
ІННОВАЦІЙНІ АСПЕКТИ ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ЕКОБЕЗПЕКИ

УДК 502+504:537.874+537.528

НВЧ-РЕАКТОР ІЗ КОМПОЗИТНОЮ АКТИВНОЮ ЗОНОЮ ДЛЯ УТИЛІЗАЦІЇ РІДКОФАЗНИХ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ

Забулонов Ю.Л.¹, Ольшевський С.В.², Зубчик О.О.²

¹ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища

Національної академії наук України»

бульв. Академіка Палладіна, 34а, 03680, м. Київ

Zabulonov@nas.gov.ua

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка

вул. Володимирська, 60, 01033, м. Київ

solaristics@gmail.com

У роботі пропонується метод утилізації рідких органічних відходів невизначеного хімічного складу шляхом їх конверсії в синтез-газ із використанням хімічного реактору, активною зоною якого є губчасте тіло з церієво-керамічного композиту, яке нагрівається потужним НВЧ-випромінюванням до високих температур та крізь яке дроселюється рідкий органічний забруднювач. Проаналізовано умови взаємодії потужного НВЧ-поля із середовищем активної зони. Показано, що для оптимізації введення НВЧ-потужності в конверсійний об'єм необхідно використовувати немонохроматичне електромагнітне випромінювання з аксіальним розподілом частоти вздовж потоку робочої рідини. *Ключові слова:* синтез-газ, хімічний реактор, церієво-керамічний композит, комплексна діелектрична проникність.

СВЧ-реактор с композитной активной зоной для утилизации жидкофазных органических отходов. Забулонов Ю.Л., Ольшевський С.В., Зубчик Е.О. В работе предлагается метод утилизации жидких органических отходов неопределенного химического состава путем их конверсии в синтез-газ с использованием реактора, активной зоной которого является губчатое тело из цериево-керамического композита, нагреваемое мощным СВЧ-излучением до высоких температур, через которое дроселируется жидкий органический загрязнитель. Проанализированы условия взаимодействия мощного СВЧ-поля со средой активной зоны. Показано, что для оптимизации ввода СВЧ-мощности в конверсионный объем необходимо использовать немонохроматическое электромагнитное излучение с аксиальным распределением частоты вдоль потока рабочей жидкости. *Ключевые слова:* синтез-газ, химический реактор, цериево-керамический композит, комплексная диэлектрическая проницаемость.

Microwave reactor with a composite active zone for utilization of liquid-phase organic waste. Zabulonov Yu., Olshevskiy S., Zubchuk O. The method for utilization of liquid organic wastes with undetermined chemical composition by converting them into synthesis gas it was proposed in work. This method uses a reactor with active zone, which is a sponge body from a cerium-ceramic composite heated by high-power microwave radiation to high temperatures and through which the liquid organic wastes are throttled. The conditions for the interaction of a high-power microwave field with the medium of active zone are analyzed. It is shown that to optimize the input of microwave power into the conversion volume, it is necessary to use no monochromatic electromagnetic radiation with an axial frequency distribution along the flow of the treatments fluid. *Key words:* synthesis gas, chemical reactor, cerium-ceramic composite, complex dielectric constant.

Постановка проблеми. Останнім часом забруднення довкілля антропогенними речовинами досягло катастрофічно високого рівня. Стаття 6.1.d Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі, стороною якої є Україна, зазначає, що з такими відходами, як хлорорганічні токсиканти, слід «розпоряджатися таким чином, щоб вміст стійкого органічного забруднювача був знищений або безповоротно перетворений...». Водночас втілених у мобільних системах надійних інженерно-технічних методів, спрямованих на знищення сумішей токсикантів або токсикантів невизначеного хімічного складу, не створено.

Незадовільний стан практично всіх спеціалізованих сховищ токсикантів сільськогосподарського призначення на території України беззаперечно вказує як на високу актуальність потреб у створенні таких мобільних систем, так і на державний рівень цих потреб.

Як правило, деструктивні способи утилізації речовин базуються на використанні високих температур: спалювання, піроліз, електродугове випалювання тощо. Проте в реакторах, де відбуваються зазначені процеси, завжди існує перехідна зона між областю, де протікає інтенсивне розкладання цільових сполук, та середовищем за нормальних умов.

Отже, такі реактори принципово містять область, що межує з довкіллям, в якій із високою ймовірністю можуть протікати зворотні процеси, результатом яких є синтез токсичних речовин. Тобто має місце не загальне знешкодження, а лише перетворення одного різновиду СО₂ в інший.

Фундаментальні закони термодинаміки взагалі унеможливають повне знищення будь-яких складних сполук у високотемпературних технологічних циклах. Останнє спричиняє необхідність обов'язкового використання захисних фільтрів, в яких відбувається подальше накопичення шкідливих речовин. У зазначеному аспекті найбільш актуальними є виключно безполум'яні технології [1].

Подолання конфлікту між потребами економіки сьогодні і необхідністю збереження придатного для існування людства навколишнього середовища в майбутньому може полягати у створенні новітніх інноваційних технологій, в яких затратна частина, пов'язана з утилізацією відходів, компенсується споживчою вартістю продуктів їх переробки. Виходячи з постанови кабінету міністрів України від 1 березня 2010 р. № 243 «Про затвердження Державної цільової економічної програми енергоефективності і розвитку сфери виробництва енергоносіїв із відновлюваних джерел енергії та альтернативних видів палива на 2010–2020 роки» та Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року, схваленої розпорядженням кабінету № 820-р від 8 листопада 2017 р. необхідно зосередитись на технологіях, які перетворюють органічні забруднювачі в штучні палива.

Виклад основного матеріалу. Міжнародний досвід показує, що продуктивність та рентабельність утилізації відходів за допомогою різних методик істотно підвищується, якщо переробка здійснюється безпосередньо на місцях зберігання відходів із виключенням необхідності транспортування небезпечних сполук. Ці міркування зумовлюють розвиток методів конверсії відходів і отримання синтез-газу за допомогою мобільних установок, а інженерно-технічна задача розробки реакторів для таких установок, безумовно, є актуальною.

Аналіз світового досвіду розвитку технологій утилізації СО₂

Найбільш поширеними методами знешкодження накопичених органічних забруднювачів є методи їх термічного розкладання. Провідними серед них є спалювання, піроліз, газифікація та електродугове руйнування.

До найбільш технічно відпрацьованого методу промислової переробки відходів може бути віднесене високотемпературне спалювання в спеціалізованих печах. З моменту винайдення цього методу техніку та технологію спалювання весь час вдосконалювали. Однак провідні недоліки технології, такі як необхідність у великих площах, виділення великого об'єму димових газів, висока вартість обладнання для газо-

очистки, великий об'єм залишків, потреба в контролі токсичної органіки – залишилися неподоланими [2].

Сьогодні «традиційний» піроліз вдосконалюється і модернізується. Наприклад, у сучасні піролітичні реактори можуть бути завантажені органічні і неорганічні, газоподібні, рідкі, напіврідкі і тверді відходи. Утилізації підлягають як розплави, що утворюються на дні камери, так і гази, що відходять. Піролітичні реактори є замкнутою системою, а продукти переробки багатьох видів відходів можуть бути утилізовані з отриманням корисних вторинних продуктів. Однак такі недоліки методу, як технологічна складність, високі операційні та інвестиційні витрати, необхідність очищення піролітичних димів, високий вміст у вироблених золах важких металів, які є неорганічними забруднювачами, – суттєво знижують конкурентну здатність піролізу серед альтернативних методів виробництва штучного палива [3].

Альтернативою піролізу є процес газифікації. Газифікація відбувається подібно до піролізу, але за температури 800–1300 °С і за наявності незначної кількості повітря. У цьому випадку отриманий газ є сумішшю низькомолекулярних вуглеводнів. Газифікація – це процес, під час якого термічне розкладання органічних речовин продукує неконденсоване паливо або синтезовані гази. Під час газифікації біомасових матеріалів кількість залишкових продуктів практично дорівнює нулю. Однак суттєві недоліки газифікації, серед яких – наявність різних смол в отриманому з муніципальних відходів синтез-газі, висока чутливість вмісту галогенів, важких металів та лужних сполук до складу палива та умов процесу газифікації, висока вартість будівництва та експлуатації газифікаційних установок – роблять більшість сучасних об'єктів газифікації відходів невдалими [4].

Найбільш екологічно прийнятним методом знешкодження відходів за допомогою плазмової дуги вважають його реалізацію в системі PLASCON. У цій системі рідкі або газоподібні відходи за допомогою потоку аргону вводять безпосередньо в плазму електричної дуги з температурою 5000–15000 °С. Органічні сполуки дисоціюють на атоми й іони, що рекомбінують у холодній зоні реактора. Кінцеві продукти складаються з вуглекислого газу, водяної пари і водного розчину неорганічних солей, наприклад хлоридів, бікарбонатів, фторидів, тощо. Подальша обробка кінцевих продуктів не потрібна. Однак незважаючи на такі переваги технології, як висока ефективність руйнування, порівняно низька собівартість, легкість в експлуатації, компактність і зручність для транспортування, відсутність потреби в реагентах, електродугова технологія є не вигідною, оскільки спрямована виключно на знищення органічних відходів і не виробляє штучного палива. Більш того, як і для інших плазмових процесів, у

водах і газах, що залишаються після переробки, було виявлено діоксини [5].

Остаточним результатом проведеного аналізу може бути виділений один спільний недолік усіх методів підтримання стаціонарних температурних умов конверсії органічних сполук у синтез-газ за рахунок підведення теплової енергії. Для забезпечення рівномірного розподілу високої температури в конверсійному об'ємі його середовище повинне мати високу теплопровідність. Наслідком цього є однаковий порядок характерного розміру перехідних зон між ділянками з високою температурою та довкіллям із низькою температурою та характерний розмір самого конверсійного об'єму. Наявність таких зон зумовлює обов'язкове продукування діоксинів та фуранів, які самі по собі є небезпечними для довкілля і вимагають подальшого знешкодження. Більш того, для сировини невизначеного або неоднорідного хімічного складу уникнути цього явища за рахунок конструктивних особливостей реактора неможливо принципово.

Підводячи підсумок, можна стверджувати, що світової практики використання реакторів для термічної утилізації органічних забруднювачів із нефіксованим хімічним складом шляхом конверсії в синтез-газ, в яких би негативний вплив

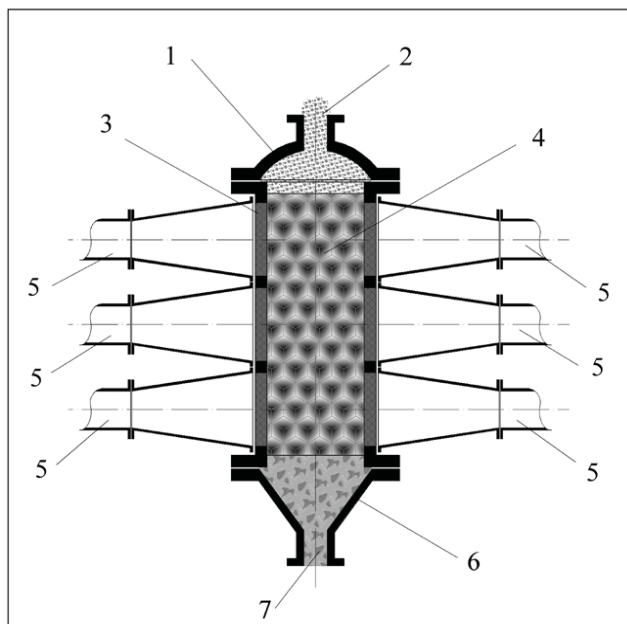


Рис. 1. Конструкція НВЧ-реактора для конверсії органічних забруднювачів у синтез-газ: 1 – металева оболонка колектора газофазних продуктів термічного розкладання органіки; 2 – продукти конверсії органічних забруднювачів; 3 – діелектричні вікна для введення НВЧ-випромінювання; 4 – активна зона з керамічно-церієвого композиту; 5 – хвилеводи з узгоджувальними рупорами для введення НВЧ-потужності; 6 – вузол подавання розчину, емульсії або суспензії органічного забруднювача; 7 – рідина, що підлягає конверсії в синтез-газ

паразитних перехідних зон нівелювався за рахунок нетрадиційних механізмів введення потужності у високотемпературний активний об'єм, не встановлено.

НВЧ-реактор на основі керамічно-церієвого композиту

Одним із нетрадиційних механізмів безпосереднього об'ємного розігріву активної зони хімічного реактора до температур 1200-1800°C може бути резонансне поглинання підведеної НВЧ-потужності. За умови цих температур переважно протікають реакції дисоціації будь-яких органічних молекул на окремі атоми, серед яких вуглець, водень, кисень та азот мають утворювати такі горючі гази, як молекулярний водень, чадний газ та етилен. Активний або конверсійний об'єм реактора з НВЧ-розігрівом може бути виконаний у вигляді губчастого тіла з діелектричного матеріалу, крізь яке дроселюється водний розчин, емульсія або суспензія органічного забруднювача. Конструкція такого реактора схематично зображена на рис.1. Одна з вимог до діелектричного матеріалу полягає в тому, щоб його хімічно інертна поверхня не була катализатором каскадних процесів синтезу токсичних або високомолекулярних сполук.

Окрім того, матеріал має мати низьку теплопровідність, яка забезпечує настільки високі значення градієнтів температури, що характерний розмір перехідних зон є на декілька порядків меншим за характерний розмір конверсійного об'єму. Механічні властивості матеріалу активної зони повинні забезпечувати його стійкість щодо руйнування за умов градієнтів температури $\sim 10^3$ °C/мм.

Фактично композити на основі легованих церієм керамік, механічні та діелектричні властивості яких можуть бути змінені в широкому діапазоні за рахунок керованого складу, є досить перспективним матеріалом для створення хімічних реакторів, активною зоною яких є високотемпературна діелектрична губка заданої геометрії, яка нагрівається НВЧ-випромінюванням до необхідних температур.

Для забезпечення максимально ефективного введення НВЧ-потужності необхідно забезпечувати узгодження хвильових опорів НВЧ-тракту – 5 та середовищем активної зони – 4. Таке узгодження на довжині хвилі λ можна здійснити введенням шару діелектрика товщиною $d = \lambda/4$ між вихідним перерізом хвилеводу та матеріалом активної зони, показник заломлення n_p якого має задовольняти умовам просвітлення:

$$n_p = \sqrt{n_{tr} n_{az}} \quad (1)$$

Де n_{tr} – показник заломлення хвилеводного тракту, а n_{az} – показник заломлення активної зони.

Комплексну відносну діелектричну проникність матеріалу зручно описувати виразом:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon' - i \frac{\sigma}{2\pi f \epsilon_0} \quad (2)$$

Тут ε' – дійсна складова частина, яка відповідає за ослаблення електричного поля в матеріальному середовищі, ε'' – уявна складова частина, яка відповідає за теплові втрати енергії змінного електромагнітного поля під час розповсюдження в матеріальному середовищі, σ – питома електропровідність середовища, f – частота змінного електромагнітного поля.

Зв'язок між показником заломлення та діелектричною проникністю середовища дається виразом:

$$n^2 = \frac{1}{2} (\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}) \quad (3)$$

Тобто виконання умов узгодження активної зони з джерелом НВЧ-потужності на вибраній довжині хвилі за умови відомих височастотних характеристик хвилеводного тракту та матеріалу оболонки реактору може бути забезпечена підбором відповідного значення комплексної діелектричної проникності $\hat{\varepsilon}_{az}$ тіла активної зони. Згідно з конструкцією реактора тіло активної зони являє собою основу з керамічно-церієвого композиту, в якому реалізовані канали для дроселювання робочої рідини. Ці канали можуть бути як правильної, так і випадкової геометричної форми. Як відомо, діелектрична проникність такого неоднорідного середовища може бути оцінена за формулою:

$$\hat{\varepsilon}_{az} = \frac{2(1 - C_v) \hat{\varepsilon}_c^2 + (1 + C_v) \hat{\varepsilon}_c \hat{\varepsilon}_l}{(2 + C_v) \hat{\varepsilon}_c + (1 - C_v) \hat{\varepsilon}_l} \quad (4)$$

Тут $\hat{\varepsilon}_l$ – відносна діелектрична проникність композиту, $\hat{\varepsilon}_c$ – відносна діелектрична проникність середовища в каналах активної зони, C_v – об'ємна концентрація каналів в тілі активної зони. Якщо комплексна діелектрична проникність композиту не змінюється вдовж зони реакції, то в потоці робочої рідини внаслідок термічного розкладання реалізується стаціонарний аксіальний розподіл комплексної діелектричної проникності $\hat{\varepsilon}_l(z)$ від значення діелектричної проникності рідини на вході системи $\hat{\varepsilon}_l(z_0)$ до значення діелектричної проникності газу на виході системи $\hat{\varepsilon}_l(z_\infty)$. Отже, забезпечити умови просвітлення для НВЧ поля на всіх ділянках активної зони за рахунок конструктивних особливостей реактора неможливо. Таким чином, під час підведення НВЧ-потужності до активної зони реактора завжди буде мати місце повертання частини потужності в хвилевод у вигляді відбитої від границі матеріального середовища електромагнітної хвилі. Поле цієї хвилі визначається коефіцієнтом відбиття. У загальному випадку коефіцієнт відбиття є комплексним числом, яке зручно записати в експоненціальній формі:

$$\hat{\Gamma} = |\Gamma| e^{i\varphi} \quad (5)$$

де $|\Gamma|$ – модуль, φ – фаза коефіцієнта відбиття. Згідно з [7] для відкритого кінця коаксіальних хвилеводів зв'язок між кое-

фіцієнтом відбиття та комплексною діелектричною проникністю зовнішнього середовища дається співвідношенням:

$$\frac{1 - \hat{\Gamma}}{1 + \hat{\Gamma}} = \frac{\hat{\varepsilon}}{\sqrt{\hat{\varepsilon}_d \ln\left(\frac{b}{a}\right)}} \int_0^\infty \frac{(J_0(2\pi f\sqrt{-bx}) - J_0(2\pi f\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}ax))}{x\sqrt{\hat{\varepsilon} - x^2}} dx \quad (6)$$

Тут a – діаметр центрального провідника коаксіальної лінії, b – внутрішній діаметр зовнішнього провідника коаксіальної лінії, $\hat{\varepsilon}$ – відносна діелектрична проникність зовнішнього середовища, $\hat{\varepsilon}_d$ – відносна діелектрична проникність середовища коаксіальної лінії, ε_0, μ_0 – абсолютна діелектрична та магнітна стала вакууму, f – частота НВЧ-поля, $J_0(\dots)$ – функція Бесселя нульового порядку.

Методика розрахунку зв'язку між коефіцієнтом відбиття відкритого кінця прямокутного хвилеводу та параметрами зовнішнього середовища більш складна і наведена в роботі [8].

Обчислена для частоти 2,45 ГГц залежність модуля коефіцієнта відбиття від комплексної діелектричної проникності зовнішнього середовища у вигляді тривимірної поверхні в координатах дійсної складової частини ε' відносної діелектричної проникності, та кута втрат $\delta = \arctg(\varepsilon'/\varepsilon'')$ наведена на рис. 2.

Із результатів розрахунків видно, що на фазовій площині діелектричної проникності існує долина: $0 < \delta < 20, 25 < \delta < 60$, в якій величина повернутої в хвилевод потужності не перевищує 1%. Тобто в зазначеному діапазоні величини відносної комплексної діелектричної проникності НВЧ-потужність майже повністю буде передана в реактор.

Аналогічна залежність для фази комплексного коефіцієнта відбиття наведена на рис. 3.

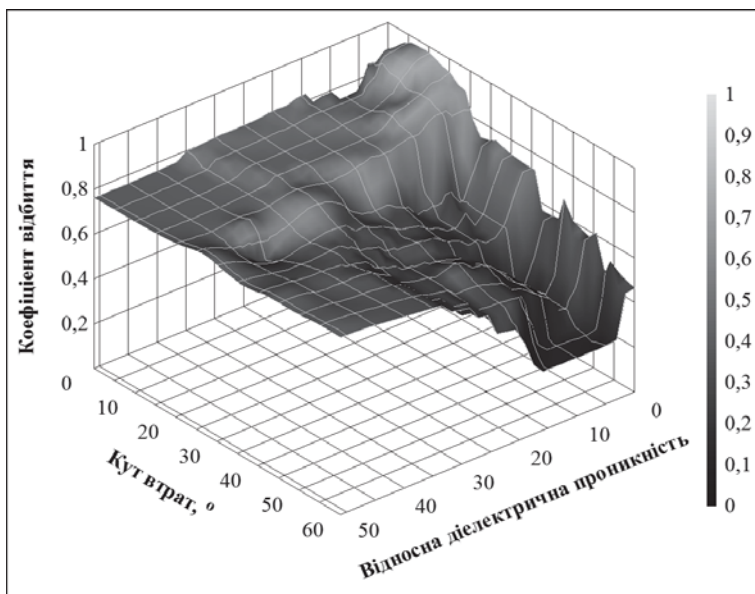


Рис. 2. Залежність модуля коефіцієнта відбиття від відкритого кінця хвилеводу від комплексної діелектричної проникності зовнішнього середовища

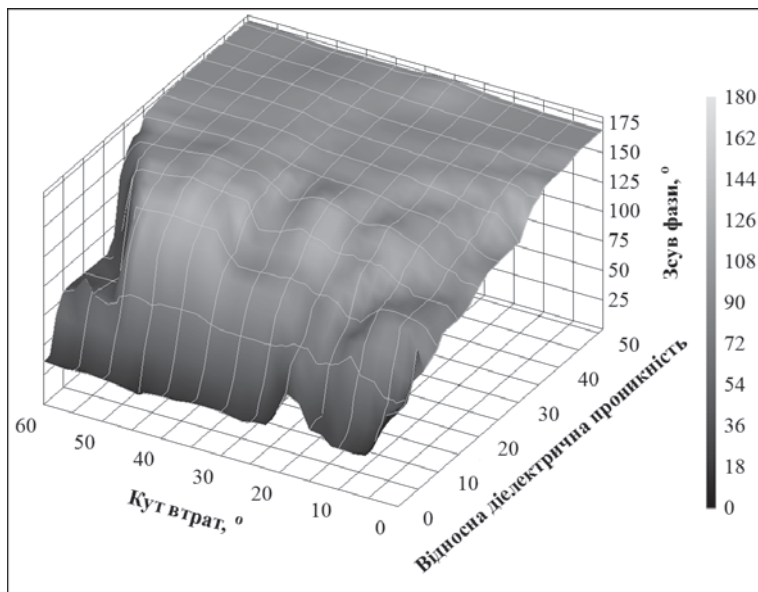


Рис. 3. Залежність фази коефіцієнта відбиття від відкритого кінця хвилевода від комплексної діелектричної проникності зовнішнього середовища

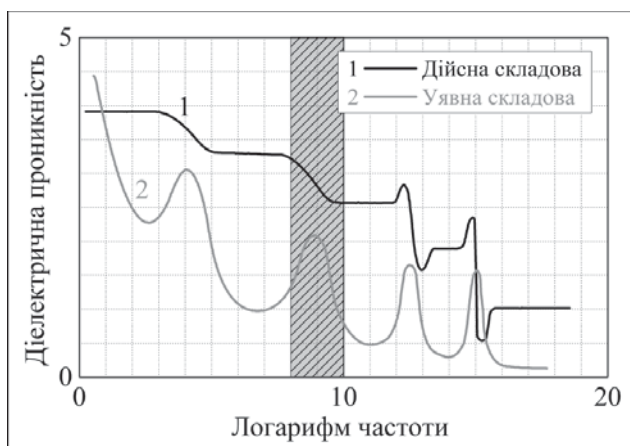


Рис. 4. Залежність дійсної (крива 1) та уявної (крива 2) складових частин відносної діелектричної проникності матеріальних середовищ від логарифму частоти електромагнітного поля

Розрахунки показали, що зсув фази відбитої хвилі також чутливий до величини відносної діелектричної проникності, що впливає на розрахунок товщини просвітлю вального шару. Проте при величинах відбитої потужності $\leq 1\%$ це не має принципового значення.

Згідно з теорією Дебая величина комплексної діелектричної проникності матеріальних середовищ із дисперсією залежить від частоти збудженого в середовищі НВЧ-поля, і ця залежність носить немонотонний характер [9]. На рис. 4. наведено узагальнену залежності дійсної (крива 1) та уявної (крива 2) складових частин відносної діелектричної проник-

ності матеріальних середовищ від логарифму частоти електромагнітного поля.

Заштрихована ділянка відповідає діапазону частот 1–10 ГГц, які доцільно використовувати для реактора з водними розчинами, емульсіями або суспензіями органічного забруднювача. Як показує теорія, у виділеному діапазоні залежність комплексної діелектричної проникності чутлива до частоти НВЧ – випромінювання. Отже, змінюючи частоту, можна компенсувати відхилення діелектричної проникності активної зони реактора внаслідок зміни стану робочої рідини. Використовуючи немонахроматичне збудження НВЧ-поля в активній зоні реактора з аксіальним розподілом частоти вздовж потоку робочої рідини, можна забезпечити максимум поглинання потужності вздовж усього об'єму активної зони.

Головні висновки. Принциповий недолік всіх методів підтримання стаціонарних температурних умов конверсії органічних сполук у синтез-газ за рахунок підведення теплової енергії полягає в наявності перехідних зон між ділянками з високою температурою, характерний розмір яких мало відрізняється від характерного розміру самого конверсійного об'єму, та довкіллям. Наявність таких зон зумовлює обов'язкове продукування небезпечних для довкілля діоксинів та фуранів, і для сировини невизначеного або неоднорідного хімічного складу уникнути цього явища за рахунок конструктивних особливостей реактора неможливо.

Світова практика методів термічної утилізації органічних забруднювачів із нефіксованим хімічним складом шляхом конверсії в синтез-газ на промисловому рівні не використовує альтернативних механізмів введення потужності у високотемпературний активний об'єм. У зв'язку із цим запропоновано конструкцію хімічного реактора з НВЧ-розігрівом активної зони, виконаної з церієво-керамічного композиту

Проведено оцінки умов взаємодії НВЧ-випромінювання з композитною губкою в процесі дроселювання крізь неї робочої рідини. Показано, що використання немонахроматичного НВЧ-випромінювання для розігріву активної зони реактора з аксіальним розподілом частоти вздовж потоку робочої рідини може забезпечити максимальне поглинання всієї підведеної потужності та підтримання оптимальних температурних умов конверсії органічних сполук невизначеного хімічного складу в синтез-газ у межах всього об'єму активної зони.

Література

1. USEPA. Potential Applicability Of Assembled Chemical Weapons Assessment Technologies To RCRA Waste Streams And Contaminated Media, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington, DC, EPA 542-R-00-004, August, 2000.
2. Speight, J.G. Fuel science and technology handbook. United States: N. p., 1990. Web.
3. Mark Crocker, ed., Thermochemical Conversion of Biomass to Fuels and Chemicals, (2010) Royal Society of Chemistry.
4. Sergey Zinoviev, Paolo Fornasiero, Andrea Lodolo, Stanislav Miertus, Non-combustion Technologies non-combustion Technologies for POPs Destruction or POPs Destruction, Review and Evaluation // INTERNATIONAL CENTRE FOR SCIENCE AND HIGH TECHNOLOGY Trieste, 2007. P. 21–82.
5. E Pfender, Thermal plasma technology: where do we stand and where are we going // Plasma Chem. Plasma Proc., 19, 1, 1999, p.p.1-31.
6. Зарубин В.С. Оценки диэлектрической проницаемости композита с дисперсными включениями. ISSN 0236-3933. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Приборостроение». 2015. № 3.
7. Mosig J.R., Besson J-C.E. Reflection of a Open-Ended Coaxial Line and Application to Nondestructive Measurement of Material // IEEE Trans. Instr. Meas. 1981. Vol. IM-30, № 1. P. 45–50.
8. Croswell W.F., Rudduck R.C., Hatcher D.M. The admittance of a rectangular waveguide radiating into a dielectric slab // IEEE Trans. AP. 1967. Vol. AP-15. № 5. P. 627–633.
9. Томилин В.И. Физическое материаловедение: в 2 ч. Ч. 1. Пассивные диэлектрики : учеб. пособие. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. 280 с.