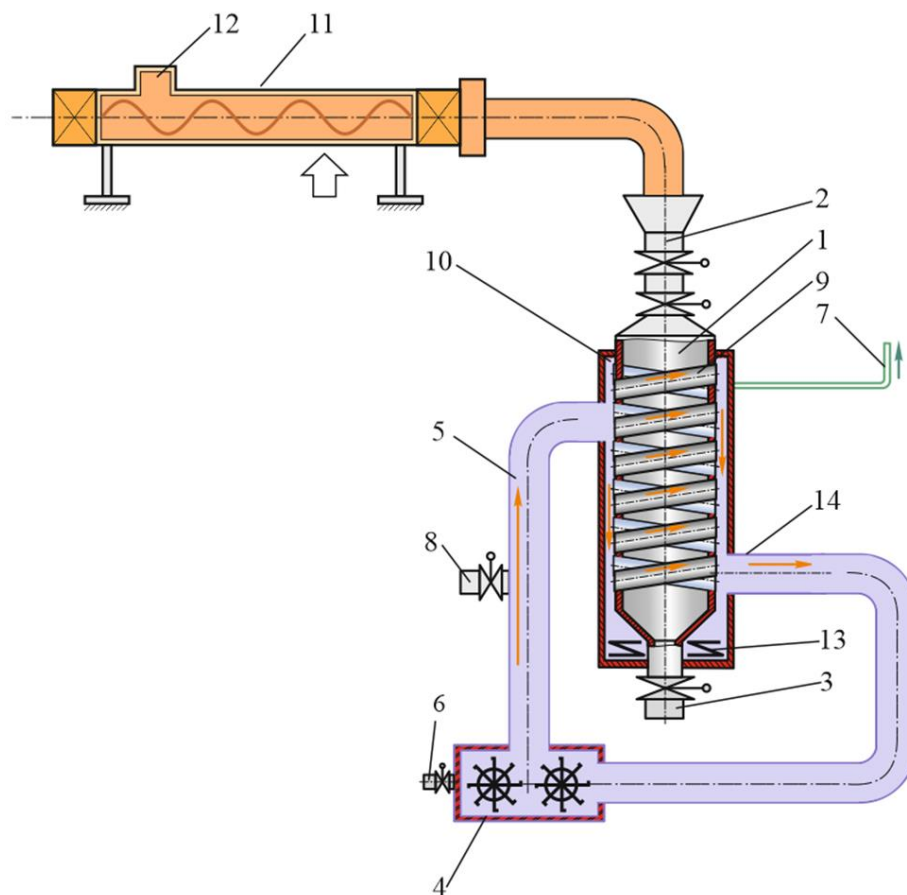


Рисунок 4.12 – Двохступінчата конструкція установки для торефікації біомаси: 1 – реактор; 2 – пристрій для завантаження сушеної біомаси; 3 – пристрій для вивантаження біовугілля; 4 – компресор; 5 – вхідна магістраль; 6 – лінія подачі теплоносія; 7 – вихід піролізного газу; 8 – клапан для стравлювання; 9 – ряди труб труби; 10 – внутрішні труби; 11 – зона підігріву шнеку – конденсатор; 12 – шнек; 13 – нагрівачі; 14 – вихідна магістраль.

Нова конструкція торефікатора дозволяє відбирати леткі речовини у чистому вигляді і при відповідній температурі, та може рекомендуватися для зразків біомаси де важливим продуктом є леткі речовини, які в подальшому можуть конденсуватися, або перетворюватися в енергетичні продукти вищої теплотворної здатності.

Обертний реактор називають сушаркою, а круглу колону торефікатором.

Для умов України перевагу можна віддати мобільним установкам можуть працювати, як в стаціонарних умовах так і переміщатися до місць з

достатньою для переробки кількістю сировини, що знижує витрати на біомасу до мінімуму і дає можливість розміщення установок для торефікації в будь-якому регіоні України, незалежно від наявності об'єктів традиційної енергетики, інженерних і транспортних мереж. Такі компактні установки також мають перевагу в умовах проведення бойових дій.

Таке мобільне виробництво може забезпечити доходи та трудову зайнятість населення на регіональному рівні. Важливим є те, що виготовлення установок торрефікації та їхньої інфраструктури з поступовим переходом на обладнання місцевого виробництва додатково стимулюватиме українську економіку.

Враховуючи практику використання розроблених нами експериментальних установок та виробничий досвід переробних підприємств, встановлено, що поверхні стінок обладнання піддаються значним тепловим, механічним та хімічним впливам. Наслідком чого є швидке зношення та прояви корозії, що є суттєвою проблемою.

Виготовлення установок з нержавіючої сталі є досить затратним та вирішує тільки частину проблем. Тому раціональним рішенням у даному випадку може бути використання матеріалів з покриттями, зокрема хромовими [141].

Хромові покриття можуть виконувати як антикорозійні так і зносостійкі функції. Та наноситись на матеріал як перед початком експлуатації так і під час виконання ремонтних робіт. Такі підходи дозволять значно збільшити експлуатаційний ресурс елементів технологічного обладнання поверхні яких працюють в агресивному середовищі зі значними тепловими та агресивними навантаженнями [142]

4.3 Використання твердих та рідких продуктів торефікації

Біологічне вугілля має велику площу поверхні і більшу здатність поглинати важкі метали із забрудненого ґрунту. Воно може бути використане

для зменшення доступності важких металів та органічних забруднювачів до рослин у ґрунті та їхнього поглинання шляхом адсорбції, а також інших фізико-хімічних реакцій.

По суті, біопаливо є лужним матеріалом, який може підвищувати рН ґрунту і відповідає за стабілізацію важких металів. Фіторемедіація та біологічне вугілля - це дві надійні екологічні технології, які можуть бути на передовій для пом'якшення забруднення ґрунтів. Для відновлення забрудненого ґрунту застосування біологічного вугілля може стати новим рішенням в наш час.

Для умов України фіторемедіація та біологічне вугілля - це дві надійні екологічні технології, які можуть бути використані для реабілітації забруднення ґрунтів після закінчення військових дій.

Торефікована біомаса – біовугілля, що має низку застосувань, найперспективнішими з яких є: спалювання в пелетних котлах, сумісне спалювання з вугіллям у пиловугільних пальниках, газифікація торефікованої біомаси для одержання палива та виробництва композитних матеріалів на основі дерева та оброблення сільськогосподарських земель.

Перспективним технічним рішенням може бути виготовлення торефікованих пелет. Торефіковані пелети мають кращі експлуатаційні показники теплотворної здатності, вологості, насипної густини, об'ємної густини енергії (табл. 4.14) та можуть бути використані в існуючих побутових та промислових пелетних котлах.

Таблиця 4.14 - Порівняльна характеристика різних видів біопалив [17].

Характеристики	Одиниці вимірювання	Деревна тріска	Деревні пелети	Торефіковані пелети	Вугілля
Вологість,	%	30 - 45	8 - 10	2 - 5	10 - 20
Нижча теплота згоряння	МДж/кг	9 - 12	15 - 16	19 - 24	23 - 28
Насипна густина,	кг/л	0,2 – 0,25	0,55 - 0,75	0,75 – 0,85	0,8 – 0,95
Об'ємна густина енергії	ГДж/м ³	2,0 - 3,0	7,5 – 10,4	15,0 – 18,7	18,4 - 23,8

За даними [17] затрати на весь виробничий цикл: вартість та доставка сировини, виготовлення пелет і транспортування на великі відстані для торефікованих пелет можуть бути на 30% менші в порівнянні зі звичайними деревними пелетами.

Для оцінки економічної ефективності використання торефікованої біомаси доцільно порівняти вартість палива в перерахунку на корисну енергію € / ГДж. За даними [143] вартість вугілля антрацитної групи та деревних пелет складає відповідно 150 €/тона та 85 €/тона. Вартість торефікованих пелет визначаємо за формулою 4.1 [17]:

$$S = \frac{S_{\text{п}} \cdot Q_{\text{т}}}{Q_{\text{п}}} \quad (4.1)$$

- де $S_{\text{п}}$ - вартість деревних пелет;
- $Q_{\text{т}}$ - нижча теплота згоряння торефікованих пелет, МДж/кг;
- $Q_{\text{п}}$ - нижча теплота згоряння деревних пелет, МДж/кг;

Результати розрахунків наведено на рисунку 4.13.

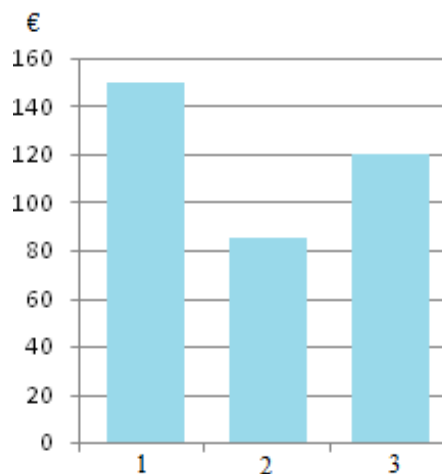


Рис.4.13 – Вартість деревного палива [17]: 1 – вугілля; 2 - деревні пелети; 3 – торефіковані пелети.

У таблиці 4.15 наведено собівартість виробництва деревних та торефікованих пелет у перерахунку на одиницю енергії, що підтверджують результати розрахунків, наведені на рисунку 4.14.

Таблиця 4.15 - Вартість палива в перерахунку на корисну енергію [17]

Тип палива	Вартість палива, € / тона	Нижча теплота згоряння, МДж/кг	ККД перетворення в теплову енергію, %	Вартість у перерахунку на корисну енергію, € / ГДж
Вугілля АС	150	29,3	85	6,02
Деревні	85	17,0	85	5,88
Торефіковані пелети	120	24	85	5,43

Слід зазначити, що, незважаючи на значну кількість досліджень, фактичне виробництво торефікованих пелет наразі знаходиться на рівні пілотних проектів, а в Україні взагалі відсутнє. Витрати на процес торефікації залежать від запропонованої технології та раціонального використання продуктів процесу, зокрема, синтез-газу.

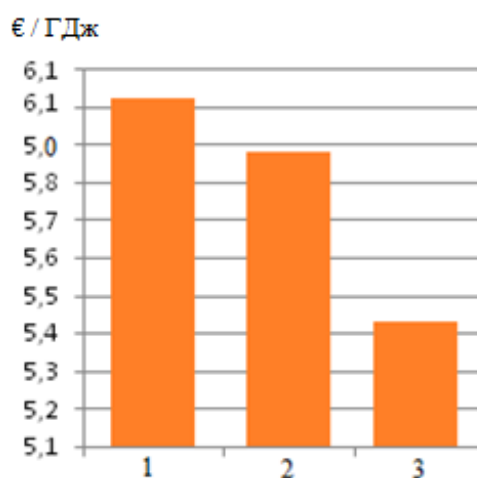


Рис.4.14 – Вартість палива в перерахунку на корисну енергію [17]: 1 – вугілля; 2 - деревні пелети; 3 – торефіковані пелети.

В таблиці 4.16 – представлені розрахунки собівартості виробництва деревних та торефікованих пелет.

Таблиця 4.16 - Собівартість виробництва деревних та торефікованих пелет [17]

Параметри	Деревні пелети, Є/ГДж	Торефіковані пелети, Є/ГДж
Вартість сирого матеріалу	2,3	3,0
Вартість виробництва	3,4	2,5
Витрати на логістику	1,33	0,89
Всього	7,03	6,39

Торефікацію біомаси можна віднести до нових маловідхідних, високоінтегрованих та екологічно прийнятних технологій отримання базових хімічних речовин– оцтової кислоти та метанолу з відновлювальної сировини. Даний напрямок на сьогодні є на початковій стадії розвитку, але разом з тим має багатообіцяючу перспективу та зможе покращити загальну економіку та стійкість.

Торефікацію біомаси можна віднести до нових маловідходних, високоінтегрованих та екологічно прийнятних технологій отримання базових хімічних речовин, а саме оцтової кислоти та метанолу з відновлювальної сировини. Даний напрямок на сьогодні є на початковій стадії розвитку, проте має багатообіцяючу перспективу та зможе покращити загальну економіку.

4.4 Дослідження процесів збагачення піролізного газу до синтез-газу

4.4.1 Дослідження високотемпературного та низькотемпературного процесів збагачення

Під час експериментального дослідження торефікації встановлено, що для продуктів – пшенична солома, енергетична верба, бук при проведенні процесу за температури 300⁰С маса летких речовин, які виділяються у вигляді конденсованих та неконденсованих газів, складає більше 40 % від початкової маси вихідної сировини, а їхня нища теплотворна здатність знаходиться в межах: 4,42 – 5,08 МДж/кг.

Як вже зазначалось у більшості випадків, леткі речовини, у вигляді піролізного газу, що виділяються під час торефікації викидаються в атмосферу, що погіршує екологічну ситуацію, або спалюються для покращення проведення самого процесу [19]. Разом з тим дане рішення є неефективним та потребує вдосконалення. Тому нами була проведена серія дослідів для збагачення піролізного газу і підвищення його теплотворної здатності.

Для проведення експериментів використовувався комплект обладнання, представлений на рисунку 2.2 (другий розділ). Торефікацію для всіх зразків біомаси проводили при температурі 300⁰С, час витримки складав 60 хвилин. Піролізний газ, що виділявся в результаті процесу торефікації, спрямовувався по трубопроводній лінії 2 до реактора (рис.2.3) де відбувався процес його збагачення.

Перша серія дослідів була проведена для дослідження процесу збагачення, що відбувався при температурі 900⁰С. Такий процес вважається високотемпературним.

В робочу камеру реактора, на перфоровані полки, поміщалась торефікована біомаса. Після цього камеру герметично закривали і весь вміст біомаси нагрівався до температури проведення процесу. При досягненні температури в середині реактора 900⁰С через патрубок 2 (рис.2.3) подавали піролізний газ. Піролізний газ проходив через шар біомаси і за цього відбувалися хімічні перетворення. Загальний вигляд процесу та його стадії показані на рисунку 4.14.

Для нагрівання реактора використовувались спеціальні газові пальники. Температуру в реакторі визначали за допомогою встановлених на його стінках термопар, та додатково контролювали за допомогою безконтактних термометрів (рис. 4.14-4.)

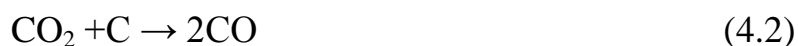
Порівняно із сирою біомасою або відходами, у торефікованій біомасі, значно знижений вміст летких речовин і кисню. У ній, в основному, накопичується вміст фіксованого вуглецю. Така властивість робить торефіковану біомасу високореактивною для проведення процесу збагачення.



Рисунок 4.14 – Реактор для збагачення синтезгазу: 1– встановлення реактора; 2 – встановлення вугілля в середину реактора; 3 – додавання негашеного вапна до вугілля; 4 – нагрівання до робочої температури.

Процес збагачення в реакторі відбувається наступним чином. Коли піролізний газ пропускають через нагріту торефіковану біомасу, всі його складові перетворюються на оксид вуглецю і водень.

Основні хімічні реакції, що протікають за цього, наведені нижче:



Рівняння 4.2 описує хімічну реакцію Будуара. Реакцію Будуара було відкрито в 1905 році французьким хіміком Октавом Леопольдом Будуаром, який досліджував рівноважну поведінку реакції – $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$. Коли температура стає вищою за 700°C , реакція стає ендотермічною та має тенденцію до утворення CO.

На реакційну здатність торефікованої маси під час проходження реакції Будуара може впливати каталітичний ефект природних мінералів, що містяться у торефікованій біомасі. Як правило, чим більшим є лужний індекс, тим вища реактивність.

Функція реакції Будуара для процесу збагачення піролізного газу це перетворення вуглекислого газу CO_2 на монооксид вуглецю.

Реакція парової газифікації (4.3) є базовою для утворення H_2 і CO, які є основними компонентами синтез-газу.

Варто відзначити, що реакція парової газифікації відбувається приблизно на порядок швидше, ніж реакція CO_2 – вугілля. Ці дві ендотермічні реакції газифікації дають максимальний вихід H_2 і CO. Дані досліджень представлено в таблицях 4.17 – 4.19.

Таблиця 4.17 Склад синтез-газу для досліджуваних видів біомаси

Зразки верби			
№ п/п	Компоненти синтезгазу	Одиниці	Значення
1	Вуглекислий газ	%	8
2	Монооксид вуглецю	%	43
3	Водень	%	44
4	Метан	%	5
Зразки буку			
1	Вуглекислий газ	%	8
2	Монооксид вуглецю	%	44
3	Водень	%	43
4	Метан	%	5
Зразки соломи			
1	Вуглекислий газ	%	8
2	Монооксид вуглецю	%	43
3	Водень	%	45
4	Метан	%	4

Аналіз процесу збагачення піролізного газу показав, що показники вмісту водню та оксиду вуглецю в отриманому синтез-газі є відносно високими. Для верби вміст водню та оксиду вуглецю склав відповідно 44% та 43%, для бука – 43% та 44% і для соломи - 45% і 43%.

Важливим чинником процесу збагачення є те, що тепло, яке виділяється в реакторі, може використовуватись для нагрівання біомаси в процесі торефікації. З іншого боку, хімічна ексергія, що зберігається в отриманому синтез-газі, збільшується за умови, що в реактор для збагачення піролізного газу вводяться нагріта торефікована біомаса та піролізний газ.

Разом з тим, при відповідних перевагах розробленого способу, суттєвим його недоліком є висока температура проведення процесу, що призводить до зниження його енергоефективності та низької економічності.

Одним з чинників вдосконалення процесу збагачення піролізного газу може бути використання каталізаторів та сорбентів для проведення хімічних реакцій.

Тому нами було проведено серію дослідів для оптимізації процесу збагачення піролізного газу. Експерименти проводились при температурі 700°C , значно нижчі ніж у першому випадку і такий процес вважали низькотемпературним. Установка для проведення досліджень оптимізації збагачення піролізного газу представлена на рисунку 4.15.

Перед початком низькотемпературного процесу збагачення до торефікованої біомаси додавали негашене вапно (рис. 4.15 -3). Піролізний газ отриманий під час торефікації подавався в камеру реактора для збагачення, де вже знаходились нагріті до температури 700°C торефікована біомаса та сорбент - оксид кальцію – CaO .

Попередньо встановлено, що оптимальна дія каталізатора і сорбента CaO досягається саме при температурі 700°C . При збільшенні температури до 750 або 800°C , каталітична дія сорбенту CaO є несприятливою і в даному випадку кількість поглинання CO_2 буде зменшуватись [3]. Тобто при температурах вище 700°C концентрація H_2 зменшується [9].



Рисунок 4.15 – Комплект обладнання для торефікації та збагачення піролізного газу.

Дослідження проводились при витраті піролізного газу до тарифікованої біомаси (S/B) – 1,0 і співвідношенні CaO/біомаса – 1,0 і температурі 700⁰C.

Дані досліджень з використанням CaO в якості каталізатора та сорбента наведені в таблицях 4.20 – 4.22.

Таблиця 4.18 Склад синтез-газу для верби

Зразки верби			
№ п/п	Компоненти синтезгазу	Одиниці	Значення
1	Діоксин вуглецю	%	20
2	Монооксид вуглецю	%	22
3	Водень	%	52
4	Метан	%	6
Зразки буку			
1	Діоксин вуглецю	%	22
2	Монооксид вуглецю	%	20
3	Водень	%	51
4	Метан	%	7
Зразки соломи			
1	Діоксин вуглецю	%	21
2	Монооксид вуглецю	%	19
3	Водень	%	53
4	Метан	%	7

Аналізуючи отримані експериментальні дані можна зробити висновок, що завдяки здатності до поглинання CO₂, каталітичним сорбентом CaO процес

збагачення піролізного газу проходить ефективніше. За цього виробляється продуктивний газ вищої якості, при суттєво нижчій температурі.

Таким чином завдяки проведенню каталітичного процесу збагачення піролізного газу можна отримати синтез газ збагачений воднем. Вміст водню в суміші склав: для верби – 52%, для бука – 51% і для соломи – 53%.

4.4.2 Нова технологія збагачення піролізного газу

На базі проведених досліджень було розроблено нову технологію збагачення піролізного газу. Нова технологія складається з трьох стадій – отримання піролізного газу за допомогою торефікації, процесу збагачення піролізного газу та регенерації каталізатора-сорбента.

Спочатку відбувається процес торефікації біомаси. За цього сировина для проведення торефікації відбирається відповідно до рекомендацій викладених у другому розділі нашої роботи. Важливими чинниками для ефективного використання сировини є достатня її кількість та високий вміст геміцелюлози. Високий вміст геміцелюлози у відповідності до наших досліджень дозволяє під час проведення процесу торефікації отримати піролізний газ у великих об'ємах.

Піролізний газ, отриманий під час процесу торефікації нагрітий до температури близько 300⁰С по системі трубопроводів подається в реактор для збагачення і трансформується в збагачений воднем синтез газ.

Процес збагачення проводиться у присутності каталізаторів-сорбентів. За цього надлишкова теплота, що отримується під час процесу газифікації повністю, або частково використовується для проведення процесу торефікації біомаси.

Схема розробленої технології представлена на рисунку 4.16.

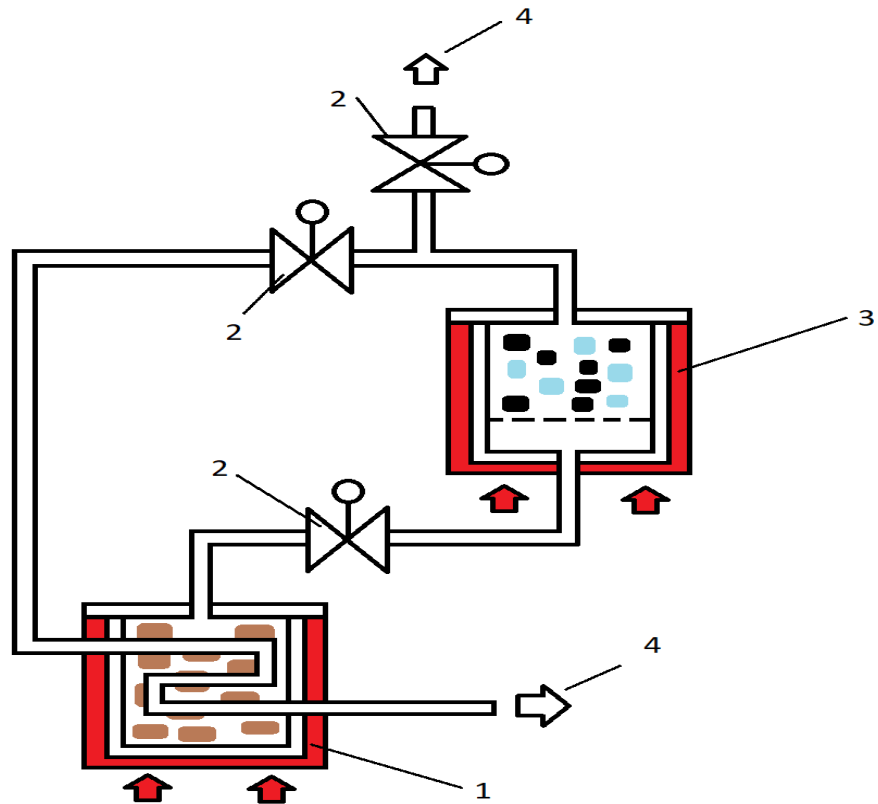


Рисунок 4.16 – Схема технології збагачення піролізного газу: 1 – реактор для торефікації; 2 – запірні крани; 3 – реактор для збагачення; 4 – вихід синтез газу.

Особливості процесу збагачення заключається в тому, що в цьому випадку в реакторі відбувається декілька хімічних процесів одночасно – газифікація торефікованої біомаси та перетворення піролізного газу. За цього газифікація торефікованої біомаси відбувається в середовищі піролізного газу, а не в середовищі водяної пари, як у традиційних способах. Піролізний газ відрізняється хімічним складом від водяної пари та більшою реактивністю.

Для підвищення ефективності процесу збагачення піролізного газу важливим чинником є наявність сорбентів-каталізаторів. Для проведення досліджень ми використовували CaO - негашене вапно. На нашу думку, завантажений в газифікатор CaO діє як каталізатор і як сорбент. Оксид кальцію це типовий оксид лужноземельних металів, взаємодіючи з полімерними матеріалами піролізного газу він сприяє їхньому швидкому розщепленню.

З іншої сторони у відповідності до реакції карбонізації (4.10), CaO діє як сорбент для поглинання CO₂ з утворенням CaCO₃. В результаті зниження парціального тиску CO₂, посилюється реакція зсуву водного газу (4.3) в бік утворення водню, відповідно до принципу Ле Шательє.



Оскільки реакція карбонізації CaO є екзотермічною, тепло, що виділяється, полегшує процес ендотермічної газифікації. Варто відзначити, що сорбент CaO в процесі роботи втрачає свою хімічну активність, тому через певний час потрібно проводити його регенерацію.

Процес регенерації можна проводити за допомогою прожарювання відпрацьованого CaO шляхом спалювання непрореагованого біологічного вугілля з киснем. Після процесу регенерації відновлений оксид кальцію повертається в газифікатор.

В даному випадку, крім ефективної утилізації залишків непрореагованого біовугілля та додаткової теплоти, яка поступає в газифікатор разом з прожареним сорбентом виділяється вуглекислий газ у чистому вигляді. Чистий вуглекислий газ відокремлюється в процесі регенерації оксиду кальцію і накопичується в додатковому резервуарі. Після чого може бути використаний для різноманітних технічних та комерційних цілей.

До переваг використання CaO можна віднести його високу хімічну активність, екологічну чистоту, широку доступність і невисоку вартість. Недоліком сорбента-каталізатора є його невисока хімічна стійкість. Варто відзначити, що ми зробили тільки перший крок для вивчення нового досить складного, але разом з тим перспективного процесу.

Таким чином за допомогою розробленої нової технології збагачення піролізного газу можна отримати синтез-газ з вмістом водню більше 50%, та теплотворною здатністю 64 МДж/кг. В той час як вихідна теплотворна

здатність піролізного газу складає близько 5 МДж/кг. Додатковим продуктом при використанні технології є вуглекислий газ.

Важливою перевагою розробленої технології є те, що тепло, яке виділяється в реакторі, може використовуватись для нагрівання біомаси в процесі торефікації.

Встановлений принцип хімічного перетворення так само можна використати для вдосконалення процесу газифікації біомаси. Газифікація біомаси з високим вмістом вологи в сирій біомасі споживає велику кількість тепла. Крім того, це знижує ефективність передачі тепла сирій біомасі і скорочує початкову стадію деволатилізації, необхідну для початку різних реакцій з біовугіллям. Тому для досягнення стабільного процесу парової газифікації сирової біомаси з високим вмістом вологи необхідна додаткова попередня обробка.

На основному підприємстві біологічне вугілля піддають газифікації. За цього при проведенні власне процесу газифікації біовугілля, як і в попередньому випадку змішують з каталізатором-сорбентом СаО у певному співвідношенні.

Наступна стадія процесу передбачає регенерацію СаО в регенераторі шляхом спалювання непрореагованого вугілля з киснем, а чистий потік вуглекислого газу відокремлюється.

Регенований СаО потім повертається для підтримання процесу газифікації, видаляє вуглекислий газ, що міститься у вихідних газах газифікатора, і сприяє протіканню реакції водно-газового зсуву, ще більше підвищуючи чистоту водню.

Для проведення описаного процесу газифікації нами розроблено установку, яку представлено на рисунку 4.17

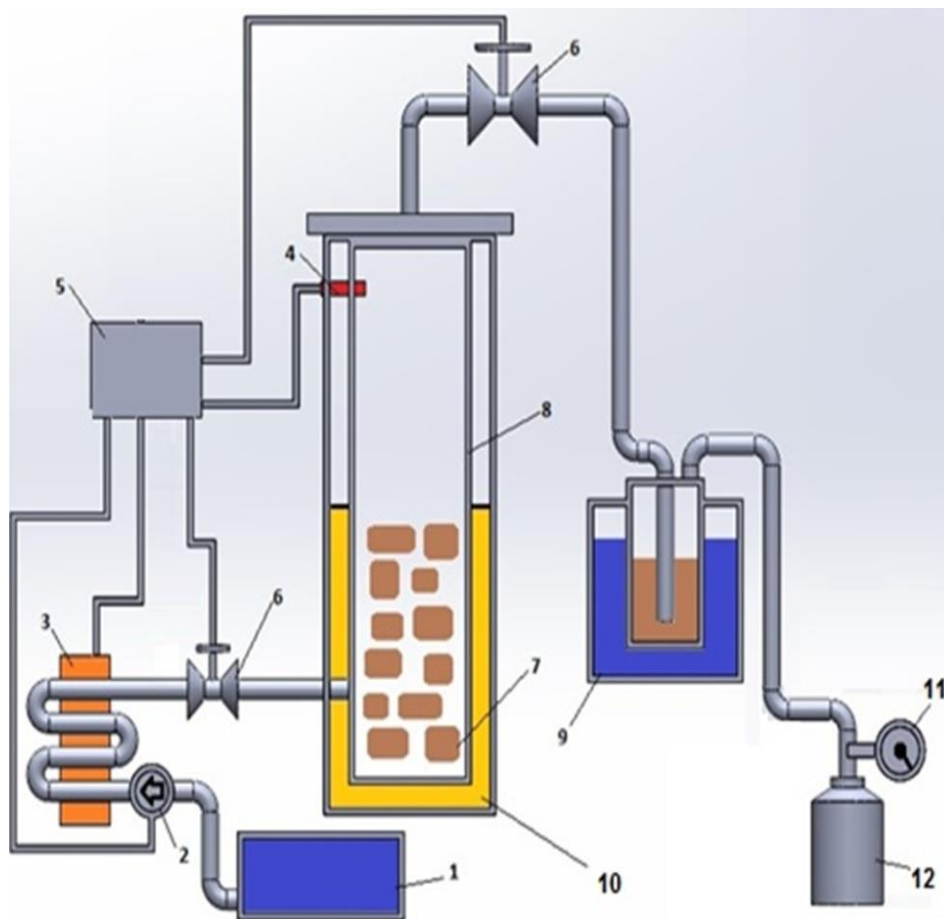


Рисунок 4.17 – Схема установки для газифікації торєфікованої біомаси:

1 - вода, 2 - насос, 3 - парогенератор, 4 - термопара, 5 - пульт управління, 6 - кран, 7 - біомаса, 8 - реактор, 9 - охолоджувач, 10 – теловий агент, 11 - вимірювальний прилад, 12 - ємність для синтез-газу.

Таким чином на базі проведених досліджень нами додатково розроблено спосіб вдосконалення процесу газифікації. Варто відзначити, що описаний процес буде ефективнішим для великих переробних підприємств.

4.4.3 Використання синтез газу, збагаченого воднем для двигунів внутрішнього згорання

Синтетичний газ можна використовувати для двигунів внутрішнього згорання (SI) з іскровим запалюванням у кількості 100% та змішувати з дизельним паливом (двопаливний режим) у випадку двигунів із запалюванням

від стиснення. Досить перспективним є використання синтез-газу для стаціонарних двигунів (рис.4.18)

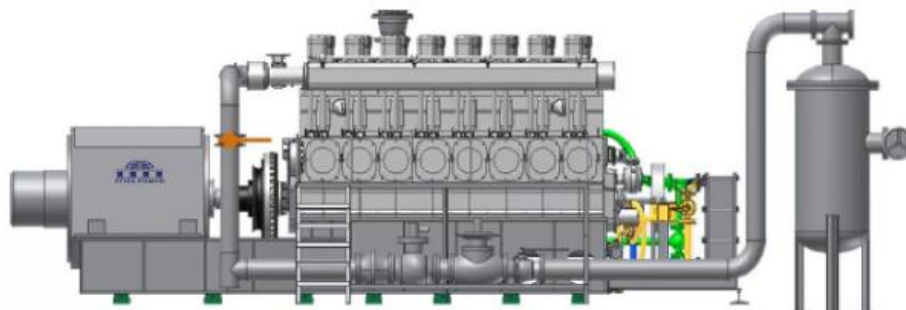


Рисунок 4.18 - Стаціонарний двигун на синтез-газі [3].

Так само раціональним є рішення з використання синтез-газу в двопаливних двигунах (рис. 4.19). Більшість сучасних двопаливних двигунів можуть чергувати газоподібне паливо з рідинним пілотним запалюванням або застосовувати повне впорскування рідкого палива, подібно до дизельних двигунів.

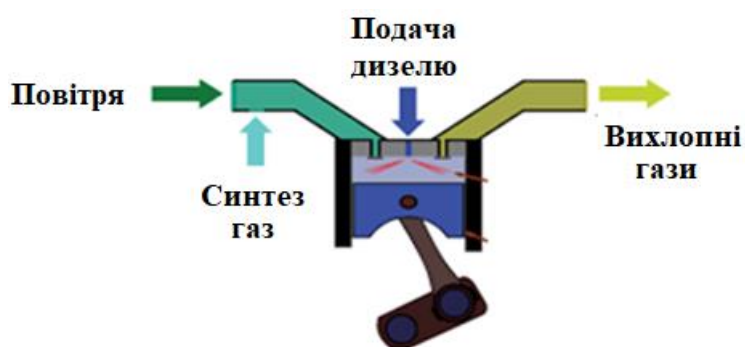


Рисунок 4.19 - Двопаливний двигун [3].

Якість та хімічний склад синтетичного газу суттєво впливають на продуктивність двигуна. Ефективність роботи двигуна збільшується зі зростанням вмісту водню у газоподібному паливі.

Проблему підвищення ефективності роботи двигуна внутрішнього згорання, який працює на синтез-газі пропонуємо вирішувати шляхом

отримання сиінтез-газу, збагаченого воднем. Запропоновані в цій роботі технології дозволяють виготовляти синтез-газ з вмістом водню більше 50%. Нижча теплота згоряння синтез-газу буде складати близько 64 МДж/кг. Встановлено, можливість заміщення моторних палив, отриманим синтез-газом на рівні 65% для дизельних двигунів та повного переведення бензинових двигунів на даний вид палива.

Використання синтез-газу з таким вмістом водню та експлуатації двигуна на відповідних параметрах дозволяє досягнути коефіцієнта корисної дії, еквівалентного для роботи тільки на дизельному паливі. За такого ефекту зявляється можливість заміни дизельного палива на синтез-газ, що зменшить шкідливі викиди та буде мати значний економічний ефект [3].

Перспективним є використання отриманого синтез-газу для дизельних двигунів приводів бурових установок. Забезпечення високих значень надійності та паливної економічності дизельних двигунів є важливим завданням для спеціалістів нафтогазового сектору.

Таким чином, використання збагаченого воднем синтез-газу для стаціонарних двигунів внутрішнього згоряння підвищить ефективність їхньої роботи. Крім того, високий вміст водню в синтез-газі дозволить ефективніше проводити процеси Фішера-Тропша та синтез метанолу, що дозволить ширше використовувати отримані відновлювальні палива на автомобільному транспорті.

Висновки до розділу 4

1. Підтверджено, що зниження енергії біомаси у процесі торефікації завжди суттєво менше за зменшення її маси. Таким чином, досягається значне ущільнення енергії торефікованої біомаси, яке становить в середньому 1,3 рази від початкового значення. Отримана закономірність вказує на фундаментальну перевагу процесу торефікації, яка полягає у високому

ступені передачі хімічної енергії від сировини до торефікованого продукту і покращення за цього властивостей палива.

2. Важливим результатом досліджень є вдосконалення технології торефікації. У якості середовища для проведення процесу використано піролізний газ. Використання піролізного газу підвищує ефективність торефікації та не потребує очищення, отриманих летких речовин від інертних газів після завершення процесу. Проведення процесу за таких умов та за допомогою оптимізації технологічних параметрів процесу дозволяє збільшити нищу теплотворну здатність досліджуваних зразків: для сосни від значення 19,2 МДж/кг у сирому матеріалі до величини 22,7 МДж/кг у торефікованому при 300⁰С, для бука від 18,1 МДж/кг до 24,2 МДж/кг, для верби від 17,9 МДж/кг до 24,6 МДж/кг і для соломи від 16,8 МДж/кг до 23,0 МДж/кг. Перевагою вдосконаленої технології є те, що торефікація може відбуватись за рахунок теплоти, отриманої за рахунок від проходження процесу збагачення піролізного газу, або метанолу.
3. Для реалізації вдосконаленої технології розроблено вдосконалений комплект обладнання. В комплект обладнання входять установи, що створюють умови для оптимізації технологічних параметрів процесу торефікації та можуть виготовлятися, як для стаціонарного використання так і у вигляді мобільних комплексів.
4. Розроблено нову технологію збагачення піролізного газу. Особливістю технології є те, що процес збагачення проводиться у присутності каталізаторів-сорбентів. За цього надлишкова теплота, що отримується під час процесу газифікації повністю, або частково використовується для проведення процесу торефікації біомаси. За допомогою розробленої нової технології збагачення піролізного газу отримали синтез-газ з вмістом водню більше 50%, та теплотворною здатністю близько 64 МДж/кг. Встановлено, можливість заміщення моторних палив, отриманим синтез-газом на рівні 65% для дизельних двигунів та повного переведення бензинових двигунів на даний вид палива.

5. Додатковим продуктом при використанні технології є вуглекислий газ. Важливою перевагою розробленої технології є те, що тепло, яке виділяється в реакторі, може використовуватись для нагрівання біомаси в процесі торефікації.

5. ЗБАГАЧЕННЯ ПІРОЛІЗНОГО ГАЗУ ДО “ЗЕЛЕНОГО ВОДНЮ”.

5.1 Новий спосіб виробництва “зеленого водню”.

На основі процесу сорбційного риформінгу нами було розроблено новий спосіб виробництва “зеленого” водню. Для цього була спроектована та виготовлена відповідна установка, схема якої подається на рисунку 5.1

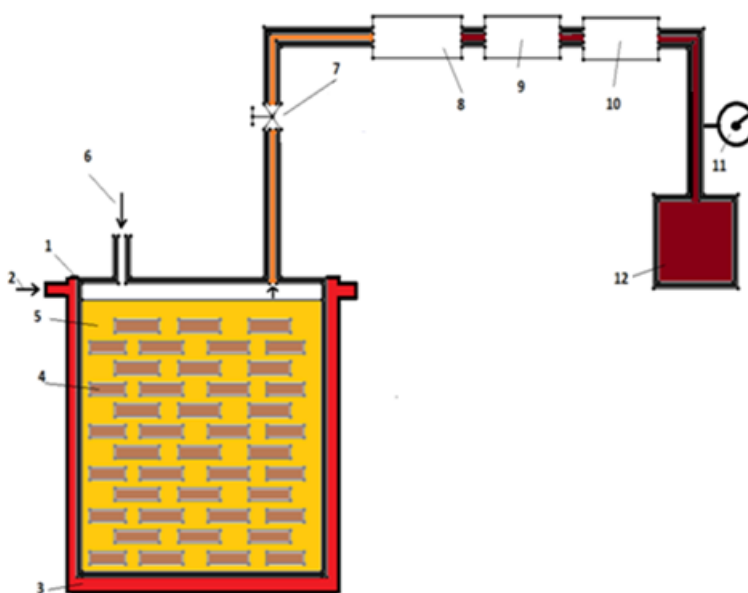


Рисунок 5.1 – Схема технологічної лінії для виробництва водню:

1 – Реактор; 2 – джерело тепла; 3 – сорочка реактора; 4 – частинки біомаси; 5 – середовище торефікації; 6 – патрубок для додаткового подавання тепла (за необхідності); 7 – запірна арматура; 8 – реактор для збагачення піролізного газу; 9 – скруббер для видалення гудронів; 10 – розділювач водню; 11 – газовий аналізатор; 12 – резервуар для водню.

В основу нового способу покладено суміщені процеси торефікації та збагачення піролізного газу. Для проведення процесу збагачення піролізного газу передбачено використання каталізаторів-сорбентів.

Спосіб з використанням каталізаторів-сорбентів вигідно вирізняється від чинного тим, що синтез-газ виходить із газифікатора вже збагаченим воднем. Крім того, за допомогою циркуляційного вапнякового шару від синтез-газу відокремлюється на місці вуглекислий газ, що має значні позитивні наслідки для розвитку технологічного ланцюжка: відпадає необхідність у встановленні додаткового скрубера (очищувача синтез-газу).

Реакція водяного зсуву посилюється вже всередині реактора, тому встановлення окремої установки для реалізації данного процесу надалі не є доцільним.

Таким чином, покращення складу синтез-газу досягається лише двома технологічними операціями: видаленням гудронів за допомогою спеціального скрубера та відокремлення водню за допомогою нового методу абсорбції при змінному тиску. Використання методу дозволяє отримувати водень з чистотою майже 99,9 %.

Подальше спрощення процесу риформінгу вуглеводнів може призвести до неефективного перетворення синтез-газу на водень.

Після того, як високої чистоти водень відокремлюється з газового потоку, адсорбат не утилізується, адже є багатим на метан і розглядається як паливний газ, тобто як замітник природного газу.

Важливими перевагами використання даного способу є те, що:

- при торефікації піролізний газ виділяється за температури не вище 300⁰С, за якої гудрони ще не виділяються [144, 145];
- для проведення процесу збагачення піролізного газу, використовується біовугілля, маса якого є на 30 ...50% меншою від початкової, завдяки чому використовується менше теплоти для процесу. При цьому біовугілля за необхідності може збагачуватись іншими видами компонентів для газифікації.

- завдяки порівняно низькій температурі газифікації (600–700°C) третинні смолисті сполуки не утворюються.

Таким чином, і сам процес є ефективнішим, і в його результаті його проведення, виділяється значно менша кількість гудронів, що спрощує очищення синтез-газу. Гудрони, що залишаються в біомасі, спалюються наприкінці процесу і використовуються для відновлення CaCO_3 .

За нормальних умов водень перебуває в газоподібному стані і його зберігання та транспортування створює ряд труднощів. Тому проведення дослідження вказаних процесів є актуальним завданням.

5.2 Проблеми зберігання і транспортування зеленого водню

З матеріальної точки зору, транспортування водневого газу, як і природного газу стикається з проблемами, що пов'язані з його агрегатним станом та реактивністю із загальною інфраструктурою, включаючи трубопроводи, сховища та виробничі об'єкти [146,147].

Воднева крихкість - втрата металом пластичності і крихкої міцності, що викликана поглинанням водню - є класичною основною проблемою для газової інфраструктури, з якою дослідники стикаються вже давно [148].

Крім того, енергетично щільний і реактивний газ, такий як водень, призводить до проблем з використанням полімерних матеріалів, необхідних для безпечної експлуатації сучасних газопроводів.

Чистота водню є ключовим чинником при його транспортуванні, однак чим більша чистота водню, тим більшу водневу крихкість він спричиняє. Разом з тим, деякі домішки, такі як CO_2 і H_2S , негативно впливають на індуковану воднем крихкість. З іншої сторони, кисень або сліди водяної пари можуть частково пригнічувати ефект водневої крихкості. Так само домішки SO_2 у водні, мають сповільнювальний вплив на крихкість, а інші домішки, такі як CH_4 і N_2 не мають помітного впливу.

Воднева проникність зростає зі збільшенням тиску водню до певної величини, але з подальшим підвищенням тиску проникність сповільнюється.

На ступінь руйнування значною мірою впливає кількість проникнення газу. Встановлено, що тип матеріалу також впливає на утворення дефектів в трубопроводах.

Перспективним рішенням проблеми крихкого руйнування, що може бути прийнятним у особливо складних екологічних умовах, може стати використання пластмас і систем трубопроводів, які з них виготовляються.

Наразі пластмаси є матеріалом, на якому все більше зосереджується увага ринку і, вочевидь, можливість їхнього використання для розподілу і транспортування водню вважається вирішальною для створення безпечної, надійної та високоякісної інфраструктури.

Ця увага пояснюється характеристиками полімерів, які демонструють хорошу сумісність з багатьма газами і рідинами, а також полімерних систем трубопроводів, які швидше монтуються і вимагають менш ретельного обслуговування, ніж інші альтернативи [149, 150].

Важливою є можливість використання інноваційних безтраншейних методів укладання труб при спорудженні нових газопроводів та реновації пошкоджених тих, що діють [149].

На думку багатьох дослідників, механізми водневої крихкості характерні для металів, найбільш ймовірно відсутні в полімерах [151]. Проте водень під високим тиском все ж впливає на механічні характеристики полімерів.

Бувши однією з найменших молекул, водень може дифундувати в полімери і проходити крізь них набагато легше, ніж будь-які інші гази. Під час експлуатації у водні деякі полімери можуть зберігати свої властивості, проте поведінку різних полімерів у водневому середовищі ще належить дослідити.

Поглинаючись і дифундуючи крізь полімерні компоненти під високим тиском, водень утворює всередині матеріалу невеликі бульбашки, спричиняючи його пошкодження. Якщо розгерметизація є значною і досить швидкою, ці бульбашки можуть з силою виходити з полімеру, спричиняючи значні

руйнування трубопроводу з ладу. Така швидка декомпресія газу може відбуватися навіть за лічені години. Це означає, що цей ефект не обмежується раптовими і різкими змінами тиску.

Зазвичай полімерні матеріали використовуються у розподільчих трубах відносно низького тиску в газових мережах. Тому умови, які можуть призвести до руйнування та механізмів деградації, описаних вище, є малоімовірними. Однак слід зазначити, що нещодавно повідомлялося, що труби з деяких полімерних композитів, а саме поліетилену низького тиску і арамідного волокна, використовувалися за робочого тиску 3,2 МПа, і жодних проблем при цьому не виникало [151].

Розглянемо можливість використання поліетиленових трубопроводів для транспортування водню. Поліетилен є хімічно стійким до водню, тому термін служби поліетиленових трубопроводів не зменшиться.

Поліетилен (ПЕ) є найширше використовуваним матеріалом розподільних мереж газопроводів тиском до 1 МПа. Основні переваги ПЕ в порівнянні зі сталлю наведено в таблиці 5.1. До них відносяться висока стійкість, відсутність корозії, мала вага, відносно низькі витрати на монтаж і простота обслуговування.

У звичайних умовах поліетилен поводить себе як пластичний матеріал, однак під невисоким тиском та тривалій експлуатації, чи за наявності поверхневих дефектів у поліетиленовому трубопроводі можуть утворюватися або повільно поширюватися тріщини, що може стати причиною руйнування конструкції ще задовго до закінчення прогнозованого періоду її експлуатації.

Для дослідження придатності поліетиленових труб до транспортування водню підберемо критерії:

- хімічна стійкість до водню;
- тріщиностійкість;
- швидкість проникнення водню крізь стінку труби;
- процес зварювання труб.

Таблиця 5.1 - Порівняння характеристик та експлуатаційних чинників сталевих і поліетиленових трубопроводів

№ п/п	Технічні характеристики	Сталевий трубопровід	Поліетиленовий трубопровід
1	корозія	висока схильність	корозія відсутня
1	хімічна стійкість	низька	висока
3	вага труби		легша в 5 – 8 разів
4	шорсткість гідравлічна	велика	мала
5	нанесення ізоляції	є необхідним	немає потреби
6	електрохімічний захист	є необхідним	немає потреби
6	виконання зварювальних та монтажних робіт	складність виконання	простота виконання

Технічні параметри марок поліетилену, які найчастіше використовуються для виробництва труб, наведені в таблиці 5.2.

Аналіз наведених у таблиці 5.2 технічних характеристик стосовно до встановлених нами критеріїв свідчить, що найкращі показники має поліетилен марки PE100-RC. Крім високих механічних властивостей, дана марка поліетилену володіє найвищою тріщиностійкістю, на що вказує присутня в назві композиту аббревіатура RC – “Resistance to Crack”.

Для поліетилену марки PE100 стійкість до повільного поширення тріщин (9,2 бара, 80 °C) складає 1000 годин, в той час, як для PE100-RC - 8760. Це покращення є величезною перевагою, оскільки підвищує безпеку роботи трубопровода, що є принципово важливим для транспортування водню.

Критерію «хімічна стійкість до водню» за даними таблиці 5.2 відповідають всі досліджувані марки поліетилену.

Таблиця 5.2 – Фізико-механічні властивості поліетиленових труб.

Технічні характеристики	Марка поліетилену		
	ПЕ 80	ПЕ 100	ПЕ100-RC
Густина, кг/м ³	950	960	960
Межа міцності на розрив, МПа	20	25	25
Відносне видовження при розриві, %	>500	>500	> 600
Модуль пружності (миттєве значення) МПа	1000	1100	1100
Стійкість до повільного поширення тріщин (9,2 бар, 80 °С), годин	1000	1000	8760
Мінімальна тривала міцність, MRS, МПа	8,0	10,0	10,0
Максимальний тиск в трубі, МПа	0,80	1,0	1,0
Хімічна стійкість до водню	стійкий	стійкий	стійкий
Мінімальний термін експлуатації	50	100	100

Нечисленні на сьогодні дослідження [151] дають підстави зробити висновок, що основною проблемою для полімерних матеріалів, які використовуються в газоподібному водні, є підвищена проникність, а отже, джерела, які можуть бути загрозою безпечної експлуатації трубопроводу. Величини проникності водню для різних матеріалів представлено в таблиці 5.3. Дослідження виконували для тиску в трубі 0,2 МПа.

Із даних, наведених в таблиці 5.3, випливає, що найменшою величиною проникнення водню крізь стінку труби володіє поліетилен марки PE100-RC - 125-140 мл · мм / м² · бар · день. За цього проникність метану складає 56 мл · мм / м² · бар · день. Обидві величини проникності не загрожують безпечній експлуатації газопроводу.

Таблиця 5.3 - Величина проникнення через стінку для поліетиленових труб, в
 $\text{мл} \cdot \text{мм} / \text{м}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{день}$ [146].

Матеріал	Значення
Поліетилен середньої	191-193
Поліетилен марки ПЕ80	148-167
Поліетилен марки ПЕ100	133-139
Поліетилен марки ПЕ100-РС	125-140

Отже, можна зробити висновок, що поліетиленові труби марки ПЕ100-РС зі значеннями проникності $125-140 \text{ мл} \cdot \text{мм} / \text{м}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{день}$ можуть використовуватись для транспортування чистого водню під тиском до 0,2 МПа. Однак, під час проектування та обслуговування необхідно враховувати специфічні характеристики водню, які відрізняють його від метану.

Під час експлуатації системи поліетиленових газопроводів дослідження джерел продукту є найважливішим методом контролю герметичності системи. Виходячи з наведених даних досліджень, для транспортування водню можна використовувати поліетиленові труби, виготовлені з поліетилену марки ПЕ100-РС.

Наступним важливим критерієм можливості використання поліетиленових труб для транспортування водню є процес з їхнього зварювання. На даний час для зварювання поліетиленових газопроводів зазвичай використовуються два способи – стиковий і терморезисторний.

Відповідно до статистичних даних компанії Georg Fischer - світового лідера з виробництва терморезисторних муфт, при терморезисторному зварюванні до 40 % дефектів виникає через не зняття оксидного шару і ще 22 % через неправильне (недостатнє, нерівномірне, надлишкове) зняття шару поліетилену. Тобто 60 % браку безпосередньо пов'язано з неякісним зняттям оксидного шару [149, 150].

Проведені наукові дослідження показали, що крихке руйнування переважає в процесі випробування зразків терморезисторного зварювання перед зразками стикового зварювання.

Встановлено, що під час випробування процент крихкого руйнування кожної марки поліетилену однаковий, що вказує на те, що причиною високого відсотка крихкого руйнування зразків під час випробування на віддирання є не якість муфти, а саме процес зварювання, в тому числі кваліфікація зварювальника.

Для цього було проаналізовано процес підготовки терморезисторного зразка за кількома критеріями, а саме глибина і рівномірність зняття оксидного шару, зачищення тощо. Крім того, було вивчено поверхню крихких руйнувань, наприклад, за допомогою мікроскопа. І хоча більшість терморезисторних з'єднань відповідали вимогам нормативних документів, в деяких випадках в процесі випробування під тиском було виявлено кілька протікань муфти в зоні плавлення.

З іншої сторони, стикове зварювання виконується автоматичними або напівавтоматичними апаратами. За цього вплив оператора при знятті оксидного шару, зачищенні і позиціонуванні труби є мінімальним і описані вище дефекти не є характерними для даного виду зварювання. Тому, на нашу думку, для зварювання водневих газопроводів надійнішим є стиковий спосіб зварювання.

Важливим для надійної експлуатації водневих газопроводів є використання датчиків і систем моніторингу для виявлення джерел та інших потенційних небезпек. Оскільки водень є легкозаймистим газом, важливо мати змогу швидко виявити та реагувати на будь-який витік, який може статися. Використовуючи вдосконалені датчики та системи моніторингу, можна виявити навіть невеликі джерела та вжити заходів, щоб запобігти будь-яким нещасним випадкам або інцидентам.

На нашу думку, доцільним є налагодження контролю за допомогою оптоволоконних систем. Ці датчики можна використовувати для виявлення

змін деформації, температури та інших факторів навколишнього середовища [152], які можуть вказувати на витік або іншу проблему з трубопроводом.

Дані датчиків можна використовувати для створення прогнозних моделей, які можуть допомогти визначити потенційні проблеми до їх виникнення. Використовуючи ці передові системи моніторингу, можна підвищити безпеку та надійність водневих трубопроводів, а також знизити ризик аварій та інцидентів [152].

Таким чином, враховуючи дані проведених досліджень, можна зробити висновок: поліетиленові труби марки PE100-RC дозволяють транспортувати і розподіляти водень безпечним і надійним способом.

Перспективним матеріалом для виготовлення труб для транспортування водню може бути поліетилен, армований графеном, або вуглецевими нанотрубками. Ці вуглецеві наноматеріали створюють значні бар'єри для проникнення водню крізь полімерний матеріал та значно покращують його структурно-механічні властивості. Використання графену та вуглецевих нанотрубок дозволяє на 68% зменшити проникність водню крізь стінку труби та на 83% зменшити джерела водню в цілому [154].

В такому випадку пластмасові труби виготовляються за допомогою 3D-принту з використанням поліетиленової нитки, армованої вуглецевими наноматеріалами. Отриманий матеріал, а також стики між трубами піддаються впливу мікрохвильового опромінення, що збільшує міцність всієї конструкції на 275%.

Вуглецеві матеріали, що в полімерному матеріалі зварюються під дією випромінювання, перетворюються у внутрішні джерела теплоти та створюють каркас – перколяційну сітку. Таким чином, утворюється новий високотехнологічний матеріал, який можна використовувати для виробництва труб, що транспортують водень [154]. Разом з тим, потрібно відзначити, що даний напрямок знаходиться на стадії досліджень і ще не вийшов на комерційний рівень.

Так само ведуться дослідження щодо покращення експлуатаційних властивостей трубних марок полімерів, виготовлених з додаванням наноцелюлози. Введення до 10% наноцелюлози підвищує такі характеристики труб, як модуль зсуву, міцність, термостійкість, гігроскопічність, газопроникність тощо [150].

На основі проведених досліджень нами розроблено рекомендації для прокладання водневих газопроводів.

Прокладання трубопроводів для транспортування водню вимагає високої якості виконання робіт. Для спорудження трубопроводу використовуємо труби та з'єднувальні елементи з поліетилену марки PE100-RC. В цьому випадку спорудження трубопроводу може виконуватись як традиційним траншейним методом, так і інноваційними безтраншейними методами. Використання безтраншейних методів підвищує якість та надійність конструкції, а також покращує економічні показники виконання робіт.

Важливим чинником є те, щоб труби та деталі, які використовуються для виробництва, повинні відповідати стандартам та нормативним документам і мати чинні сертифікати.

Для зварювання трубопроводів, в основному, рекомендується використовувати стиковий спосіб. Під час досліджень нами розроблено експрес-тест, який передбачає можливість проведення контролю якості зварного шва на будівельному майданчику. При цьому за допомогою спеціального інструменту зрізаються валики зі зварного шва, після чого до них прикладається механічна дія – згинання та скручування. За відсутності руйнувань можна зробити висновок про задовільну якість шва. При утворенні крихких руйнувань виконання зварного шва вважається незадовільним.

Таке дослідження можна виконувати і в подальшому під час експлуатації газопроводу на ділянках, де розміщені зварні шви. Негативний тест буде вказувати на проокрихчення матеріалу і можливі утворення тріщин внаслідок цього. В такому випадку потрібно детально досліджувати матеріал

стандартними методами. Типова технологічна схема виготовлення газопроводу показана на рисунку 5.3.

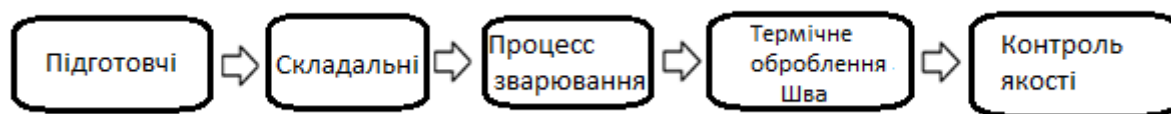


Рисунок 5.3 - Типова технологічна схема виготовлення газопроводу.

Типова технологічна схема виготовлення газопроводу складається з таких технологічних операцій – підготовчих, складальних, процесу зварювання, процесу термічного оброблення шва та контролю якості готового з’єднання.

Для надійної експлуатації водневих газопроводів необхідним є використання систем моніторингу для виявлення джерел та інших потенційних небезпек. На нашу думку, надійним способом контролю є використання оптоволоконних датчиків. Також доцільним є використання розробленого нами експрес-тесту для контролю стану матеріалу зварного шва. Результати тесту характеризують стан матеріалу зварного шва, а також прилеглих ділянок газопроводу, що діє.

5.3 Нові підходи до виробництва метанолу

5.3.1 Вдосконалення технології виробництва метанолу з біомаси

Метанол є чудовим носієм водню, тому його можна використовувати як накопичувач водню для подальшого використання. Метанол легко перетворюється на водень за допомогою каталітичного процесу, використовуючи паливний реформер. Робиться це за температури 200-300 °С.

Зберігання водню в рідкоземельних інтерметалічних сполуках було здійснено за допомогою метанолу. В такому випадку було вивчено можливість використання метанолу як вектора для хімічних носіїв водню [35].

Ефективність зберігання водню в метанолі відносно висока. Коли активовані $DyFe_2$ і $ErFe_2$ приводили в контакт з парами метанолу (40 торр) в діапазоні температур 393–453 К, легко відбувалося утворення гідриду, а метанол розкладався на сполуки з кількісним утворенням монооксиду вуглецю та водню у формі гідриду металу [35].

Ефективне застосування водню як палива є актуальним завданням. Одним з таких способів є отримання метанолу. В майбутньому метанол може стати альтернативним видом палива, який застосовуватиметься в елементах живлення найрізноманітніших пристроїв – від мобільних телефонів та портативних комп'ютерів до автомобілів [9].

Один із способів виробництва метанолу вже описано у четвертому розділі цієї роботи. Отримані під час торефікації конденсовані речовини відокремлювали шляхом дистиляції. Для цього рідину нагрівали до температури кипіння, після чого пару пропускали через холодильник, де вона конденсувалась і утворювала очищений від різноманітних домішок дистилят. У деяких випадках використовували повторну дистиляцію, яка ще називається ректифікацією.

Основні промислові способи отримання метанолу на даний час засновані на конверсії синтез-газу. Хімічна реакція проходить за участю мідно-цинково-алюмінієвих ($Cu/ZnO/Al_2O_3$) каталізаторів при тиску від 5 до 10 МПа і температури близько 260°C [9].

На відміну від традиційних технологій, які за сировину для отримання синтез газу використовують природній газ, нами пропонується використання біомаси. Синтез-газ, отриманий в результаті газифікації біомаси, який використовується для синтезу «зеленого метанолу», є відносно новим способом.

Технологічна схема виробництва метанолу з біомаси відображена на рисунку 5.3.



Рисунок 5.3–Технологічна схема виробництва метанолу з біомаси [9].

Отримання синтез-газу передбачається із використанням розробленого нами комплекту обладнання, в якому послідовно проходять процеси торифікації та та збагачування піролізного газу до збагаченого воднем синтез-газу.

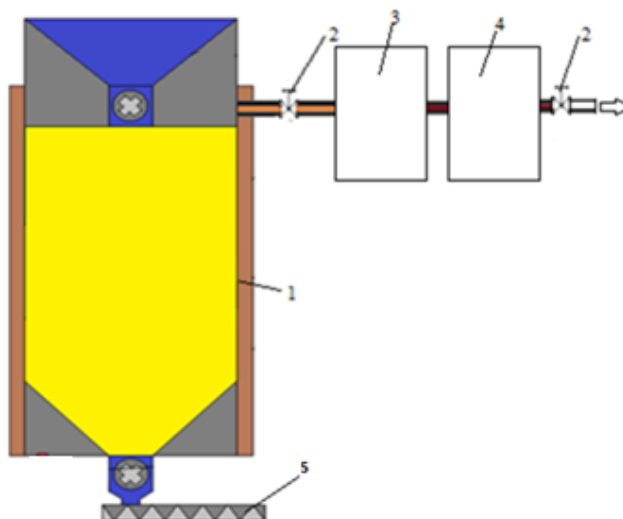


Рисунок 5.4 – Комплект обладнання для виробництва синтез-газу: 1 – реактор для торрефікації; 2 – запірні арматури; 3 – реактор для збагачення піролізного газу; 4 – резервуар для очищення синтез-газу; 5 – біовугілля.

Після завершення процесу торрефікації відбувається збагачення піролізного газу до синтез-газу з участю каталізаторів-сорбентів.

Отриманий синтез-газ після очищення подається у буферний резервуар, де відбувається корегування його стехіометричного числа. Для виробництва метанолу стехіометричне число синтез-газу необхідно довести до значення – 2.

Синтез-газ з стехіометричним числом – 2 подається на виробництво метанолу. Сам процес отримання метанолу відбувається за традиційною схемою.

Варто зазначити, що в кожній технологічній схемі виготовлення метанолу – процес отримання синтез-газу є найдорожчим. Оскільки його отримання з метану за традиційною технологією відбувається при температурах 900 - 1100⁰С, а за запропонованою нами технологією – 700⁰С, то зменшення витрат на теплову енергію є очевидним. Додатковою перевагою застосування вдосконаленої технології є те, що для проведення торефікації використовується теплота, отримана під час збагачення піролізного газу.

Технологічне обладнання для реалізації технології може виготовлятися у модульному блоковому варіанті у відповідності до можливостей транспортування, в тому числі за допомогою автомобільного транспорту. Перехід до обладнання місцевого виробництва буде додатково стимулювати розвиток економіки регіону.

Таким чином, із застосуванням запропонованої технології можна виготовляти екологічно чистий, відновлювальний метанол, за хімічними показниками аналогічний до метанолу, отриманого з викопного палива.

5.3.2 Нова технологія виробництва метанолу з біомаси і природного газу

Для наведеної вище технології отримання метанолу масштаб виробництва буде залежати від наявності дешевої біомаси. Виробництво біометанолу вимагає надійного та стабільного постачання сировини. Хоча в деяких випадках постачання біомаси може здійснюватися на місці, більші проекти потребують набагато складніших ланцюжків постачання сировини.

Варто зазначити, що оскільки біомаса має потенціал для використання в широкому спектрі енергетичних цілей і для виробництва матеріалів, виробництво біометанолу буде конкурувати з іншими сферами застосування.

Тому одним із перспективних варіантів є виробництво метанолу, за якого відбувається спільне використання відновлюваної та викопної сировини [9].

На основі проведених досліджень ми розробили нову технологію виробництва метанолу, яка передбачає у якості сировини використання природного газу та біомаси одночасно. На рисунку 5.5 представлена схема розробленої нами нової технології виробництва метанолу.

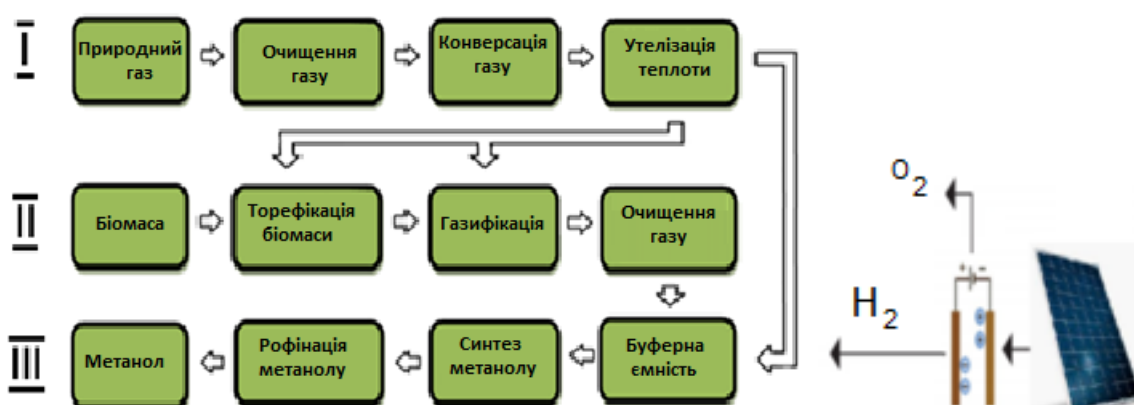


Рисунок 5.5 – Схема спільного виробництва метанолу з суміші природного газу та біомаси.

Комплект обладнання для виробництва метанолу передбачає використання трьох технологічних ліній. На першій технологічній лінії відбувається перетворення природного газу в синтез-газ. Друга технологічна лінія призначена для отримання синтез-газу з біомаси. На третій технологічній лінії відбувається змішування потоків синтез-газу, та, власне, виробництво метанолу.

Для виробництва синтез-газу на технологічній лінії 1 використовується процес автотермічного риформінгу (ATR), завдяки якому можна отримати синтез-газ, який добре підходить для виробництва як паливного, так і метанолу високої чистоти [9]. Особливістю процесу є те, що необхідне тепло генерується безпосередньо всередині риформера шляхом екзотермічної реакції горіння природного газу у кисні (5.1), яка відбувається при високій температурі: 1100 - 1450 °C (рис. 5.6). Після цього у присутності каталізатора відбуваються

реакції парового риформінгу (5.2) та конверсії зсуву (5.3). На виході з реактора температура утвореного синтез-газу коливається в межах 950 - 1100°C.



Синтез-газ, отриманий за описаним вище процесом, має високий вміст монооксиду вуглецю, що забезпечує йому високу реакційну здатність. За цього стехіометричний модуль синтез-газу M , що визначається за рівнянням 5.4 знаходиться в межах 1,7 - 1,8, що свідчить про наявність дефіциту водню в його складі.

$$M = (\text{H}_2 - \text{CO}_2) / (\text{CO} + \text{CO}_2) \quad (5.4)$$

Для виробництва метанолу стехіометричний модуль необхідно довести до значення, що є рівним - 2.

Для умов нової технології корегування стехіометричного модуля здійснюється шляхом змішування синтез-газу отриманого внаслідок риформінгу природного газу та багатого воднем синтез-газу отриманого з біомаси на технологічній лінії 2.

В даній технологічній схемі отриману теплоту в процесі автотермічного риформінгу частково або повністю ми використовуємо для отримання синтез-газу з біомаси на технологічній лінії 2. Автори [9] повідомляють, що шляхом використання вловленої теплоти при проведенні процесу ATR можна збільшити продуктивність підприємства на 25-30% та зменшити споживання кисню на одиницю виробленого синтез-газу на 20% .

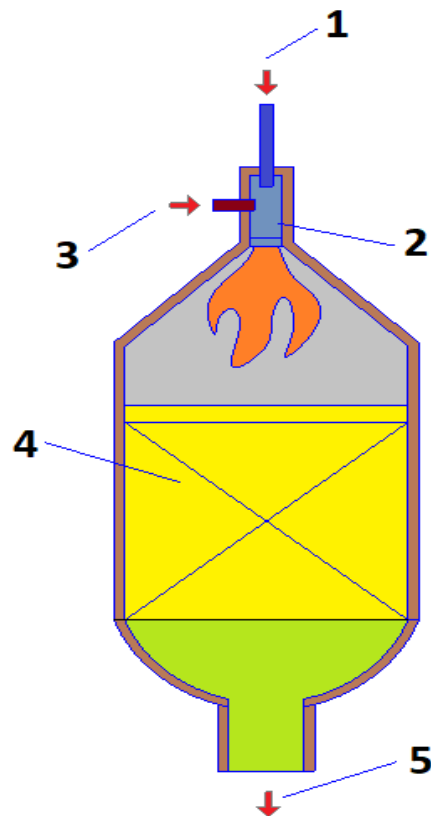


Рисунок 5.6 - Автотермічний реформер: 1–Кисень; 2 – паливник; 3 – природний газ; 4 - шар каталізатора; 5 - синтез газ [9].

Отримання синтез-газу з біомаси передбачається за допомогою процесів торефікації та збагачення піролізного газу.

Після завершення процесу торефікації відбувається збагачення піролізного газу за описаною в попередніх главах методикою.

Особливістю процесу отримання синтез-газу з біомаси на технологічній лінії 2 є те, що він оптимізований шляхом зменшення використання теплоти для торефікації на 8 %, а необхідна для його проведення енергія покривається за рахунок залишкового тепла, отриманого при конверсії природного газу.

Отриманий синтез-газ після очищення подається у буферний резервуар, включений до технологічної лінії 3, де змішується з синтез-газом, отриманим з природного газу. При досягненні сумішшю значення стехіометричного модуля синтез-газу M рівного 2, її відправляють для утворення метанолу.

Синтез метанолу сирцю проводять при тиску 5,0 МПа і температурі 200 - 270 °С за допомогою традиційної технології на основі каталітичного процесу. Далі відбувається дистиляція сирого метанолу та видалення води, що утворюється під час синтезу, та всіх інших побічних продуктів.

Варто відзначити, що економічна складова в плануванні виробництва є визначальною. Встановлення орієнтиру в цьому випадку може бути дійсним лише протягом певного періоду часу, але є корисним для прийняття рішень.

Виробництво метанолу з природного газу у більшості випадків можна вважати найдешевшим рішенням. Разом з тим, вартість викопних палив може змінюватися в залежності від деяких чинників, таких як геополітика. Також на сьогодні одним із важливих чинників, який впливає на ціни на природний газ, а також на можливість його поставок стає проведення бойових дій в районі розміщення газопроводів.

В роботі [9] наведено дані вартості метанолу, виробленого з природного газу та біомаси на окремих підприємствах. В такому випадку вартість метанолу, виробленого з природного газу, є вищою і складає 250 доларів за тону, а вартість метанолу, виробленого з біомаси – меншою та становить – 220 доларів за тону. Вартість метанолу, виробленого з біомаси, зменшилась шляхом кооперації його виробництва з чинним підприємством - целюлозно-паперовим заводом. У випадку кооперації підприємств, а саме можливості реалізувати отримане надлишкове тепло - ціна на метанол може зменшитись за різних умов виробництва від 10% до 35% .

Таким чином, перевагою розробленої нами технології може бути – раціональне використання теплової енергії, що зменшує питомі витрати на виробництво метанолу. За цього собівартість готового продукту за певних умов може бути меншою за собівартість метанолу, отриманого кожним методом окремо.

На даний час типовий метанольний завод світового масштабу, що використовує природний газ як сировину, має виробничу потужність близько 3000-5000 МТРО т/добу або 1-1,7 млн т/рік. Вважається, що ще більші заводи,

потужністю 10 000 МТРД та вище сприятимуть подальшому покращенню економічних показників виробництва метанолу в наслідок масштабу.

Разом з тим, для деяких виробничих умов, наприклад ефективного використання попутного газу, розглядається можливість налагоджування виробництва метанолу за допомогою блокових модульних установок потужністю від 3 до 30 т/добу.

За даними Світового банку лише у 2019 році у світі було спалено близько 150 млрд кубометрів попутного нафтового газу. Незважаючи на підвищення обізнаності про проблему та низку ініціатив, спрямованих на зменшення спалювання газу на факелах, обсяги спалюваного газу у світі щороку зростають.

Цінний енергетичний ресурс витрачається надаремно. Якби цей обсяг газу був використаний для виробництва електроенергії, він міг би забезпечити близько 750 млрд кВт-год електроенергії, тобто більше, ніж поточне річне споживання електроенергії на африканському континенті.

Попутний нафтовий газ може використовуватися як сировина для виробництва метанолу.

Для ліквідації факелів при виробництві метанолу з попутного нафтового газу можна використовувати установки малої потужності. При спалюванні на факелі від 100 до 1000 м³/год газу виробництво метанолу становитиме від 1 до 10 тис. т/рік відповідно, а викиди вуглекислого газу скоротяться від 3 до 30 тис. т/рік. Виробництво метанолу для таких умов можна налагодити за допомогою установок потужністю від 3 до 30 т/добу безпосередньо на родовищах.

Технологічні лінії можуть виготовлятися у модульному блоковому варіанті, у відповідності до можливостей транспортування, в тому числі за допомогою автомобільного транспорту.

Розроблена нами технологія може використовуватись для різних величин продуктивності і залежатиме від близькості до джерел сировини та відповідного комплектування обладнанням.

Таким чином, аналіз показує, що внаслідок впровадження розробленої технології потужність підприємства для виробництва метанолу можна

збільшити приблизно на 30%. За цього споживання кисню на одиницю виробленого синтез-газу може скоротись на 20% [9]. Додатково в запропонованій технологічній лінії можна застосовувати електроліз води з використанням відновлювальних джерел енергії, що підвищить ефективність виробництва метанолу загалом, збільшить у ньому частку відновлюваних продуктів і покращить екологічну ситуацію внаслідок утилізації відходів біомаси та скорочення викидів парникових газів.

5.4 Використання “зеленого водню” та метанолу.

Метанол на даний час пройшов випробовування як альтернативне паливо для зменшення залежності від бензину та дизельного палива наземного і морського транспорту. Метанол також може використовуватись для паливних елементів: він збільшує запас ходу та покращує характеристики електромобілів.

Вміст вуглецю в ньому низький і не містить азоту, а вміст кисню майже вдвічі вищий, ніж у бензині, що робить його визнаним екологічно чистим паливом. Крім того, використання метанолу зменшує викиди забруднювальних речовин у вихлопних газах та покращує паливну ефективність двигунів.

Суттєвою проблемою в нафтогазовій галузі, яка вирішується за допомогою застосування метанолу, є запобігання утворення та руйнування вже наявних утворення кристалогідратів. Тому нафтогазова промисловість України а, також як їх колеги у всьому світі змушені вирішувати проблеми забезпечення родовищ метанолом. На даний час виробництво метанолу в Україні відсутнє, тому розроблення та впровадження ефективної технології виробництва метанолу на базі сталих принципів має ключове значення як для розвитку нафтогазового комплексу, так і для всього народногосподарського комплексу України.

При використанні чистого водню, коефіцієнт еквівалентності двигуна ІС може бути зменшеним до низьких значень, де викиди вихлопних газів

зменшуються на декілька порядків. Значною перевагою водневого двигуна є те, що він не утворює шкідливих викидів - вуглекислого газу, монооксиду вуглецю, вуглеводнів, свинцю або S-забруднювачів. Використовуючи “зелений” водень, вирішуються проблеми заміни викопних палив.

Можливість використання H_2 в якості автомобільного палива привернула увагу через зростаючу важливість скорочення викидів вихлопних газів [20]. Коли двигун ІС використовує чистий H_2 , коефіцієнт еквівалентності може бути розширений до дуже низьких значень, де викиди вихлопних газів зменшуються на кілька порядків. Ще однією перевагою водневого двигуна є те, що він не генерує вуглекислий газ, монооксид вуглецю, вуглеводні, свинець або S-забруднювачі. Також, використовуючи газоподібний водень, долаються проблеми з паливом.

Україна, яка стало рухається в напрямі інтеграції в Європейський Союз, збільшує зусилля для використання для декарбонізації промисловості та розроблення і використання сталих технологій. Одним з ключових інструментів у процесі декарбонізації є використання водню.

Крім того, оскільки вважаючись найчистішим доступним паливом, він також є сировиною, яка використовується в багатьох промислових процесах, наприклад, переробленні водяного газу та нафти, а також синтезі аміаку.

Розроблений новий спосіб виробництва «зеленого» водню відкриває великі перспективи його використання. Водень має потенціал стати основним джерелом енергії для економіки України. Він може бути використаний у багатьох сферах, включаючи транспорт, промисловість та енергетику. Використання водню допоможе зменшити залежність від імпортованої нафти та газу, що позитивно вплине на економіку країни.

Ще одне ключове завдання, що вирішено в даній роботі – це можливість транспортування водню по трубопроводах.

Висновки до розділу 5

1. На основі процесу торефікації та збагачення піролізного газу розроблено новий спосіб виробництва “зеленого” водню. Використання “зеленого водню” допоможе зменшити залежність від імпортованої нафти та газу, що позитивно вплине на економіку країни. “Зелений водень” має потенціал стати основним джерелом енергії для економіки України. Він може бути використаний у багатьох сферах, включаючи транспорт, промисловість та енергетику. Використання “зеленого водню” допоможе зменшити залежність від імпортованої нафти та газу, що позитивно вплине на економіку країни.
2. Запропоновано рекомендації створення ефективної інфраструктури для зберігання та транспортування водню. Встановлено що поліетиленові труби марки PE100-RC є надійним складником для спорудження водневих газопроводів. Перспективним матеріалом для виготовлення труб для транспортування водню може бути також поліетилен, армований графеном, або вуглецевими нанотрубками.
3. Розроблено нову технологію виробництва метанолу, яка передбачає комбіновану переробку природного газу та біомаси. Перевагою нової розробленої технології є те, що отримана теплота, в процесі автотермічного риформінгу при перетворенні природного газу ефективно використовується для виробництва синтез-газу з біомаси.
4. Впровадження розробленої технології дозволить стабілізувати постачання сировини за рахунок двох незалежних джерел, збільшити потужність підприємства для виробництва метанолу на 30%, за рахунок відновлювального – зеленого метанолу, зменшити питомі витрати на одиницю продукції та зменшити собівартість готової продукції.

ВИСНОВКИ

Дисертація є закінченою науково-дослідною роботою, в якій на основі аналітичних та експериментальних досліджень, а також промислових випробувань вдосконалено технологію торефікації та обладнання для підвищення теплотворної здатності піролізного газу. Отриманно такі основні висновки.

1. Розроблено математичну модель торефікації. Для реалізації завдання розробляли план проведення експериментів на основі дворівневої структури. Отримано аналітичні залежності ефективності перетворення біомаси в процесі торефікації для досліджуваних видів.
2. Проведено оптимізацію технологічних параметрів процесу торефікації. В основу оптимізації було поставлено показник ефективності торефікації, який показує втрату маси вихідної сировини під час процесу та відповідає сумі отриманих, рідких та газоподібних продуктів. Оптимальність методу заключалася в тому, що по вибраній альтернативній цілі – показнику ефективності визначалися технологічні параметри: температура та час торефікації. Встановлено, що температура торефікації має більший вплив на ефективність процесу ніж час торефікації.
3. Під час проведення досліджень в межах температур $250^{\circ}\text{C} \dots 300^{\circ}\text{C}$ було встановлено екзотермічний тепловий ефект, що проявляється додатковим збільшенням температури біомаси на 3 – 8 %, а саме сосни на 3 %, бука на 4%, соломи на 6 % і верби на 8%. Врахування показників при встановленні технологічних параметрів процесу торефікації призводить до значної економії теплової енергії.
4. Важливим результатом досліджень є вдосконалення технології торефікації. У якості середовища для проведення процесу використано піролізний газ. Використання піролізного газу підвищує ефективність торефікації та не потребує очищення, отриманих летких речовин від інертних газів після завершення процесу. Проведення процесу за таких умов та за допомогою

оптимізації технологічних параметрів процесу дозволяє збільшити нищу теплотворну здатність досліджуваних зразків: для сосни від значення 19,2 МДж/кг у сирому матеріалі до величини 22,7 МДж/кг у торефікованому при температурі 300⁰С, для бука від 18,1 МДж/кг до 24,2 МДж/кг, для верби від 17,9 МДж/кг до 24,6 МДж/кг і для соломи від 16,8 МДж/кг до 23,0 МДж/кг. Перевагою вдосконаленої технології є те, що торефікація може відбуватись за рахунок теплоти, отриманої за рахунок проходження процесу збагачення піролізного газу, або метанолу.

5. Для реалізації вдосконаленої технології розроблено новий комплект обладнання. В комплект обладнання входять установи, що підтримують рівномірність теплообміну по всьому об'ємі біомаси, створюють умови для оптимізації технологічних параметрів процесу торефікації та можуть виготовлятися, як для стаціонарного використання так і у вигляді мобільних комплексів.
6. Розроблено нову технологію збагачення піролізного газу. Особливістю технології є те, що процес збагачення проводиться у присутності каталізаторів-сорбентів. За цього надлишкова теплота, що отримується під час процесу газифікації повністю, або частково використовується для проведення процесу торефікації біомаси. За допомогою розробленої нової технології, піролізний газ з нижчою теплотворною здатністю близько 5 МДж/кг збагачений до синтез-газу з нижчою теплотворною здатністю близько 64 МДж/кг, та вмістом водню більше 50%. Встановлено, можливість заміщення моторних палив, отриманим синтез-газом на рівні 65% для дизельних двигунів та повного переведення бензинових двигунів на даний вид палива.
7. Розроблено новий спосіб виробництва “зеленого водню”. Новий спосіб базується на використанні каталізаторів-сорбентів і вигідно вирізняється від чинного тим, що синтез-газ виходить із реактора вже збагаченим воднем. Таким чином, покращення складу синтез-газу досягається лише двома технологічними операціями: видаленням гудронів за допомогою

спеціального скрубера та відокремлення водню за допомогою нового методу абсорбції при змінному тиску. Використання методу дозволяє отримувати водень з чистотою майже 99,9 %. Новий спосіб виробництва “зеленого водню” відкриває великі перспективи його використання. “Зелений водень” має потенціал стати основним джерелом енергії для економіки України. Він може бути використаний у багатьох сферах, включаючи транспорт, промисловість та енергетику. Використання “зеленого водню” допоможе зменшити залежність від імпортованої нафти та газу, що позитивно вплине на економіку країни.

8. На основі проведених досліджень розроблено нову технологію виробництва метанолу, яка передбачає комбіновану переробку природного газу та біомаси. Перевагою нової технології є те, що отримана теплота, в процесі автотермічного риформінгу при перетворенні природного газу ефективно використовується для виробництва синтез-газу з біомаси. Запропоновані технологічні рішення дозволяють зменшити питомі витрати на виробництво продукції та при відповідних умовах отримувати метанол меншої вартості ніж отриманий кожним із способів окремо. Впровадження розробленої технології дозволить стабілізувати постачання сировини за рахунок двох незалежних джерел, збільшити потужність підприємства для виробництва метанолу на 30% за рахунок відновлювального «зеленого» метанолу, зменшити питомі витрати на одиницю продукції та зменшити собівартість готової продукції. На даний час виробництво метанолу в Україні відсутнє, тому розроблення та впровадження ефективної технології виробництва метанолу на базі сталих принципів має ключове значення як для розвитку нафтогазового комплексу, так і для всього народногосподарського комплексу України.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Panchuk M., Kryshchyna S., Sladkovski A., Panchuk A. Environmental Aspects of the Production and Use of Biofuels in Transport. *Ecology in Transport: Problem and solution, Lecture Notes on Networks and Systems* 124. Springer Nature Switzerland AG 2020. P. 115-168.
2. Panchuk M., Kryshchyna S., Shlapak L., Kryshchyna L., Panchuk A., Yarovyi V., Sladkovskiy A. Main Trends of Biofuels Production in Ukraine. *Transport Problems*. 2017. Vol. 12 (4). P. 95-103.
3. Panchuk A., Panchuk M., Sladkowski A., Kryshchyna S., Humeniuk T. Prospects of using synthesis gas as fuel for internal combustion engines. *XVI International scientific conference. Transport problems*. Katowice 19 - 21 June 2024. P. 87-95.
4. Boichenko S., Yakovlieva A., Zubenko S., Kononov S., Shkilniuk I., Artyukhov A., Wit B., Czarnocki K., Wołowicz T. Properties of Components of Renewable Motor Fuel Based on Plant Oils and Assessment of Their Compatibility with Traditional Fuels. *Energies*. 2024. 17(24). P. 6390.
5. Melnyk V., Romanyshyn L., Mosora Y., Kotwica K. Technology of Obtaining Mixed Alternative Fuel Based on Organic Substances for Mining Technological Transport Engines. *Management Systems in Production Engineering*, 2023. № 1, P. P. 71-77.
6. Bembenek M., Melnyk V., Karwat B., Rokita T., Hnyp M., Mosora Y., Warguła Ł. Study of the Technical and Operational Parameters of Injectors Using Biogas Fuel. *Energies*. 2024. 17(21). P. 5445.
7. Мельник В. М., Козак Ф. В., Гнип М. М., Лісафін, Д. В. (2021). Ефективність використання водню у сумішах із стисненим природним газом на автомобільних двигунах. *Нафтогазова енергетика*. 2021. №2(36). С.106 – 119

8. Panchuk A., Panchuk M., Kryshchyna S. New Technology for Synthesis Gas Production from Energy Willow as a Sustainable Solution for the Sustainable Development of Ukrainian Energy Industry. *International Conference on Decision Aid Sciences and Applications (DASA)*, 2022. Sakheer, Bahrain, 2022. P. 183-189.
9. Panchuk A., Panchuk M., Śladkowski A., Kryshchyna S., Kryshchyna L. Methanol potential as an environmentally friendly fuel for ships. *Naše More*. 2024. Vol. 71(2). P. 75-82
10. Caligiuri C., Žvar Baškovič U., Renzi M., Seljak T., Oprešnik S.R., Baratieri M., Katrašnik T. Complementing Syngas with Natural Gas in Spark Ignition Engines for Power Production: Effects on Emissions and Combustion. *Energies*. 2021; 14(12)P.3688.
11. Paykani A., Garcia A., Shahbakhti M., Rahnama, P., Reitz, R. Reactivity controlled compression ignition engine: Pathways towards commercial viability. *Applied Energy*. 282A. 2021. Article 116174
12. Wei L., Li X., Yang W., Dai Y., Wang C-H. Optimization of operation strategies of a syngas-fueled engine in a distributed gasifier-generator system driven by horticulture waste. *Energy Conversion and Management*. 2020. 208. Article 112580
13. Wagemakers A. M. L. M., Leermakers, C. A. J. (2012). Review on the effects of dual-fuel operation, using diesel and gaseous fuels, on emissions and performance. *SAE International Journal of Engines*. 2012. 2012010869(2012-01-0869), 1-18.
14. Wei L., Geng P. A review on natural gas/diesel dual fuel combustion, emissions and performance. *Fuel Processing Technology*. 2016. 142. P. 264-278.
15. Yang S., Li B., Zheng J., Kankala R.K. Biomass-to-Methanol by dual-stage entrained flow gasification: Design and techno-economic analysis based on system modeling. *J. Clean. Prod.* 2018. 205. P. 364–374.
16. Li C., Negnevitsky M., Wang X. Review of methanol vehicle policies in China: Current status and future implications. *Energy Procedia* 2019, 160, 324–331

17. Panchuk M., Kryshchtopa S., Panchuk A., Kryshchtopa L., Dolishnii B., Mandryk I., Sladkowski A. Perspectives for Developing and Using the Torrefaction Technology in Ukraine *International Journal of Energy for a Clean Environment*. 2019. Vol 20. P. 113–134.
18. Zhang X., Liang Y., Yu E., Rao R., Xie, J. Review of electric vehicle policies in China: Content summary and effect analysis. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. 70. P. 698–714
19. Zhang L., Qin Q. China's new energy vehicle policies: Evolution, comparison and recommendation. *Transp. Res. Part A Policy Prac.*. 2018. 110. P. 57–72.
20. Kryshchtopa S., Górski K., Longwic R., Smigins R., Kryshchtopa L., Increasing parameters of diesel engines by their transformation for methanol conversion products. *Energies* 2021. 14. P. 1710.
21. Wang C., Chen W., Wang W., Wu Y., Chi R., Tang Z. Experimental Study on Methanol Recovery through Flashing Vaporation in Continuous Production of Biodiesel via Supercritical Methanol. *Energy Convers. Manag.* 2011. 52. P. 1454–1458.
22. Boichenko S, Chen, L. (2024). Comparative analysis of hydrogen production, accumulation, distribution, and storage systems. *System Research in Energy*. 2024. 3 (79). P. 13-20
23. Ribun V., Boichenko S., Kale U. Advances in gas-to-liquid technology for environmentally friendly fuel synthesis: *Analytical review of world achievements*. *Energy Reports*. 2023. 9. P. 5500-5508
24. Kryshchtopa S., Smigins R., Kryshchtopa L. A Study of Heat Recovery and Hydrogen Generation Systems for Methanol Engines. *Energies*. 2024. 17(21). P. 5266.
25. Yakovlieva A.; Boichenko S. Energy Efficient Renewable Feedstock for Alternative Motor Fuels Production: Solutions for Ukraine. In *Systems, Decision and Control in Energy I*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2020; Volume 298, P. 247–259.

26. Kryshchtopa S., Kryshchtopa L., Panchuk M., Korohodskyy V., Prunko I., Mykytii I. Improvement of Diesel Engine Parameters by Using of Alcohol Conversion. *In: Boichenko, S., Yakovlieva, A., Zaporozhets, O., Karakoc, T.H., Shkilniuk, I. (eds) Chemmological Aspects of Sustainable Development of Transport. Sustainable Aviation. 2022. Springer, Cham*
27. Панчук А., Панчук М., Дейнега Р. Перспективи впровадження технологій піролізу біомаси для збільшення виробництва біопалив. *Нафтогазова енергетика. 2024. № 2. С. 137-144.*
28. Esonye C., Esonye C.O., Agha E.O., Ume C.S., Njemanze C.V., Eyisi C.E., Adepoju T. F. The 2022 Russia invasion on Ukraine: The biofuel energy security challenge on Ukraine and some related countries. *Heliyon. 2023. Oct 30;9(11):e21483.*
29. Panchuk M., Kryshchtopa S., Panchuk A. Innovative Technologies for the Creation of a New Sustainable, Environmentally Neutral Energy Production in Ukraine. *International Conference on Decision Aid Sciences and Application (DASA), Sakheer, Bahrain, 2020. P. 732-737.*
30. Sher F., Yaqoob A., Saeed F., Zhang S., Jahan Z., Klemes J.J. Torrefied biomass fuels as a renewable alternative to coal in co-firing for power generation. *Energy. 2020. 209.118444*
31. Kryshchtopa, S., Panchuk, M., Kozak, F., Dolishnii, B., Mykytii, I., Hnyp, M., Skalatska, O. Fuel ekonomi raising of alternative fuel converted diesel engines. *Easten-european journal of enterprprise technologies. 2018. Vol. 4. No.8 (94). P. 6-13.*
32. Konstantinavičienė J., Vitunskienė V. Definition and Classification of Potential of Forest Wood Biomass in Terms of Sustainable Development: A Review. *Sustainability. 2023. 15(12). P.9311.*
33. European Parliament. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing. *Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC. 2009.*

34. Basu P. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction – Practical Design and Theory. *Academic Press; San Diego, USA: Biomass characteristics*. 2018. P. 49–91.
35. Panchuk M., Panchuk A., Mandryk I. Problems of CO₂ Emissions in Ukraine and Ways to Overcome Them. *Third International Sustainability and Resilience Conference: Climate Change*. Sakheer, Bahrain 2021. P. 186-193.
36. Krewald V., Retegan M., Pantazis D.A. Principles of natural photosynthesis. In: *Tüysüz H., Chan C., editors. Solar Energy for Fuels*. Vol. 371. Springer; Cham: 2015. P. 23–48.
37. Dhital H.C., Bajaracharya, T.R. A research on torrefaction and briquetting of biomass in Nepal. In *Proceedings of the IOE Graduate Conference, Tribhuvan University, Kirtipur, Nepal, 29 November 2013*. Vol. 1, P. 103–10
38. Purohit P., Kumar A., Kandpa T.C. Solar drying vs. open sun drying: a framework for financial evaluation *Sol. Energy*. 2006. 80., P. 1568-1579
39. Mulindwa P., Egesa D., Osinde A.B, Nyanzi E. (2021) Production of Fuel Briquettes from Bamboo and Agricultural Residue as an Alternative to Charcoal. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, 2021.11. P. 105-117
40. Global bioenergy statistics 2021. *World Bioenergy Association*. <https://www.worldbioenergy.org/uploads/211214%20WBA%20GBS%202021.pdf>
41. Milne T.A., Evans R.J. Biomass gasifier “tars”: their nature, formation and conversion, *NREL/TP-570-25357*. 1998.
42. Mignogna D., Szabó M., Ceci P., Avino P. Biomass Energy and Biofuels: Perspective, Potentials, and Challenges in the Energy Transition. *Sustainability*. 2024. 16(16).P.7036
43. Jiang C., Jin X., Xu T., Xiao B., Hu Z., Wang X. Biomass Chemical Looping Gasification for Syngas Production Using Modified Hematite as Oxygen Carriers. *J. Environ. Sci.* 2023. 125. P. 171–184

44. Igwebuike C.M., Awad S., Andrès Y. Renewable Energy Potential: Second-Generation Biomass as Feedstock for Bioethanol Production. *Molecules*. 2024, 29, P.1619.
45. Fushimi, C. Valorization of Biomass Power Generation System: Noble Use of Combustion and Integration with Energy Storage. *Energy Fuels* 2021. 35. P. 3715–3730
46. Sharma S., Basu S., Shetti N.P., Aminabhavi T.M. Waste-to-Energy Nexus for Circular Economy and Environmental Protection: Recent Trends in Hydrogen Energy. *Sci. Total Environ.* 2020. 713. P. 136633.
47. Khan S.R., Zeeshan M. Catalytic Potential of Low-Cost Natural Zeolite and Influence of Various Pretreatments of Biomass on Pyro-Oil up-Gradation during Co-Pyrolysis with Scrap Rubber Tires. *Energy* 2022. 238. P. 121820.
48. Neto F. S., Fernandes de Melo Neta M. M., Sales M. B., Silva de Oliveira F. A., de Castro Bizerra V., Sanders Lopes A. A., de Sousa Rios M. A., Santos, J. C. S. d. (2023). Research Progress and Trends on Utilization of Lignocellulosic Residues as Supports for Enzyme Immobilization via Advanced Bibliometric Analysis. *Polymers*, 2023. 15(9). P.2057.
49. Rodríguez-Restrepo Y.A., Orrego C.E. Immobilization of Enzymes and Cells on Lignocellulosic Materials. *Environ. Chem. Lett.* 2020. 18. P. 787–806.
50. Obi OF (2015) Evaluation of the effect of palm oil mill sludge on the properties of sawdust briquette. *Renew Sustain Ener Rev.* 2015. 52. P.1749–1758.
51. Dornburg V., Faaij A., Verweij P., Langeveld H., van de Ven G., Wester F., H., van Keulen H., van Diepen K., Meeusen M., M., Banse M., Ros D., van Vuuren G.J. van den Born, M. van Oorschot, F. Smout, J. van Vliet, H. Aiking, M., Londo Mozaffarian H., Smekens K. Assessment of global biomass potentials and their links to food, water, biodiversity, energy demand and economy. *Technical Report WAB500102012, Netherlands Research Programme on Scientific.* 2008.

52. Joshi Y., De Vries H., Woudstra T., De Jong W. Torrefaction: Unit operation modelling and process simulation. *Appl. Therm. Eng.* 2015, 74, P. 83–88.
53. Adeleke A, Odusote J, Ikubanni P, Lasode O, Malathi M, Pasawan D (2021) Physical and mechanical characteristics of composite briquette from coal and pretreated wood fines. *Int J Coal Sci Technol.* 2021.8(5) P.1088–1098.
54. Chen W., Peng J., Bi X.T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015. 44.P. 847–866
55. Ivanovski M., Petrovič A., Goričanec D., Urbanč D., Simonič, M. Exploring the Properties of the Torrefaction Process and Its Prospective in Treating Lignocellulosic Material. *Energies*, 2023.16(18). P. 6521.
56. Gan Y.Y., Ong H.C., Ling T.C., Chen W.-H., Chong C.T. Torrefaction of de-oiled Jatropha seed kernel biomass for solid fuel production. *Energy* 2019. 170. P. 367–374.
57. Prabir B. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory. In *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2013; P. 1–530
58. Simonic M., Goricanec D., Urbancl D. Impact of torrefaction on biomass properties depending on temperature and operation time. *Sci. Total Environ.* 2020. 740.P. 140086
59. Iroba K.L., Baik O.-D., Tabil L.G. Torrefaction of biomass from municipal solid waste fractions I: Temperature profiles, moisture content, energy consumption, mass yield, and thermochemical properties. *Biomass Bioenergy* 2017. 105. P. 320–330.
60. Chen W.-H., Lin B.-J., Lin Y.-Y., Chu Y.-S., Ubando A.T., Show P.L., Ong H.C., Chang J.-S., Ho S.-H., Culaba A.B., Pétrissans A., Pétrissans M. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2021. 82. P.100887
61. Sharma H.B., Sarmah A.K., Dubey B. Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: A discussion on process mechanism,

- the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. 123.P. 109761
- 62.Mamvura T.A., Danha G. Biomass torrefaction as an emerging technology to aid in energy production. *Heliyon* 2020. 6. P. e03531
- 63.Ribeiro J. M. C., Godina R., Matias J. C. d. O., Nunes, L. J. R. (2018). Future Perspectives of Biomass Torrefaction: Review of the Current State-Of-The-Art and Research Development. *Sustainability*, 2018. 10(7)P. 2323.
- 64.Bergman P.C.A., 2005. Combined torrefaction and pelletisationthe TOP process. *Report ECN-C-05-073, The Netherlands. URL <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2005/c05073.pdf>*
- 65.González-Arias J., Gómez X., González-Castaño M., Sánchez M.E., Rosas J.G., Cara-Jiménez J. Insights into the product quality and energy requirements for solid biofuel production: A comparison of hydrothermal carbonization, pyrolysis and torrefaction of olive tree pruning. *Energy* 2022.P. 238. P. 122022
- 66.Bridgeman T.G., Jones J.M., Shield I., Williams P.T. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. *Fuel*.2008. Vol. 87(6) P. 844-856.
- 67.Sadaka, S., Negi S. (2009) Improvement of Biomass Physical and Thermochemical Characteristics via Torrefaction Process. *Journal of Environmental and Sustainable Energy*. 2009. 28. P. 427-434.
- 68.Rago Y. P., Collard F. X., Görgens J. F., Surroop D., Mohee R. Torrefaction of biomass and plastic from municipal solid waste streams and their blends: Evaluation of interactive effects. *Fuel*, 2020. Vol. 277, Article 118089.
- 69.Pentananunt R., Rahman A.N.M. Mizanur, Bhattacharya, S.C. Upgrading of biomass by means of torrefaction. *Energy, Elsevier* 1990. vol. 15(12), P. 1175-1179
- 70.Arias B., Pevida C., Feroso J., Plaza M.G., Rubiera F., Pis J.J. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Processing Technology*. 2008.89(2). P. 169-175.

71. Tumuluru J.S., Ghiasi B., Soelberg N.R., Sokhansanj S. Biomass Torrefaction Process, Product Properties, Reactor Types, and Moving Bed Reactor Design Concepts. *Front. Energy Res.* 2021.P. 9. P. 728140.
72. Dorde M. Investigation of Torrefaction Process Parameters and Characterisation of Torrefied Biomass. Ph.D. Thesis, Iowa State University, Ames, IA, USA, 2012.
73. Cahyani N., Yunianti A.D., Suhasman, Pangestu, K.T.P., Pari, G. Characteristics of bio pellets from spent coffee grounds and pinewood charcoal based on composition and grinding method. *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 2023. 51(1). P.23-37.
74. Prins M. J., Ptasinski K. J., Janssen, F. J. J. G. More Efficient Biomass Gasification via Torrefaction. *Energy* 2006. 31 (15). P. 3458–3470.
75. Conag AT, Villahermosa JER, Cabatingan LK, Go AW (2018) Energy densification of sugarcane leaves through torrefaction under minimized oxidative atmosphere. *Ener Sustain Develop.* 2018. 42. P.160–169.
76. Balogun AO, Lasode OA, Donald AG. Devolatilisation kinetics and pyrolytic analyses of *Tectona grandis* (teak). *Bioresour Techn.* 2014. P.156:57–62.
77. Chen Z., Wang M., Jiang E., Wang D., Zhang K., Ren Y., Jiang Y. Pyrolysis of Torrefied Biomass. *Trends Biotechnol.* 2018. 36. P. 1287–1298.
78. Devaraja U.M.A., Dissanayake C.L.W., Gunarathne D.S., Chen W.H. Oxidative torrefaction and torrefaction-based biorefining of biomass: a critical review. *Biofuel Research Journal* 35 2022. P.1672-1696.
79. Abdulyekeen K.A., Umar A.A., Patah M.F.A., Daud W.M.A.W. Torrefaction of biomass: production of enhanced solid biofuel from municipal solid waste and other types of biomass. *Renew. Sust. Energy Rev.* 2021. 150. P. 111436.
80. Sun Y. J., Jiang J.C., Zhao S.H., Hu Y. M., Zheng Z.F. Review of Torrefaction Reactor Technology. *Advanced Materials Research.* 2012. Vols. 347-353, P. 1149-1155.

81. Manatura K, Chalermssinsuwan B, Kaewtrakulchai N, Kwon EE, Chen WH. Machine learning and statistical analysis for biomass torrefaction: A review. *Bioresour Technol.* 2023 Feb;369. P.128504.
82. Chen C., Venkitasamy C., Zhang W.P., Khir R., Upadhyaya S., Pan Z.L. Effective moisture diffusivity and drying simulation of walnuts under hot air. *Int. J. Heat. Mass. Tran.* 2020.150. P.119283.
83. Shafizadeh F., Chin P. Thermal deterioration of wood. Wood technology: chemical aspects. *In: ACS Symp. Ser.*, 1977. Vol. 43. 57e81.
84. Okolie Jude A., Nanda Sonil, Dalai Ajay K., Berruti Franco, Kozinski Janusz A., A review on subcritical and supercritical water gasification of biogenic, polymeric and petroleum wastes to hydrogen-rich synthesis gas. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier*, 2020. vol. 119(C).
85. Ratte J., Fardet E., Mateos D., Héry J.-S. Mathematical modelling of a continuous biomass torrefaction reactor: TORSPYD™ column. *Biomass Bioenergy*.2011. 35, P. 3481–3495
86. Chai M., Xie L., Yu X., Zhang X., Yang Y., Rahman M. M., Blanco Sanchez P. H., Liu R., Bridgwater, T., Cai, J. Poplar Wood Torrefaction: Kinetics, Thermochemistry and Implications. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2021. 143, Article 110962
87. Ascher, Simon (2024) *Environmental and techno-economic analysis of biomass and waste gasification facilitated by machine learning*. PhD thesis, University of Glasgow.
88. Chen W-H., Wu Z-Y., Chang J-S. Isothermal and non-isothermal torrefaction characteristics and kinetics of microalga *Scenedesmus obliquus* CNW-N. *Bioresour Technol.* 2014;155:245–51.
89. Huimin Y. Clift R., Bi X. "Process simulation, techno-economic evaluation and market analysis of supply chains for torrefied wood pellets from British Columbia: Impacts of plant configuration and distance to market," *Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier*, 2020. vol. 127(C).

90. Patra T. K., Sheth, P. N. (2015), "Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-the-art review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015. Vol. 50, No. 2, P. 583–593.
91. Bach Q., W. Chen. 2017. Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via Thermogravimetric Analysis (TGA): A state-of-the-art review. *Bioresour. Technol.* 2017.246(open in a new window).P.88–100.
92. Chen W. H., Lin Y. X., Chiou Y. B., Lin Y. L., Wang X. D. (2020). A computational fluid dynamics (CFD) approach of thermoelectric generator (TEG) for power generation. *Applied Thermal Engineering*, 2020. 173. Article 115203.
93. Chein R., Chen W.H. WITHDRAWN: Thermodynamic analysis of integrated adiabatic chemical looping combustion and supercritical CO₂ cycle. *Energy Conversion and Management*, 2020. 113643.
94. Кулакова С.Ю. Ефективний розвиток нафтогазового комплексу як важлива умова соціально-економічного розвитку держави. Ефективна економіка. 2017. № 11. URL : <http://www.economy.nayka.com.ua/?op=1&z=5947> (дата звернення: 14.02.2019).
95. Качмар Ю.Д, Світлицький В.М, Синюк Б.Б, Яремійчук Р.С. Інтенсифікація припливу вуглеводнів у свердловину. *Львів: вид. Центр Європи*, 2004. – 351с.
96. Владика В.М., Нестеренко М.Ю., Балацький Р.С., Неспляк Ю.М., Чебан О.В. Методичні питання інтенсифікації припливів вуглеводнів на прикладі сарматських відкладів Передкарпатського прогину. *Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна № 1033. Серія "Геологія–Географія–Екологія"*. 2014.– Вип. 37. С. 9–14
97. Возний В. Р. Дудра О. В. Аналіз методів інтенсифікації припливу вуглеводнів на родовищах НГВУ "Бориславнафтогаз" і оцінка коефіцієнта нафтогазовилучення. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2013. № 1. С. 215-225.

98. Satenov K.G., Tkenbayev S.M., Tashenov Z.A., Akhmetov Z.E., Kadyrov S.R. Processes of methanol regeneration from water-methanol solutions in the oil and gas industry. *Kazakhstan journal for oil & gas industry*. 2024. Vol. 6. N. 1. P. 99-109
99. Abdulrab A.A., Cornelius B. B., Bhajan L., Siak F. K., Quah C. J., Dzulkarnain Z. Gas Hydrate in Oil-Dominant Systems: A Review. *ACS Omega*. 2022.7.P.27021–27037
100. Makwashi N., Ahmed T. Gas Hydrate Formation: Impact on Oil and Gas Production and Prevention Strategies. *Nigerian Research Journal of Engineering and Environmental Sciences*. 2021. Vol. 6 (1). P. 61–75.
101. Lv X., Xu J., Ye F. Gas Hydrate Formation and Slurry Flow Characteristics of Gas-Liquid-Solid Multiphase Systems. *Energy & Fuels*. 2023. Vol. 37, N 13. P. 9110–9120.
102. Мазур М.П. Побережний Л.Я. Особливості корозії промислових трубопроводів під впливом газогідратів. *Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля : зб. наук. праць*. 2013. С. 167-173
103. Lessor I, Alozie OJ. Gas Hydrate Treatments in Pipeline Using Locally Sourced Material as Green Inhibitor. *American Journal of Science, Engineering and Technology*. 2023.8(2). P.110–118.
104. Elhenawy S., Khraisheh M., Almomani F. Towards Gas Hydrate-Free Pipelines: A Comprehensive Review of Gas Hydrate Inhibition Techniques. *Energies*. 2022;15(22).
105. Сторчак С.О., Маслюченко В. Г. Дмитрик В. В. Актуальні аспекти екологічної політики в нафтогазовому комплексі (на прикладі Національної акціонерної компанії «Нафтогаз України»). *Нафтогазова галузь України*. 2015. № 2. С. 40–45.
106. Завгородній Р., Шмиголь Н. (2019). Сучасний стан та проблеми розвитку нафтогазового комплексу України. *Підприємництво та інновації*, (9), 24-30

107. Sulaiman A. A., Shirkhodaie M., Safari, M. (2024) Sustainability Challenges In Social Marketing: Oil And Gas Companies In Middle East Region Case Study. *Migration Letters*. 2024. 21(S8). P. 856–880.
108. Dixon P., Mitchell T. Lessons Learned: Lessons and evidence derived from UK CCS Programmes, 2008-2015. *Carbon Capture and Storage Association (CCSA)*. 29 June 2016.
109. Беспалова С. В., Шеставін М. С. Оцінка можливостей впровадження низьковуглецевих відкритих інновацій в індустриальних регіонах України. Проблеми екології та охорони природи техногенного регіону. 2012. № 1 (12), P.12-25.
110. Panchuk M., S. Kryshchyna S., Sladkowski A., Kryshchyna L., N. Klochko, T. Romanushyn, A. Panchuk, I. Mandryk. Efficiency of production of motor biofuels for water and land transport. *Naše more*. 2019. Vol. 66 (3). P. 6 - 12.
111. Байдакова Л. І., Ягелюк С. В., Байдакова І. М. Експертиза товарів: підручник. Київ: Видавничий Дім «Слово», 2014. 380 с
112. Ягелюк С. В., Дідух В. Ф. Електричний метод вимірювання вологості біомаси олійних луб'яних культур (The electrical method for measuring the moisture content of the oilseed bast biomass). *Товарознавчий вісник*. 2022. 1(15), 298-307.
113. Zhana Y-Y., Zhang Y., Lia Q-M., Duc X-Z. A Novel Visible Spectrophotometric Method for the Determination of Methanol Using Sodium Nitroprusside as Spectroscopic Probe. *Journal of the Chinese Chemical Society* 2010. 57. P. 230-235.
114. Карп'як В.В., Мартяк Р.Л. Методичні рекомендації до якісного та кількісного аналізу органічних сполук. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка. 2015. С.107
115. Bergman P.C.A., Voersma A.R., Kiel J.H.A., Prins M.J., Ptasinski K.J., Janssen F.J.J.G. *Torrefaction for Entrained-Flow Gasification of Biomass*; ECN: Petten, The Netherlands, 2005.

116. Gucho E.M., Shahzad K., Bramer E.A., Akhtar N.A., Brem G. Experimental Study on Dry Torrefaction of Beech Wood and Miscanthus. *Energies*. 2015; 8(5). P.3903-3923
117. Kryshchyna S., Panchuk, M., Dolishnii, B., Kryshchyna, L., Hnyp, M., Skalatska, O. Research in to emissions of nitrogen oxides when converti the diesel engine to alternative fuels. *Easten-european journal of enterprprise technologies*. 2018. Vol. 1. No.10 (91). P. 16-22.
118. Lo S.L.Y., How B.S., Leong, W.D., Teng S.Y., Rhamdhani M.A., Sunarso, J. Techno-economic analysis for biomass supply chain: A state-of-the-art review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021. 135. P.110164
119. Dupont. C. Torrefaction behaviour of various biomass types: kinetics of solid mass loss and release of volatiles.s.n.19th European Biomass Conference and Exhibition, Berlin, Allemagne, 6-9 juin 2011.
120. Proskurina S., Heinimö J., Schipfer F., Vakkilainen E., Biomass for industrial applications: The role of torrefaction. *Renew. Energy* 2017, 111, 265–274.
121. Lu K.M., Lee W.J., Chen W.H., Liu S.H., Li, T.C. Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres. *Bioresour. Technol.* 2012123.P. 98–105.
122. Wang G., Luo, Y., Deng, J. Pretreatment of biomass by torrefaction. *Chin. Sci.Bull.* 2011.56. P. 1442–1448.
123. Гелету́ха, Г.Г., Железна, Т.А. Сучасний стан та перспективи біоенергетики в Україні. *Пром. Теплотехніка*. 2017. т. 39. № 2. С. 60-64.
124. Huber, G. W., Iborra, S., Corma, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*. 2006. Vol. 106 (9). P. 4044-4098.
125. Panchuk M., Panchuk A., Mandryk I. Oportunities for the produktional use of biometane in Ukraine. *International Scientific-Technical Conference” Actual Problems of Power Enginiring, Construction and environmental Enginiring 7-9 February 2019, Kielce, Poland*. P52.

126. Панчук М., Панчук А., Мандрик І. Ефективність використання біогазових технологій в Україні. *III Міжнародна науково-технічна конференція “Газогідрати та інші альтернативні джерела газу” 12 – 14 грудня 2018 року*. Івано-Франківськ.
127. Кириленко І, Г., Токарчук Д. М. Ефективна організація використання відходів аграрних підприємств у формуванні енергетичної та екологічної безпеки. *Економіка, фінанси, менеджмент: актуальні питання науки і практики*. 2020. № 2. С. 66–82
128. Гелетуша Г.Г., Железна Т.А. Перспективи використання відходів сільського господарства для виробництва енергії в Україні. Аналітична записка БАУ №7. 2014. <https://uabio.org/wp-content/uploads/2014/02/position-paper-uabio-7-ukr-draft.pdf>
129. Kim, S.; Dale, B.E. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass Bioenergy* **2004**, 26,361–375.
130. Liang J., Li Z., Dai S., Tian G., Wang Z. Production of hemicelluloses sugars, cellulose pulp, and lignosulfonate surfactant using corn stalk by prehydrolysis and alkaline sulfite cooking. *Ind. Crop. Prod.* 2023. 192. P. 115880
131. Клименко В. В., Кравченко В. І., Боков В. М., Гуцул В. І. Технологічні основи виготовлення біопалива з рослинних відходів та їх композитів: *Монографія. За ред. В.В. Клименка – Кропивницький: ПП «Ексклюзив-Систем»*, 2017. С. 162.
132. Блюм Я.Б., Циганков С.П., Григорюк І.П., Дубровін В.О., Калетник, Г.М. Рахметов, Д.Б. (2014) Система використання біоресурсів у технологіях отримання біопалив. *Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Серія: Техніка та енергетика АПК*. 2014. Вип. 198(3). – Р. 9-21
133. Kożuch A., Cywicka D., Adamowicz K., Wieruszewski M., Wysocka-Fijorek E., Kielbasa P. The Use of Forest Biomass for Energy Purposes in Selected European Countries. *Energies* 2023, 16,P. 5776

134. Jeffrey P., Prestemon David N., Wear Michaela., Foster. O. The Global Position of the U.S. *Forest Products Industry* (2015) https://www.srs.fs.usda.gov/pubs/gtr/gtr_srs204.pdf
135. European Parliament. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC. 2009
136. В. М. Ловинська, І. В. Рула Аналіз термодеструкції компонентів стовбура сосни звичайної в умовах Північного Степу України. Вісник полтавської державної аграрної академії. №3. 2018. С 39 -44.
137. Prins M J, Ptasinski K J, Janssen F J J G. Torrefaction of wood Part 2. Analysis of products. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2006, 77: 35–40
138. Gucho E.M., Shahzad K., Bramer E.A., Akhtar N.A., Brem G. Experimental Study on Dry Torrefaction of Beech Wood and Miscanthus. *Energies*. 2015. 8(5). P.3903-3923.
139. Apaydın Varol E., Mutlu Ü. TGA-FTIR Analysis of Biomass Samples Based on the Thermal Decomposition Behavior of Hemicellulose, Cellulose, and Lignin. *Energies*. 2023. 16(9). P.3674.
140. Панчук А.М. Оптимізація процесу торефікації біомаси. *Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС –2024): матеріали тез доповідей XIV Міжнародної науково-практичної конференції(м. Чернігів, 23–24 травня 2024 р.)* : у 2 т. / Національний університет «Чернігівська політехніка» [та ін.] ; відп. за вип.: Єрошенко Андрій Михайлович [та ін.]. – Чернігів :НУ «Чернігівська політехніка», 2024. – Т. 1. – 336 с
141. Серода Б.П., Удод А.Н. Термодинамічне моделювання газової фази при отриманні хромових покриттів на пресовому обладнанні для виробництва еластомерних матеріалів в умовах СВС. 2024. *Математичне моделювання*. № 1(50). С 137 – 145.

142. Серода Б.П., Удод А.Н. Розробка раціональних шихт для отримання хромових покриттів легованих кремнієм в умовах SHS. Математичне моделювання. 2024. [№ 2\(51\) С. 77-82.](#)
143. Geletukha G., Kramar V., Elik O., Antochsuk T., Titkov V. Comprehensive analysis of the Ukrainian biomass pellets market. Kyiv. 2016. Режим доступу: <http://uabio.org/en/activity/uabio-analytics/3164-comprehensive-analysis-of-biomass-boilers-market-in-ukraine>
144. Milne T.A., Evans R.J. Biomass gasifier “tars”: their nature, formation and conversion, *NREL/TP-570-25357*. 1998.
145. Evans R.J., Milne T.A. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. *Energy Fuels*. 1987. 1. P. 123–137
146. Hermkens, R.J.M., Colmer H.H., Ophoff A. Modern PE Pipe enables the transport of hydrogen. *Proceedings of the 19th Plastic Pipes Conference. PPXIX. September 24-2., 2018. Las Vegas, Nevada*
147. Grudz V. Y., Grudz Y. V., Protsiuk V. R., Pidluskyi V. P., Portechyn, O. M., Gershun B. I. Principles of optimizing control of gas transportation systems under conditions of their underload. *Pre-Carpatian bulletin of the Shevchenko scientific society*. 2022. 17(64), P. 169–178.
148. Ghadiani H., Farhat Z., Alam T., Islam M. A. Assessing Hydrogen Embrittlement in Pipeline Steels for Natural Gas-Hydrogen Blends: Implications for Existing Infrastructure. 2024. *Solids*. 5(3). P. 375-393.
149. Panchuk M., Shlapak L., Panchuk A., Szkodo M., Kielczyński W. (2016) Perspectives of use of nanocellulose in oil and gas industry. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*. 2016. Vol. 3 (2). P. 79-84.
150. Panchuk M., Śładkowski A., Panchuk A., Oleksienko S (2022) Perspectives of Plastic Pipes use in Shipbuilding and Marine Industry. *Naše More*. Vol. 69. No. 1. pp. 70–76.
151. Barth, R.R., Simmons, K.L., San Marchi, C. *Polymers for Hydrogen Infrastructure and Vehicle Fuel Systems*. Albuquerque: Sandia National Laboratories. 2013

152. М.В.Панчук, Л.С.Шлапак, М.Д.Гриценко Полімерні матеріали для спорудження трубопровідних систем. Науковий вісник ІФНТУНГ. 2009, №4(22), 119- 124.
153. Panchuk M., Panchuk A., Szkodo M., Stanislawska A., Prunco I. Polymer Optic Fibers: Potential of Development and Application in Networks. *International Conference on Innovation and Intelligence for Informatics, Computing, and Technologies, 3ICT 2022*. P. 98–105
154. Jakobsson J., Bjervner L. Application of 3D-printing in hydrogen distribution. *ISRN UTH-INGUTB-EX-M-2024/017-SE. Examensarbete 15 hp*
<http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1874927/FULLTEXT02.pdf>

ДОДАТКИ

Додаток А

Список опублікованих робіт за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

Статті у наукових фахових виданнях України

1. Panchuk M., Shlapak L., Panchuk A., Szkodo M., Kiełczyński W. (2016) Perspectives of use of nanocellulose in oil and gas industry. *Journal of Hydrocarbon Power Engineering*. 2016. Vol. 3 (2). P. 79-84.
2. Панчук А., Панчук М., Дейнега Р. Перспективи впровадження технологій піролізу біомаси для збільшення виробництва біопалив. *Нафтогазова енергетика*. 2024. №2.С. 137 -144.

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав

3. Panchuk M., Kryshchtopa S., Shlapak L., Kryshchtopa L., Panchuk A., Yarovyi V., Sladkovskiy A. Main Trends of Biofuels Production in Ukraine. *Transport Problems*. 2017. Vol. 12 (4). P. 95-103. (Scopus Q3).
4. Panchuk M., Kryshchtopa S., Panchuk A., Kryshchtopa L., Dolishnii B., Mandryk I., Sladkowski A. Perspectives for Developing and Using the Torrefaction Technology in Ukraine *International Journal of Energy for a Clean Environment*. 2019. Vol 20. P. 113–134. (Scopus Q3).
5. Panchuk M., Kryshchtopa S., Sladkowski A., Panchuk A. Environmental Aspects of the Production and Use of Biofuels in Transport. *Ecology in Transport: Problem and solution, Lecture Notes on Networks and Systems* 124. Springer Nature Switzerland AG 2020. P. 115-168. (Scopus Q4)
6. Panchuk M., S. Kryshchtopa S., Sladkowski A., Kryshchtopa L., N. Klochko, T. Romanushyn, A. Panchuk, I. Mandryk. Efficiency of production of motor biofuels for

water and land transport. *Naše more*. 2019. Vol. 66 (3). P. 6 - 12. (Web of Science, Scopus, Q3).

7. Panchuk M., Śładkowski A., Panchuk A., Oleksienko S Perspectives of Plastic Pipes use in Shipbuilding and Marine Industry. *Naše More*. 2022.Vol. 69 (1). P. 70–76. (Web of Science, Scopus, Q3)

8. Panchuk A., Panchuk M., Śładkowski A., Kryshchtopa S., Kryshchtopa L. Methanol potential as an environmentally friendly fuel for ships. *Naše More*. 2024. Vol. 71(2). P.75-82 (Web of Science, Scopus, Q3).

Тези наукових доповідей та повідомлень

9. Panchuk A., Panchuk M., Kryshchtopa, S. New Technology for Synthesis Gas Production from Energy Willow as a Sustainable Solution for the Sustainable Development of Ukrainian Energy Industry. International Conference on Decision Aid Sciences and Applications (DASA),2022. Sakheer, Bahrain, 2022. P. 183-189.(Scopus,).

10. Panchuk M., Panchuk A., Mandryk I. Problems of CO2 Emissions in Ukraine and Ways to Overcome Them. Third International Sustainability and Resilience Conference: Climate Change. Sakheer, Bahrain 2021. P. 186-193. (Scopus,).

11. Panchuk M., Kryshchtopa S., Panchuk A. Innovative Technologies for the Creation of a New Sustainable, Environmentally Neutral Energy Production in Ukraine. International Conference on Decision Aid Sciences and Application (DASA), Sakheer, Bahrain, 2020. P. 732-737(Scopus,).

12. Panchuk M., Panchuk A., Mandryk I. Opportunities for the productional use of biometane in Ukraine. International Scientific-Technical Conference” Actual Problems of Power Engineering, Construction and environmental Engineering 7-9 February 2019, Kielce,Poland.

13. Panchuk M., Panchuk A., Szkodo M., Stanislawski A., Prunco I. Polymer Optic Fibers: Potential of Development and Application in Networks. International

Conference on Innovation and Intelligence for Informatics, Computing, and Technologies, 3ICT 2022. P. 98–105(Scopus,).

14. Andrii Panchuk (2023)Use of "green" technologies for methanol production.2nd Edition of International Conference on Oil, Gas, and Petroleum Engineering IOGP 2023 during the month of September 19-21, 2023 at Boston, USA (Hybrid Event).

15. Панчук А.М. Оптимізація процесу торефікації біомаси. Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС –2024): матеріали тез доповідей XIV Міжнародної науково-практичної конференції(м. Чернігів, 23–24 травня 2024 р.) : у 2 т. / Національний університет «Чернігівська політехніка» [та ін.] ; відп. за вип.: Єрошенко Андрій Михайлович [та ін.]. – Чернігів :НУ «Чернігівська політехніка», 2024. – Т. 1. – 336 с.

16. Панчук М., Панчук А., Мандрик І. Ефективність використання біогазових технологій в Україні. III Міжнародна науково-технічна конференція “Газогідрати та інші альтернативні джерела газу” 12 – 14 грудня 2018 року. Івано-Франківськ.

17. Panchuk A., Panchuk M., Sladkowski A., Kryshchyna S., T. Humeniuk T. Prospects of using synthesis gas as fuel for internal combustion engines. XVI Internaciona lscientific conference. Transpor tproblems. Katowice 19 - 21 June 2024. P. 87-95.

Додаток Б. Розрахунок **нищої теплоти згорання** **для досліджуваних**
зразків

Для зразків соломи:

$$Q = 339,13 \cdot 45,3 + 1029,95 \cdot 5,8 - 108,86 (40,2) - 25,12 \cdot 10 = 16,7 \text{ МДж/кг}$$

Для зразків енергетичної верби:

$$Q = 339,13 \cdot 48,4 + 1029,95 \cdot 5,8 - 108,86 (42,9) - 25,12 \cdot 10 = 17,5 \text{ МДж/кг}$$

Для зразків сосни:

$$Q = 339,13 \cdot 51,3 + 1029,95 \cdot 6,0 - 108,86 (42,3) - 25,12 \cdot 10 = 18,7 \text{ МДж/кг}$$

Для зразків бука:

$$Q = 339,13 \cdot 49,6 + 1029,95 \cdot 6,0 - 108,86 (42,8) - 25,12 \cdot 10 = 18,1,5 \text{ МДж/кг}$$

Додаток В. Оптимізація технологічних параметрів процесу торефікації для зразків біомаси

Оптимізація технологічних параметрів процесу торефікації бука

Матриця в нормалізованих позначеннях та натуральних позначеннях для визначення втрати маси бука наведена в таблиці 4.22. Ця матриця була реалізована в ході проведення експериментів.

Таблиця 1. Залежність втрати маси від температури та часу торефікації

№ п/п	X ₁	X ₂	Температура, °С	Час процесу	Втр. мас, %, експ.	Втр. мас, %, роз
1	-1	-1	250	30	9	10
2	+1	-1	300	30	32	31
3	-1	+1	250	60	20	19
4	+1	+1	300	60	39	40

Обробка даних проводилась за методикою представленою в главі 4. Коефіцієнти регресії наведені нижче

$$a_0 = (9+32 + 20 + 39)/4 = 25$$

$$ax_1 = (-9 + 32 - 20 + 39)/4 = 10,5$$

$$ax_2 = (-9 - 32 + 20 + 39)/4 = 4,5$$

Математична модель виглядає наступним чином:

$$Y = 25 + 10,5x_1 + 4,5x_2$$

Отримане рівняння представимо в натуральних величинах:

$$M = 0,42 T + 0,3t - 103,5$$

Оптимізація технологічних параметрів процесу торефікації верби

Матриця в нормалізованих позначеннях та натуральних позначеннях для визначення втрати маси верби наведена в таблиці 4.23. Ця матриця була реалізована в ході проведення експериментів.

Таблиця 4.2 Залежність втрати маси від температури та часу трєфікації для верби

№ п/п	X ₁	X ₂	Температура, °С	Час процесу	Втр. мас, %, експ.	Втр. мас, %, роз
1	-1	-1	250	30	8	6,5
2	+1	-1	300	30	23	24,5
3	-1	+1	250	60	17	18,5
4	+1	+1	300	60	38	36,5

Обробка даних проводилась за методикою представленою в главі 4. Коефіцієнти регресії наведені нижче.

$$a_0 = (8+23+ 17 + 38)/4 = 21,5$$

$$ax_1 = (-8 + 23- 17+ 38)/4 = 9$$

$$ax_2 = (-8 - 23 + 17+38)/4 = 6$$

Математична модель виглядає наступним чином:

$$Y = 21,5+ 9x_1 + 6 x_2$$

Отримане рівняння представимо в натуральних величина :

$$M = 0,36 T + 0,4t - 95,521$$

Оптимізація технологічних параметрів процесу торефікації сосни

Матриця в нормалізованих позначеннях та натуральних позначеннях для визначення втрати маси верби наведена втаблиці 4.24. Ця матриця була реалізована в ході проведення експериментів.

№ п/п	X ₁	X ₂	Температура, °С	Час процесу	Втр. мас, %, експ.	Втр. мас, %, роз
1	-1	-1	250	30	7	4,75
2	+1	-1	300	30	17	18,25
3	-1	+1	250	60	10	12,25
4	+1	+1	300	60	27	25,75

Обробка даних проводилась за методикою представленою в главі 4. Коефіцієнти регресії наведені нижче

$$a_0 = (6 + 17 + 11 + 27)/4 = 15,25$$

$$ax_1 = (-6 + 17 - 11 + 27)/4 = 6,75$$

$$ax_2 = (-6 - 17 + 11 + 27)/4 = 3,75$$

Математична модель виглядає наступним чином:

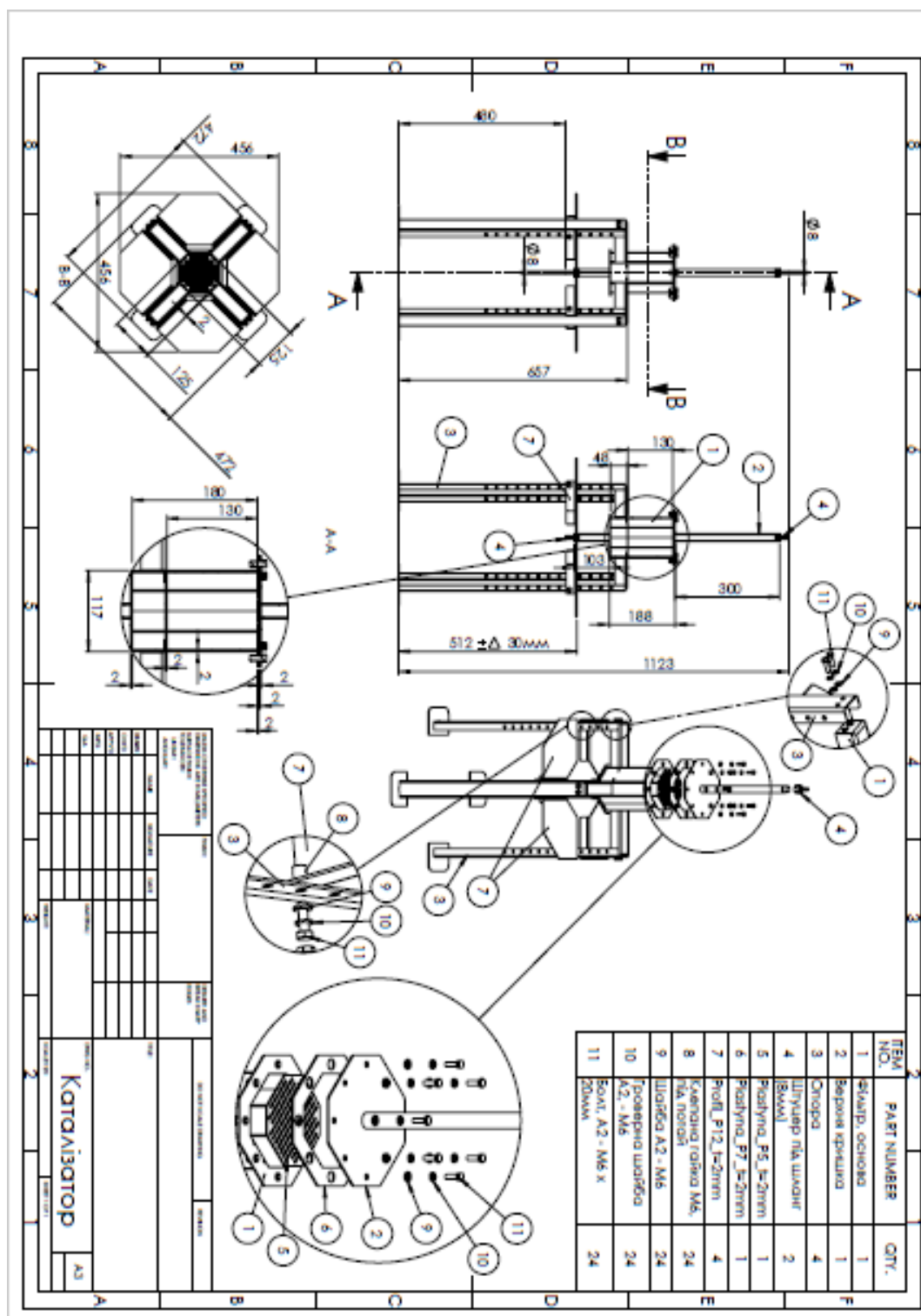
$$Y = 15,25 + 6,75x_1 + 3,75x_2$$

Отримане рівняння представимо в натуральних величинах :

$$M = 0,36T + 0,4t - 95,5$$

Отримані аналітичні залежності та проведені експериментальні дослідження показують, що для досліджуваних зразків втрата маси максимальна при температурі 300⁰.

Додаток Г Збірне креслення для виготовлення експериментальної установки – реактора для збагачення піролізного газу.



Додаток Д

КОПІ

АКТІВ ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

ДИСЕРТАЦІЙНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ

„ЗАТВЕРДЖУЮ”
Комерційний директор
колективного підприємства
«МОТ»



Гринюк М. М.

„03” жовтня 2023 р.

АКТ

**впровадження результатів дисертаційної роботи
аспіранта кафедри автомобільного транспорту ІФНТУНГ
Панчука Андрія Мирославовича**

Результати експериментальних та теоретичних досліджень, викладені в дисертації аспіранта Панчука А.М., використовувались на підприємстві «МОТ» у формі розробленого комплексу обладнання для торефікації та збагачення піролізного газу, з подальшим використанням, отриманого синтез газу в двигунах внутрішнього згорання.


В процесі впровадження, та після проведення промислових випробовувань, фахівцями було досліджено можливість використання на розробленому здобувачем Панчуком А.М. обладнанні синтез газу в двигунах внутрішнього згорання.

Встановлено можливість заміщення палива синтез газом на рівні 65% в дизельних двигунах, та повне переведення бензинових двигунів на даний вид палива.

Також промислові випробовування показали, можливе використання синтезу газу в мобільних генераторних установках, для генерації теплової та електро енергії для загального використання.

Комісія в складі:

керівник транспортного відділу

 /Герасимчук П.М./

завкафедрою АТ ІФНТУНГ

 /Криштопа С.І./

аспірант

 /Панчук А.М./



АКТ
впровадження в навчальний процес
результатів науково-дослідної роботи
аспіранта кафедри автомобільного транспорту
Панчука Андрія Мирославовича

м. Івано-Франківськ

„08” жовтня 2024 року

Ми, що нижче підписалися, представники кафедри автомобільного транспорту Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу: завідувач кафедри АТ Криштопа С. І., доценти Мельник В. М., Прунько І. Б. в присутності виконавця, аспіранта к-ри АТ Панчука А.М., склали акт про те, що розроблений аспірантом Панчуком А.М. комплект обладнання для торефікації та збагачення піролізного газу та розроблена математична модель процесу торефікації використовуються на кафедрі автомобільного транспорту в навчальному процесі з дисципліни „Природоохоронні технології на транспорті”, та поданий матеріал при проведенні практичних робіт та при виконанні магістерського проектування для студентів спеціальності „Автомобільний транспорт”.

Комісія в складі:
голова комісії, зав. к-ри АТ

доцент к-ри АТ

доцент к-ри АТ



Криштопа С. І.

Прунько І. Б.

Мельник В. М.