

ІНЖЕНЕРНІ НАУКИ

УДК 541.11

<https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2023.2.1>

В. О. БРУНЕТКІН

аспірант кафедри програмних і комп'ютерно-інтегрованих технологій
Національний університет «Одеська політехніка»
ORCID: 0000-0002-4266-4353

В. О. ДАВИДОВ

кандидат технічних наук,
доцент кафедри програмних і комп'ютерно-інтегрованих технологій
Національний університет «Одеська політехніка»
ORCID: 0000-0003-3099-7596

О. С. ТАРАХТІЙ

кандидат технічних наук,
старший викладач кафедри програмних
і комп'ютерно-інтегрованих технологій
Національний університет «Одеська політехніка»
ORCID: 0000-0002-4266-3481

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОХІМІЧНОЇ КОНВЕРСІЇ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН З ВИКОРИСТАННЯМ РІВНОВАЖНОЇ МОДЕЛІ

Розглянуто процеси термічної конверсії деревини в комбінованому шаровому газогенераторі. Виділено процеси газогенерації та піролізу. Загальноприйнятій підхід передбачає опис таких процесів за допомогою різних моделей. Зазначені процеси не мають різких меж і при зміні зовнішніх впливів можуть плавно переходити один в інший. Виникає проблема опису процесу на такій межі. Різні моделі на межі переходу одного процесу в інший можуть визначати різні склади продуктів реакції за однакових параметрів процесу.

Запропоновано модель на базі рівноважних хімічних реакцій, що однаково описує процеси піролізу та газифікації. Для демонстрації її можливостей при мінімізації обчислювальних витрат розглянуто тільки випадок кисневого дуття при використанні деревини різної вологості. Запропонована модель дає змогу врахувати як утворення газоподібної фази продуктів термодеструкції вихідної сировини, так і конденсовану фазу у вигляді вуглистою залишку (деревного вугілля).

Отримані результати розрахунків порівняно з експериментальними даними різних авторів. Однею з особливостей наведених у літературі експериментальних даних є широкий розкид їхніх значень для одних і тих самих вихідних умов. Пропонована модель дає змогу побудувати платформу для однакового їх пояснення.

Збільшення в моделі переліку можливих хімічних реакцій дасть змогу в рамках єдиного підходу досліджувати процеси горіння, піролізу та газифікації. Можливість врахування наявності в продуктах реакції конденсованої фази та розширення моделі дасть змогу: досліджувати процес термічної деструкції різноманітних органічних речовин, зокрема побутових відходів, використовувати різні окислювальні агенти, враховувати різний спосіб введення додаткової зовнішньої енергії. Наслідком розширення моделі буде збільшення кількості рівнянь у системі алгебраїчних нелінійних рівнянь і, відповідно, деяке ускладнення її розв'язання.

Ключові слова: термохімічна конверсія, органічна речовина, рівноважна модель, кисневе дуття, комбінований газогенератор.

V. O. BRUNETKIN

Postgraduate Student at the Department of Software
and Computer-Integrated Technologies
National University "Odesa Polytechnic"
ORCID: 0000-0002-4266-4353

V. O. DAVYDOV

Candidate of Technical Sciences,
Assistant Professor at the Department of Software
and Computer-Integrated Technologies
National University "Odesa Polytechnic"
ORCID: 0000-0003-3099-7596

O. S. TARAKHTIJ

Candidate of Technical Sciences,
Senior Lecturer at the Department of Software
and Computer-Integrated Technologies
National University "Odesa Polytechnic"
ORCID: 0000-0002-4266-3481

STUDY OF THERMOCHEMICAL CONVERSION OF ORGANIC SUBSTANCES USING AN EQUILIBRIUM MODEL

The processes of thermal conversion of wood in a combined layer gas generator are considered. The processes of gas generation and pyrolysis are distinguished. The generally accepted approach provides the description of such processes by means of different models. The mentioned processes do not have sharp boundaries and when external influences change can smoothly change one into the other. The problem arises of describing the process at such an interface. Different models at the transition boundary of one process may define different compositions of reaction products for the same process parameters.

A model based on equilibrium chemical reactions uniformly describing pyrolysis and gasification processes is proposed. To demonstrate its capabilities while minimizing computational costs, only the case of oxygen blowing with wood of different moisture content is considered. The proposed model allows taking into account both the formation of the gaseous phase of the thermodestruction products of the feedstock and the condensed phase in the form of a charcoal residue (charcoal).

The calculation results are compared with the experimental data of various authors. One of the peculiarities of the experimental data given in the literature is the wide scatter of their values for the same initial conditions. The proposed model allows us to build a platform for their uniform explanation.

Increasing the list of possible chemical reactions in the model will make it possible to study combustion, pyrolysis and gasification processes under a unified approach. The possibility of taking into account the presence of a condensed phase in reaction products and the expansion of the model will make it possible to: investigate the process of thermal degradation of various organic substances, including household waste, use different oxidizing agents, take into account different ways of introducing additional external energy. The consequence of extending the model will be an increase in the number of equations in the system of algebraic non-linear equations and, consequently, some complication of its solution.

Key words: thermochemical conversion, organic matter, equilibrium model, oxygen blowing, combined gas generator.

Постановка проблеми

Посилення інтересу до пристроїв газифікації твердих органічних речовин (газогенераторів) з отриманням на виході суміші горючих газів спричинене поєднанням різних причин. Наприклад:

– у багатьох випадках вихідною сировиною для них слугують різного роду відходи: деревообробної промисловості, відходи сільського господарства, побутові відходи. Вони мають низьку або, навіть, негативну вартість. У звичайних умовах на їхню утилізацію необхідно витратити певну кількість коштів. Використання відходів як вихідної сировини для газогенераторів (ГГ) впливає на зниження вартості кінцевого продукту – суміші горючих газів. Вони можуть виступати в якості конкурента природному газу в енергетичній галузі та у сфері хімічного синтезу;

– вуглекислий газ і метан належать до парникових газів, якщо вони утворилися під час використання викопного палива. Вуглекислий газ, що утворюється під час використання генераторного газу, до парникових не належить. Таким чином, використання ГГ газу, отриманого з різного виду відходів, відповідає "зеленому" порядку денному розвитку енергетики;

– за допомогою газифікації в широкий енергетичний обіг можуть бути залучені низькокалорійні органічні речовини – торф, горючі сланці тощо.

Різноманіття схем наявних ГГ свідчить про наявність суттєвих недоліків у кожній з них, про відсутність оптимальної конструкції навіть в окремому їхньому класі. На тлі зростаючого інтересу до використання ГГ видається актуальним розроблення схеми комбінованого ГГ, що інтегрує переваги і нівелює недоліки хоча б деяких видів газогенераторів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Можна виділити дві групи процесів газифікації органічних речовин:

- газифікація в псевдозрідженому або киплячому шарі;
- газифікація в щільному шарі.

Пристрої, що реалізують процеси першої групи [1], мають підвищену потужність, що перевершує на порядок і більше потужність пристроїв другої групи. Але вони мають і низку недоліків. Горючі гази, отримані за такою технологією, містять велику кількість смол, зольних залишків і потребують очищення. Пред'являються підвищені вимоги до підготовки вихідної сировини (однорідний розмір шматків, знижена вологість). Неможливість роботи

на знижених потужностях через необхідність забезпечення дуття певного обсягу для створення киплячого шару. Конструкція таких пристроїв, порівняно з газифікацією в щільному шарі, складна і вимагає обслуговуючого персоналу високої кваліфікації. Існують і логістичні проблеми. Пристрої тепловою потужністю 100 МВт і більше потребують підвезення великої кількості сировини. Важко, затратно зібрати і підвезти, наприклад, сільськогосподарські відходи для забезпечення роботи пристроїв такої потужності.

Пристрої, що реалізують процеси другої групи, мають обмеження за тепловою потужністю 3–5 МВт. Цього достатньо для забезпечення роботи багатьох виробничих процесів. При їх використанні знімаються логістичні проблеми. Крім того, пристрої для газифікації в щільному шарі історично з'явилися першими і є найпростішими у влаштуванні та експлуатації. Але й вони мають недоліки. У ГГ термічна конверсія органічних речовин здійснюється в результаті протікання трьох процесів: піролізу, газифікації та горіння. Схеми процесів, що реалізуються в ГГ, які працюють безперервно, різняться відносним напрямком руху вихідної сировини, продуктів реакції та послідовністю виконання процесів термічної конверсії. Одним із таких пристроїв є ГГ прямої дії. Вони прості й надійні в роботі, малочутливі до зміни навантаження, дають змогу використовувати сировину високої вологості (до 60%). Ці властивості зумовлюють спроби використання таких ГГ і нині [2]. Але в таких генераторах є суттєвий недолік, зумовлений зустрічним напрямком руху вихідної сировини (зверху вниз) і продуктів газогенерації (знизу вгору). Вони містять велику кількість смол, що виникають у процесі піролізу вихідної сировини на кінцевих ділянках руху продуктів реакції (у верхній частині ГГ, на початковій ділянці руху вихідної сировини). Внаслідок цього отримані горючі гази не підлягають транспортуванню і можуть використовуватися тільки в топках у безпосередній близькості від місця виробництва або потребують істотних витрат для їх очищення.

Ще одним пристроєм, що реалізує процеси другої групи, є обернений ГГ [3]. У цьому пристрої протікають ті самі процеси, що й у ГГ прямої дії, але в іншому порядку. Початкова сировина так само подається зверху і рухається вниз під дією сили тяжіння. У цьому ж напрямку рухаються і газоподібні продукти реакції. У верхній частині відбувається піроліз з утворенням, зокрема, великої кількості смол. Далі продукти реакції надходять у зони з високими температурами – горіння і відновлення. У них смоли згорають або розкладаються до простих сполук. У результаті вміст смол у кінцевих продуктах газифікації в десятки і сотні разів менший, ніж після ГГ прямої дії. Для очищення від залишків смол потрібні пристрої мінімального розміру або взагалі можуть бути відсутніми. У результаті діапазон застосування одержуваних горючих газів ширший порівняно з ГГ прямої дії. Але існує і низка недоліків, властивих ГГ цього типу. Так, конструкція їх складніша порівняно з ГГ прямої дії. Більш високі вимоги до якості вихідної сировини. Її вологість не повинна перевищувати 25% порівняно з 60% для ГГ прямої дії. Вони чутливі до зміни навантаження. Їх ККД нижчий, ніж у ГГ прямої дії.

У рамках спроби поєднати переваги ГГ прямої дії та оберненого ГГ було запропоновано ГГ поперечного процесу [3]. Головна його перевага – можливість працювати за малих потужностях. Недоліки – низька ефективність і високий вміст смол у газі. Саме тому такі апарати не набули широкого поширення.

Підсумовуючи всі переваги описаних схем і враховуючи їхні недоліки, у Фінляндії було запропоновано технологію газифікації "ENTIMOS" [4]. Відповідно до неї газифікацію проводять у ГГ прямої дії, але горючі гази відбирають у двох місцях: після області горіння і газифікації (до зони піролізу) з мінімальною кількістю смол і у верхній частині ГГ після області піролізу. Такий підхід дає змогу отримати частину горючих газів із мінімальною кількістю смол, але не дає змоги маневрувати об'ємом горючих газів, використовуваних у різних умовах. Крім того, зміна складу вихідної сировини може змістити межу відбору різних фракцій горючих газів і, відповідно, змінити їхній склад.

Підхід, аналогічний технології "ENTIMOS" реалізується і в разі газифікації в киплячому шарі в рамках технології двоступеневої газифікації. Подібна технологія реалізована, наприклад, у ГГ "SilvaGas" [5]. У [6] описується двоступеневий ГГ у пиловому потоці за технологією фірми "Chogen". Не усуваючи всіх недоліків газифікації в киплячому шарі, такий підхід демонструє прагнення розділити в просторі зони піролізу і горіння.

У [7] запропоновано схему комбінованого ГГ. У ньому інтегруються переваги ГГ у щільному шарі прямої дії. Передбачається можливість регулювання продуктивності в широкому діапазоні, використання сировини високої вологості, мінімальні вимоги до фракційної підготовки сировини. Як і в оберненому ГГ реалізується можливість отримання продукт-газу з низьким вмістом смол. Аналогічно технології ГГ "SilvaGas" реалізується технологія двоступеневої газифікації. Організовано поділ у просторі зони піролізу та горіння. Передбачається можливість рекуперації з поверненням у зону реакції енергії продукт-газу у формі тепла. Але описана в [7] технологія представлена тільки у вигляді принципової схеми.

У рамках проведеного аналізу видається перспективним застосування технології, описаної в [7]. Для цього необхідне розроблення методів розрахунку параметрів процесів, що протікають.

Основні завдання

Метою дослідження є розробка методу розрахунку складу суміші газів, що утворюються під час роботи комбінованого ГГ за різного складу, вологості вихідної сировини.

Для досягнення мети було поставлено такі завдання:

- розробити модель процесу газогенерації в комбінованому ГГ за відомого складу вихідних вуглеводневих речовин;
- розробити в рамках обраної моделі метод розв'язання для визначення складу продуктів реакції у вигляді газової суміші.

Передумови проведення досліджень

Будова та принцип роботи ГГ

На рис. 1 представлено принципову схему запропонованого до розгляду ГГ. Корпус складається з двох частин, об'єднаних у єдину конструкцію. У частині 1a розташовується зона горіння і газифікації. Частина 1b є зоною піролізу. Вихідна сировина надходить у зону піролізу з бункера 2 через клапан 3. За допомогою вентилятора (димососа) 4 газоподібні продукти піролізу через теплообмінник 5 надходять у нижню частину 6 зони горіння і газифікації. Окислювач може подаватися в різні ділянки 7, 8 зони горіння і газифікації, а також 9 нижньої частини зони піролізу. Це можливі, а не обов'язкові зони подачі окислювача. Частина утворених газів із верхньої частини 10 зони газифікації надходять у зону піролізу. Інша їх частина надходить у теплообмінник 5 і далі на вихід 11 до споживача.

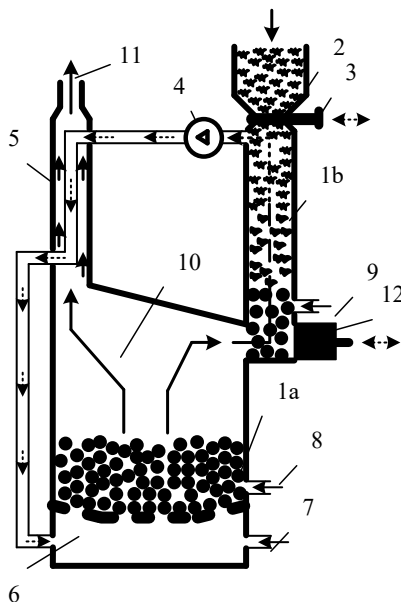


Рис. 1. Принципиальна схема ГГ

Принцип роботи розглянемо на прикладі використання як вихідної сировини деревних відходів.

Робота на заданому режимі. У процесі роботи висока температура деревного вугілля в 1a може підтримуватися різними способами:

- шляхом продовження його горіння при подачі окислювача через 8;
- шляхом часткового окислення (спалювання) частини піролізних газів, що надходять у 6, під час подавання окислювача через 7 і проходження продуктів горіння через шар деревного вугілля;
- шляхом комбінації перших двох способів.

У міру карбонізації деревних відходів деревне вугілля, що утворилося, з нижнього сегмента 1b за допомогою пристрою 12 подається в 1a. З бункера 2 через клапан 3 відбувається поповнення піролізної частини 1b ГГ.

У процесі роботи ГГ управління процесом може здійснюватися за рахунок:

- зміни продуктивності димососа 4;
- зміни місця подачі окислювача (7, 8 або 9), різного угруповання цих місць, зміни об'ємів окислювача, що подається;
- зміни об'єму (швидкості) подачі деревного вугілля з нижнього сегмента частини 1b в 1a, зміни об'єму (швидкості) подачі вихідної сировини з бункера 2.

Математична модель процесу газогенерації

У рамках процесу термодеструкції вихідної сировини в ГГ можна виділити три складові частини: піроліз, горіння і газифікацію. Різні види ГГ відрізняються порядком проходження цих процесів. Процес вільного горіння різних речовин також включає ці три процеси. У разі прийняття моделі рівноважних хімічних реакцій у процесі вільного горіння вона може бути реалізована на основі методу [8]. Під час використання ГГ для отримання газоподібних продуктів мається на увазі використання процесу повільного піролізу і, відповідно, протікання хімічних реакцій, близьких до рівноважних. Отже, і в цьому випадку для опису параметрів процесу може бути використаний метод [8], але з деякими особливостями.

У разі вільного горіння подається кількість окислювача, необхідна для максимального ступеня окислення елементів вихідної сировини. У результаті продукти реакції перебувають у газоподібному стані (за винятком мінеральних речовин у вигляді золи). Вони мають мінімальну ентальпію, що визначається їхньою хімічною формулою. Більша частина ентальпії вихідної сировини реалізується у внутрішній енергії газоподібних продуктів реакції (їхній температурі). На протигагу цьому в газоподібних продуктах роботи ГГ, що визначається їхньою хімічною формулою, прагнуть зберегти якомога більшу частину ентальпії вихідної сировини. Для цього забезпечують мінімально необхідну температуру газифікації вихідної сировини завдяки обмеженню кількості окислювача, що подається. Як особливість з'являється частина не газифікованого вуглистою залишку. Під час запису моделі необхідно враховувати наявність вуглецю як у газоподібних продуктах реакції (CO , CO_2), так і в конденсованій фазі.

Ентальпія продуктів роботи ГГ, що визначається їхньою хімічною формулою, тим вища, чим більша додаткова енергія, що вноситься в систему в процесі реакції. У ГГ (рис. 1) для цього використовується теплообмінник 5. З його допомогою частина внутрішньої енергії газоподібних продуктів повертається в систему. Це визначає ще одну особливість запису моделі процесу. У балансі ентальпії необхідно враховувати не тільки ентальпію вихідної сировини й ентальпію окислювача, а й додаткову енергію, що вноситься через теплообмінник.

Беручи до уваги зазначені особливості, модель рівноважного процесу термодеструкції у вигляді [8] може бути записана таким чином:

– у різних дослідженнях, наприклад [9-10], показано ефективність кисневого дуття замість повітряного під час роботи ГГ, зокрема і з погляду підвищення енергетичної цінності одержуваного генераторного газу. З огляду на зниження вартості отримання технічного кисню, а також підвищення вартості традиційних енергоносіїв обираємо як окислювач кисень O_2 з ентальпією I_{O_2} (табличне значення).

– виходячи з формули сухої деревини та її ентальпії, а також відомої її вологості, розраховується ентальпія $I_{др}$ вологої деревини та її бруто формула. Вона має вигляд:

$$C_{b_c} H_{b_H} O_{b_O}, \quad (1)$$

де b_C, b_H, b_O – кількість атомів відповідних елементів у бруто-формулі вологих деревних відходів.

– виходячи з (1) і складу окислювача записується перелік речовин, які можуть бути присутніми в кінцевих продуктах реакції:

$$CO, CO_2, H_2, H_2O, CH_4, O_2, C_{v_2}. \quad (2)$$

Тут усі продукти реакції перебувають у газоподібному стані за винятком – вуглистою залишку.

У рівноважному процесі термодеструкції для речовин (2) можна записати рівняння хімічної кінетики відповідно до закону діючих мас. Оскільки продукти газоподібні, зручніше такий запис проводити з використанням їхніх парціальних тисків, а не мольних концентрацій. У цьому випадку в розрахунках необхідно враховувати не один моль вихідної сировини (разом з окислювачем), а деяку кількість її молів (M_T), що приводить до чисельної рівності мольної концентрації і парціального тиску. Ця величина визначається в процесі розрахунків. Для продуктів (2) запишемо рівняння закону діючих мас:

$$\frac{P_C \cdot P_O}{P_{CO}} = K_{CO}(T); \quad \frac{P_C \cdot P_{O_2}^2}{P_{CO_2}} = K_{CO_2}(T); \quad \frac{P_C \cdot P_H^4}{P_{CH_4}} = K_{CH_4}(T); \quad \frac{P_C}{P_{C_{v_2}}} = K_{C_{v_2}}(T); \quad (3)$$

$$\frac{P_H^2}{P_{H_2}} = K_{H_2}(T); \quad \frac{P_H^2 \cdot P_O}{P_{H_2O}} = K_{H_2O}(T); \quad \frac{P_O}{P_{O_2}} = K_{O_2}(T). \quad (4)$$

Тут у знаменниках парціальні тиски відповідних речовин. У чисельниках парціальні тиски атомів хімічних елементів, що входять до цих речовин. Показник ступеня дорівнює кількості відповідних атомів у формулі речовини. $K_{CO}(T); K_{CO_2}(T); K_{CH_4}(T); K_{C_{v_2}}(T); K_{H_2}(T); K_{H_2O}(T); K_{O_2}(T)$ – константи хімічної рівноваги відповідних речовин за поточної температури (табличні величини).

На відміну від газоподібних продуктів вуглисті залишок є конденсованою фазою. Але використання в останній формулі (3) для позначення кількості вуглистою залишку $P_{C_{v_2}}$ правомірне. У випадку, що розглядається, парціальні тиски дорівнюють мольним концентраціям відповідних речовин, що утворилися не з одного моля вихідної сировини, а з M_T молей. Тому $P_{C_{v_2}}$ слід розглядати не як позначення парціального тиску, а як мольну частку. Ця особливість впливає на хід розв'язання і буде розглянута нижче.

– Знаючи бруто-формулу (1) вихідної сировини (використовуваної деревини з урахуванням її вологості), визначається мольний стехіометричний коефіцієнт χ_0 як коефіцієнт перед окиснювачем у разі повної деструкції з його допомогою вихідної речовини:

$$C_{b_c} H_{b_H} O_{b_O} + \left(b_c + \frac{b_H}{4} - \frac{b_O}{2} \right) \cdot O_2 = b_c \cdot CO_2 + \frac{b_H}{2} \cdot H_2O. \quad (5)$$

У даному випадку:

$$\chi_0 = b_c + \frac{b_H}{4} - \frac{b_O}{2}. \quad (6)$$

Задаючи коефіцієнт надлишку окислювача α , визначається бруто-формула всієї паливної суміші (волога деревина + окислювач):

$$C_{b_c} H_{b_H} O_{(b_O+2\alpha\chi_0)} \quad (7)$$

Використовуючи (7), можна записати рівняння матеріального балансу шуканої моделі для кожного хімічного елемента, що входить у цю формулу:

для [C] $b_c \cdot M_T = P_{CO} + P_{CO_2} + P_{CH_4} + P_{C_{v_2}} + P_C. \quad (8)$

для [H] $b_H \cdot M_T = 2 \cdot P_{H_2} + 2 \cdot P_{H_2O} + 4 \cdot P_{CH_4} + P_H \quad (9)$

для [O] $(b_O + 2 \cdot \alpha \cdot \chi_0) \cdot M_T = P_{CO} + 2 \cdot P_{CO_2} + P_{H_2O} + 2 \cdot P_{O_2} + P_O \quad (10)$

Для замикання системи рівнянь використовується рівняння Дальтона:

$$P_\Sigma = P_{CO} + P_{CO_2} + P_{H_2} + P_{H_2O} + P_{CH_4} + P_{O_2} + P_C + P_H + P_O \quad (11)$$

Тут P_{Σ} – тиск усередині ГГ. Вуглисті залишок є конденсованою фазою і не вносить внеску в суму парціальних тисків. Тому $P_{C_{\text{в}}}$ в (11) відсутній.

Рівняння (3–4), (8–11) є замкнутою нелінійною алгебраїчною системою для визначення 11 величин:

$$P_{CO}, P_{CO_2}, P_{H_2}, P_{H_2O}, P_{CH_4}, P_{O_2}, P_{C_{\text{в}}}, P_C, P_H, P_O, M_T. \quad (12)$$

За необхідності в моделі можуть бути враховані додаткові продукти реакції як у газоподібному вигляді, так і в конденсованій фазі.

Особливості розв'язання

Одним зі способів розв'язання системи нелінійних алгебраїчних рівнянь є їхня лінеаризація та знаходження поправок шуканих величин. У процесі лінеаризації необхідно знайти похідні від членів нелінійних рівнянь. У розробленій моделі концентрація парів вуглистого залишку в ітераційному процесі пошуку наближеного розв'язку за заданої температури залишається постійною. Отже, похідна від неї дорівнює 0. Така особливість у разі зміни використовуваної моделі зберігатиметься щодо будь-якої речовини, що перебуває в конденсованій фазі. У цьому полягає особливість розрахунку на основі запропонованої моделі.

Метод розрахунку ґрунтується на доборі такої температури та визначенні відповідного їй складу продуктів реакції, щоб їхня сумарна ентальпія дорівнювала сумарній ентальпії початкових компонентів – вихідної сировини разом з окисником. У літературі наводиться ентальпія для різних газоподібних і рідких речовин. Але для горючих речовин у твердому вигляді зазвичай наводиться теплотворна здатність, а не ентальпія. Це стосується і деревини різного ступеня вологості. У цьому випадку ентальпія має бути попередньо розрахована.

Результати розрахунку складу продуктів газогенерації

Підготовка вихідних даних

Склад горючої частини деревини різних порід приблизно однаковий. Під час теплотехнічних розрахунків зазвичай приймають: С = 51; Н = 6.1; О = 42.3; N = 0.6%. Через наближеність розрахунків малою часткою азоту можна знехтувати. Виходячи з цього розглянемо брутто-формулу органічної частини сухих соснових відходів (без урахування вологості) у вигляді:

$$C_{42.5}H_{60.5}O_{26.4} \quad (13)$$

з ентальпією $I = -6516$ кДж/кг. Для спрощення розрахунків запишемо (13) у вигляді:

$$C_{42.5/42.5}H_{60.5/42.5}O_{26.4/42.5} \Rightarrow CH_{1.42}O_{0.62} \quad (14)$$

з молярною масою

$$\mu_c = 0.0233 \text{ кг/моль} \quad (15)$$

та ентальпією одного моля цього складу

$$I_{\theta} = -152.1 \text{ кДж/моль} \quad (16)$$

Наведені дані належать до абсолютно зневодненої деревини. Визначимо склад (брутто-формулу) та ентальпію деревинних відходів сосни за різної відносної вологості. Будемо виходити з визначення відносної вологості як:

$$\varphi = \frac{x}{\mu_c + x}, \quad (16)$$

де μ_c – молярна маса (15) абсолютно зневодненої деревини сосни, x – маса води. Із (16) випливає:

$$x = \frac{\varphi}{1 - \varphi} \cdot \mu_c. \quad (17)$$

З урахуванням молярної маси води $\mu_w = 0.018$ кг/моль з (17) визначається відповідна кількість молей води, що визначає розглянуту вологість. Наприклад, із (17) випливає, що за вологості $\varphi = 0.2$ (20%) з 1 молем деревини (15) має бути пов'язано

$$x = \frac{0.2}{1 - 0.2} \cdot 0.0233 \approx 0.0058 \text{ кг} \quad (18)$$

води, що відповідає ~ 0.32 моля. У цьому разі брутто-формула деревини з урахуванням (14) за такої вологості матиме вигляд:

$$CH_{1.42}O_{0.62} + 0.32 \cdot H_2O = CH_{1.42+0.32 \cdot 2}O_{0.62+0.32} = CH_{2.06}O_{0.94}. \quad (19)$$

За величини ентальпії води (табличне значення) $I_w = -285.8$ кДж/моль з урахуванням (16) ентальпія деревини за вологості 20% дорівнює:

$$I_{0.2} = I_{\theta} + 0.32 \cdot I_w = -243.6 \text{ кДж/моль}^2 \quad (20)$$

Розраховані за таким алгоритмом брутто-формули вологої деревини та відповідні їй ентальпії для деяких значень вологості φ наведено в табл. 1.

У розрахунках на основі моделі (3, 4, 8–11) окрім різних величин коефіцієнта надлишку окиснювача α ($\alpha < 1$) і різних величин вологості φ , може бути врахована частина енергії, що повертається в зону реакції завдяки теплообміннику (5, рис. 1). Облік цієї частини енергії можливий на основі такого алгоритму:

Таблиця 1

Брутто-формули та ентальпії деревини сосни

φ	0	0.2 (20%)	0.4 (40%)	0.6 (60%)
Брутто-формула	$CH_{1.42}O_{0.62}$	$CH_{3.15}O_{1.48}$	$CH_{3.15}O_{1.48}$	$CH_{5.3}O_{2.56}$
Ентальпія (кДж/моль)	-152.1	-243.6	-398.8	-706.6

– з усього складу продуктів газогенерації вибирають тільки газоподібні компоненти (за виключенням вугільного залишку) і визначають ентальпію I_c цієї газової суміші за температури процесу газогенерації;

– для цього ж складу газової суміші визначається ентальпія I_{oc} при температурі навколишнього середовища. При цьому вважається, що вода залишається в пароподібному стані (так само, як і при визначенні нижньої теплотворної здатності);

– різниця $\Delta I = (I_c - I_{oc})$ визначає максимально можливу величину енергії, яка може бути отримана при охолодженні газоподібної складової продуктів газогенерації. Частина (у відсотковому відношенні) цієї енергії додається до ентальпії вихідної речовини (20). В ітераційному процесі шукається розв'язок вихідної моделі.

Якість газоподібної складової продуктів газогенерації, одержуваних за різного поєднання величин α , φ і ΔI , може бути оцінена за сумарною теплотою згоряння простих газів (табличні величини), що входять до її складу. Слід врахувати, що під час зберігання в газгольдері або транспортування трубопроводом спочатку гарячі продукти газогенерації в багатьох випадках остигають практично до температури навколишнього середовища. Пари води, що входять до їхнього складу, практично повністю конденсуються і не враховуються при визначенні теплоти згоряння. Залишаються тільки горючі гази (CO , H_2 , CH_4) і вуглекислий газ (CO_2) як баласт. Співвідношення їхніх обсягів відоме з результатів розв'язання задачі визначення складу продуктів газогенерації.

Перелік і діапазон зміни параметрів розрахунку

У процесі розрахунків органічна частина вихідної сировини залишалася незмінною. Але мольний склад у вигляді його брутто-формули і, відповідно, молярна маса були змінними. Це відбувалося внаслідок урахування мінливої вологості деревини в діапазоні $\varphi=[0...0,6]$.

У процесі розрахунку враховувалася можливість повернення частини енергії гарячих газоподібних продуктів термодеструкції, що йдуть, через теплообмінник 5 (рис. 1) у зону реакції. Враховувалася частина енергії у формі тепла. Кількість енергії, що повертається, визначали у відсотковому співвідношенні в діапазоні $\Delta I = [0...70\%]$.

Процес термічної деструкції сировини розглядався у двох варіантах:

– з внутрішнім виділенням енергії за рахунок подачі окислювача (кисню) зі зміною коефіцієнта надлишку в діапазоні $\alpha=[0,2...0,6]$. Використання більшої кількості окислювача відповідало більшій вологості вихідної сировини;

– із зовнішнім підведенням енергії (без використання окислювача) – повільний піроліз.

Перелік величин результатів розрахунку

Для кожного поєднання значень параметрів розрахунку визначалися:

- температура рівноважної реакції;
- кількість молей вихідної речовини (з урахуванням вологості), необхідну для утворення 1 моля газоподібних продуктів реакції. Кількість конденсованої фази (вуглисті залишок) враховується окремо;
- склад продуктів реакції в мольних частках;
- нижча теплотворна здатність охолодженої газоподібної частини продуктів реакції (з урахуванням наявності вуглекислого газу, але без урахування парів води);
- нижча теплотворна здатність охолодженої газоподібної частини продуктів реакції, віднесена до 1 моля вихідної речовини (з урахуванням вологості).

Обговорення результатів обчислень*Оцінка адекватності результатів розрахунку*

Адекватність результатів розрахунків може бути оцінена шляхом їх порівняння з даними експериментальних досліджень. Але в галузі газифікації органічних речовин спостерігається широкий розкид експериментальних даних різних авторів [11–12] Порівняємо результати розрахунку з діапазонами варіювання експериментальних значень деяких величин.

У [11] наведено величину характерного значення нижчої теплотворної здатності піролізних газів у діапазоні 13–15 МДж/м³. Як правило експериментальні дослідження проводяться на зразках деревини повітряно сухої ($\varphi=0.15-0.2$) або кімнатно сухої ($\varphi=0.08-0.1$). На рис. 2 відображено результати розрахунку нижчої теплотворної здатності піролізних газів на основі запропонованої моделі за різної вологості деревини. З нього випливає, що за вологості $\varphi=0-0.2$ у діапазоні температур 800–900 К розрахункові величини відповідають експериментальним даним. Такі температури в багатьох випадках є характерними при дослідженнях процесу повільного піролізу.

При збільшенні температури і вологості сировини зростає частка водню в піролізних газах. Цей газ має високу гравіметричну характеристику теплотворної здатності. Але його теплотворна здатність, віднесена до одиниці

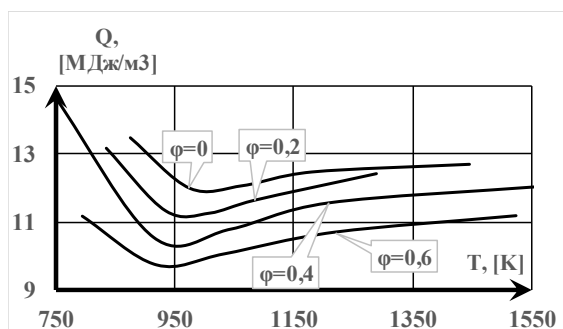


Рис. 2. Нижча теплотворна здатність піролізного газу за різної вологості деревини

за відповідних умов. Результати розрахунків показують, що зниження теплотворної здатності відбувається лише в деякому діапазоні зміни температури реакції. За відсутності підведення додаткової зовнішньої енергії або за підведення зовнішньої енергії постійної величини температура реакції газифікації змінюється внаслідок зміни величини α – коефіцієнта надлишку окислювача. Зі збільшенням значення α збільшується і температура реакції. Слід (або можна) говорити про залежність теплотворної здатності генераторного газу від коефіцієнта надлишку окислювача за деяких умов у реакції газогенерації. На рис. 3 і рис. 4 наведено графіки зміни нижчої теплотворної здатності генераторного газу для випадку відсутності зовнішнього підведення енергії. Нагрівання зони реакції відбувається тільки за рахунок внутрішнього виділення енергії під час окислення частини вихідної сировини. На рис. 3 відображено зміну теплотворної здатності залежно від температури в зоні реакції. На рис. 4 – залежно від коефіцієнта надлишку окислювача. З наведених графіків випливає, що в умовах, які розглядаються, зі збільшенням температури в зоні реакції зменшення теплотворної здатності газу може відбуватися під час переробки абсолютно сухої вихідної сировини.

На рис. 5 і рис. 6 наведено графіки зміни нижчої теплотворної здатності генераторного газу для випадку зовнішнього підведення частини енергії в зону реакції, наприклад, за допомогою теплообмінника 5 (рис. 1). У разі, що розглядається, передбачається повернення в зону реакції 25% енергії газів 11 (рис. 1), що залишають установку. З наведених графіків випливає, що в умовах, які ми розглядаємо, зі збільшенням температури в зоні реакції зменшення теплотворної здатності газу може відбуватися під час переробки вихідної сировини великої вологості ($\phi=0.4$).

Кількісне порівняння результатів розрахунків параметрів процесу газогенерації з експериментальними даними складне. Розкид експериментальних значень великий. Так у [13] після аналізу даних низки авторів наводяться такі діапазони зміни об'ємної концентрації газів: для CO 9–35 об%; для H_2 2–35 об%; для CH_4 1–5 об%; для CO_2 9,5–15 об%. У [12] (табл. 5) наведено дані за складом генераторного газу в разі дуття киснем. Описано тільки склад генераторного газу і його нижчу теплотворну здатність. Доводиться тільки припускати про параметри процесу, яким відповідають наведені величини. Будемо вважати, що в [12] розглядається процес без введення

об'єму, є низькою. Збільшення частки водню в суміші горючих газів зменшує її об'ємну теплотворну здатність. Такий ефект також відображається результатами розрахунку (рис. 2). Слід зазначити, що при цьому об'єм піролізних газів збільшується за рахунок конверсії парів води та вуглистою залишку (деревного вугілля).

У [12] зазначено, що низка авторів вказують на збільшення виходу газу і зниження його теплотворної здатності зі зростанням температури не тільки за піролізу (що відображено на мал. 2), а й за газифікації. За більш високих температур газифікації спостерігається менша кількість твердих частинок.

Виконані розрахунки показали, що подібний ефект існує, але лише за деяких умов. Можливо, що цей ефект відзначають ті автори, які проводили експериментальні дослідження

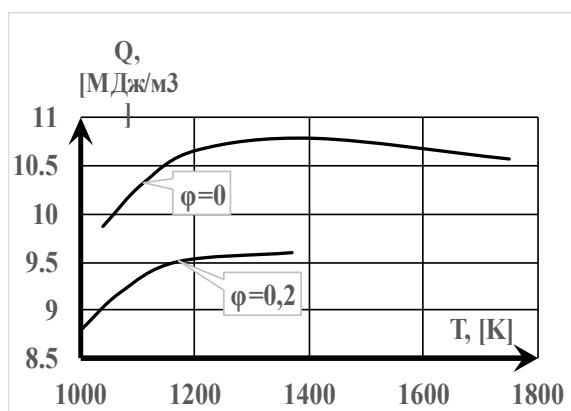


Рис. 3. Зміна нижчої теплотворної здатності залежно від температури в зоні реакції за відсутності зовнішнього підведення енергії

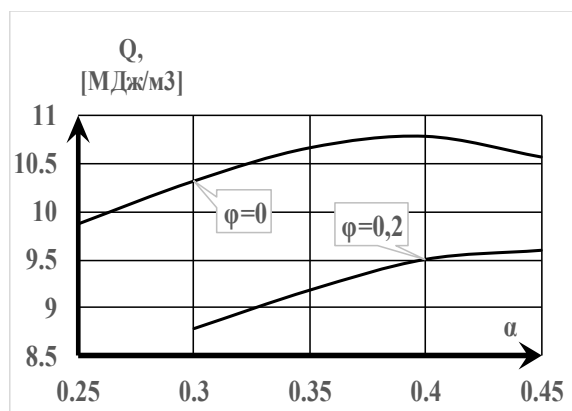


Рис. 4. Зміна нижчої теплотворної здатності залежно від коефіцієнта надлишку окислювача в зоні реакції за відсутності зовнішнього підведення енергії

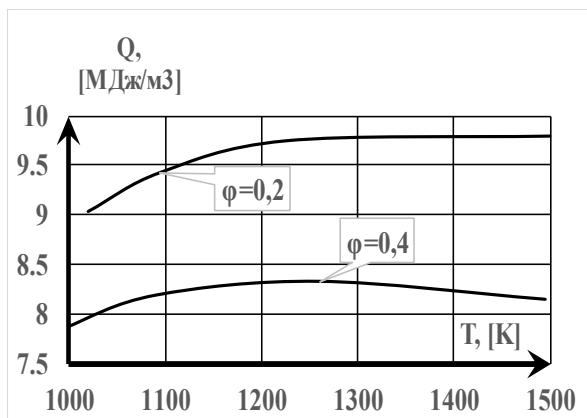


Рис. 5. Зміна нижчої теплотворної здатності залежно від температури в зоні реакції за наявності зовнішнього підведення енергії

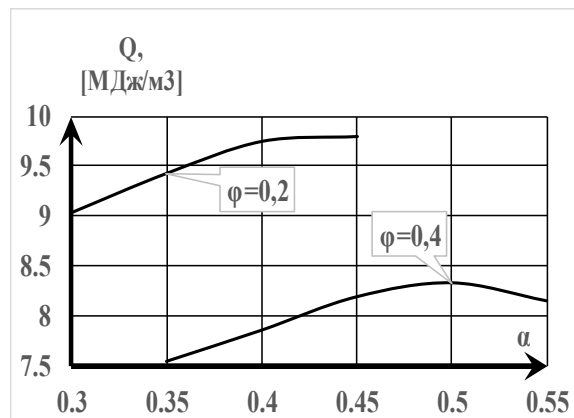


Рис. 6. Зміна нижчої теплотворної здатності залежно від коефіцієнта надлишку окислювача в зоні реакції за наявності зовнішнього підведення енергії

додаткової енергії. У багатьох дослідженнях зразки вихідної сировини перед газифікацією сушать. Будемо розглядати процес газифікації абсолютно сухої сировини деревини сосни. Кількість окислювача в [12] не обумовлюється. Розглянемо випадок $\alpha=0.35$. Для зазначених умов дані з [12] і результати розрахунку на підставі моделі, що подається, наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Продукти газифікації при кисневому дутті

Джерело даних	Складові (% об'єму)					$Q_{\text{ниж}}$ МДж/м ³
	H_2	CO	CO_2	CH_4	N_2	
[12]	32	48	15	2	3	10.4
Розрахунок	35.5	48.4	16.1	0	—	10.7

Розглянутому варіанту відповідає розрахункова температура 1205 K (932 °C). Дані, наведені в табл. 1, свідчать про добрий збіг за означених умов експериментальних і розрахункових величин. Відсутність N_2 у розрахунках визначено розглянутим варіантом моделі, що не враховує через малу кількість наявності азоту у вихідній сировині. Нульове значення для метану може бути пояснене використанням для розрахунку рівноважної моделі. В її рамках передбачається, що всі можливі процеси термічної деструкції завершені. В експериментальних дослідженнях час перебування газової суміші в реакційній зоні обмежений. Наявність метану в багатьох випадках (але не у всіх) може свідчити про незавершеність термічного розкладання вихідної органічної сировини. Але на можливість присутності метану в продуктах піролізу і газогенерації за деякого поєднання параметрів процесу вказують і результати розрахунку за рівноважною моделлю. Деякі з них наведено в таблиці 3.

Таблиця 3

Склад продуктів газогенерації

ΔI	ϕ	α	T, [K]	Кількість молей							$Q_{\text{ниж}}$ МДж/м ³
				M_T	CO	CO_2	CH_4	$C_{\text{уст}}$	H_2	H_2O	
0	0	0.25	1040	0.74	0.29	0.19	0.004	0.25	0.35	0.17	9.9
		0.3	1110	0.67	0.36	0.16	0.001	0.14	0.33	0.14	10.3
	0.4	0.35	900	0.45	0.05	0.25	0.007	0.15	0.24	0.45	7.3
		0.4	980	0.42	0.10	0.24	0.001	0.08	0.27	0.39	7.7
40%	0	0.2	1010	0.79	0.25	0.20	0.008	0.34	0.36	0.18	9.9
		0.25	1075	0.71	0.33	0.17	0.002	0.21	0.35	0.14	10.3
	0.4	0.35	940	0.44	0.07	0.24	0.004	0.12	0.27	0.41	7.7
		0.4	1010	0.41	0.11	0.24	0.001	0.06	0.28	0.37	8.0

У табл. 3 на відміну від табл. 2 наведені величини всіх компонентів газогенерації, що враховуються в розрахунках, зокрема водяна пара і вуглисті залишок. Сумарно кількість компонентів, що перебувають у газоподібному стані, дорівнює 1 молю (за умовами методу розрахунку). Усі газоподібні компоненти разом із вуглистим залишком утворені з кількості молей вихідної сировини, позначених як M_T . Величина ΔI позначає частку енергії газоподібних продуктів реакції, що повертається в зону реакції, через теплообмінник 5 (рис. 1)

У таблиці 4 подано результати розрахунку, що відповідають піролізу деревної сировини (тільки за рахунок зовнішнього обігріву, без використання окислювального агента).

Таблиця 4

Склад продуктів піролізу

φ	T, [K]	Кількість молей							$Q_{\text{низ}}$ МДж/м ³
		M_T	CO	CO ₂	CH ₄	C _{узд}	H ₂	H ₂ O	
0.2	835	0.85	0.03	0.18	0.094	0.55	0.28	0.41	13.2
	1010	0.67	0.2	0.12	0.014	0.34	0.48	0.19	11.3
	1290	0.54	0.42	0.02	0	0.10	0.51	0.04	12.4
0.4	750	0.60	0.01	0.14	0.095	0.36	0.16	0.60	14.6
	1045	0.45	0.18	0.12	0.004	0.14	0.46	0.23	10.8
	1580	0.40	0.34	0.04	0	0	0.47	0.15	12.1

Результати розрахунку, наведені в таблиці 4, відповідають даним експериментальних досліджень інших авторів. У піролізних газах присутня більша ніж у газогенераторних кількість метану. Зі зростанням температури його кількість зменшується аж до повного зникнення. Це може бути пояснено збільшенням ступеня конверсії метану на розпеченому вуглистому залишку (деревному вугіллі) в присутності парів води. Збільшується кількість водню і чадного газу з одночасним зменшенням вуглистого залишку аж до повної його конверсії. Зі збільшенням температури в реакційній зоні теплотворна здатність $Q_{\text{низ}}$ газоподібної фази зменшується. Це можна пояснити зменшенням частки найкалорійнішого газу метану та збільшення частки найменш калорійного водню. Слід зазначити більш значне зниження теплотворної здатності при середній температурі в реакційній зоні з деяким її підвищенням зі зростанням температури.

Висновки та перспективи

1. У рамках моделі рівноважних хімічних реакцій запропоновано метод розрахунку параметрів і складу газової суміші, що утворюється під час роботи комбінованого ГГ за різного складу, вологості вихідної деревної сировини. Порівняння результатів розрахунку з даними експериментальних досліджень інших авторів показало адекватне відображення за допомогою запропонованої моделі процесів газогенерації та піролізу, які відбуваються. Особливість розрахунку на основі рівноважних хімічних реакцій дає змогу коректно використовувати отримані результати для опису процесів, що протікають повільно. Можна розглядати отримані результати як гранично можливі, граничні.

2. Побудова моделі газифікації деревної сировини за допомогою кисневого дуття дала змогу продемонструвати можливості пропонованого підходу за мінімізації обчислювальних витрат. Збільшення в моделі переліку можливих хімічних реакцій дасть змогу в рамках єдиного підходу досліджувати процеси горіння, піролізу та газифікації. Можуть використовуватися будь-які окислювальні агенти. Наприклад, повітряне, кисневе, пароповітряне, парокисневе, парове дуття. Може бути враховано різний спосіб внесення додаткової зовнішньої енергії. Наприклад, через огорожувальні конструкції (теплообмінники), з паровим дуттям. Наслідком розширення моделі буде збільшення кількості рівнянь у системі алгебраїчних нелінійних рівнянь і, відповідно, ускладнення її розв'язання.

Список використаної літератури

1. Hanchate N. Biomass gasification using dual fluidized bed gasification systems: A review [Text] / N. Hanchate, S. Ramani, C.S. Mathpati, V. H. Dalvi //, Journal of Cleaner Production, Volume 280, Part 1, 2021, 123148, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123148>
2. Самилін О.О. Сучасні енергоефективні технології використання відходів біомаси в сільському, лісовому та комунальному господарствах [Текст] / О.О. Самилін, Н.М. Цивенкова, А.А. Голубенко// Вісник ЖНАЕУ № 1, 2009, с. 269–278.
3. Ткаченко С.Й. Перспективні напрямки використання біомаси як джерела енергії [Текст] / С.Й. Ткаченко, Л.А. Боднар, А.О. Юзюк // Вісник Вінницького політехнічного інституту. 2011. № 2, с. 68–73. <https://visnyk.vntu.edu.ua/index.php/visnyk/article/view/1396/1396>
4. Kurkela E. Review of Finnish biomass gasification technologies [Text] / E. Kurkela // 2023. https://www.researchgate.net/publication/30482338_Review_of_Finnish_biomass_gasification_technologies
5. Sarkar S. Biofuels and biochemicals production from forest biomass in Western Canada [Text] / S. Sarkar, A. Kumar, A. Sultana // Energy. Volume 36, Issue 10, 2011, Pages 6251–6262. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.07.024>
6. Сайт компанії CHOREN. <https://www.choren.com/en/technology/choren-coal-gasification/>
7. Брунеткін В.О. Комбінований шаровий газогенератор [Текст] / В.О. Брунеткін, В.О. Давидов // The 22th International scientific and practical conference “Modern theories and improvement of world methods” (June 06–09, 2023)

Helsinki, Finland. International Science Group. 2023. p. 440–443. ISBN – 979-8-88992-687-0. <https://doi.org/10.46299/ISG.2023.1.22>

8. Брунеткин А.И. Метод определения состава горючих газов при их сжигании [Текст] / А.И. Брунеткин, М.В. Максимов // Науковий вісник Національного гірничого університету. 2015. № 5. С. 83–90. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvngu_2015_5_16

9. Cerone N. Gasification of Wood and Torrefied Wood with Air, Oxygen, and Steam in a Fixed-Bed Pilot Plant [Text] / N. Cerone, F. Zimbardi, A. Villone, N. Strjugas, E. G. Kiyikci // Energy Fuels 2016, 30, 4034–4043. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00126>

10. Weiland F. Pressurized Oxygen Blown Entrained-Flow Gasification of Wood Powder [Text] / F. Weiland, H. Hedman, M. Marklund, H. Wiinikka, O. Öhrman, R. Gebart // Energy & Fuels, 2013, 27 (2), 932–941, <https://doi.org/10.1021/ef301803s>

11. Bureika G. Alternative Carbonless Fuels for Internal Combustion Engines of Vehicles. [Text] / G. Bureika, J. Matijošius, A. Rimkus // Ecology in Transport: Problems and Solutions. Lecture Notes in Networks and Systems, vol 124. 2020. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-42323-0_1

12. Couto N. Influence of the Biomass Gasification Processes on the Final Composition of Syngas [Text] / N. Couto, A. Rouboa, V. Silva, E. Monteiro, K. Bouziane // Energy Procedia, Volume 36, 2013, P. 596–606. ISSN 1876-6102. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.068>

13. Lyons Cerón A. Effect of Woody Biomass Gasification Process Conditions on the Composition of the Producer Gas [Text] / A. Lyons Cerón, A. Konist, H. Lees, O. Järvi // Special Issue Selected Papers from the 9th European Conference on Renewable Energy Systems (ECRES2021), Sustainability 2021, 13(21), 11763 <https://doi.org/10.3390/su132111763>

References

1. Hanchate N., Ramani S., Mathpati C.S., Dalvi V. H. (2021). Biomass gasification using dual fluidized bed gasification systems: A review, Journal of Cleaner Production, Volume 280, Part 1, 2021, 123148, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123148>

2. Samilin O.O., Tsivenkova N.M., Golubenko A.A. (2009). Suchasni energoefektivni tehnologii vikoristannya vidhodiv biomasi v silskomu, lisovomu ta komunalnomu gospodarstvah. [Modern energy-efficient technologies for the use of biomass waste in agriculture, forestry and municipal services]. Visnik ZhNAEU, № 1, s. 269–278.

3. Tkachenko S.Y., Bodnar L.A., Yuzyuk A.O. (2011). Perspektivni napryamki vikoristannya biomasi yak dzherela energii. [Promising areas of biomass use as an energy source]. Visnik Vinnitskogo politechnogo institutu. № 2, s. 68–73.

4. Kurkela E. (2023). Review of Finnish biomass gasification technologies. https://www.researchgate.net/publication/30482338_Review_of_Finnish_biomass_gasification_technologies

5. Sarkar S., Kumar A., Sultana A. (2011). Biofuels and biochemicals production from forest biomass in Western Canada. Energy. Volume 36, Issue 10, 2011, Pages 6251–6262. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.07.024>

6. Сайт компании CHOREN. <https://www.choren.com/en/technology/choren-coal-gasification/>

7. Brunetkin V.O., Davidov V.O. (2023). Kombinovaniy sharoviy gazogenerator. [Combined gas generator with a layer]. The 22th International scientific and practical conference “Modern theories and improvement of world methods” (June 06–09, 2023) Helsinki, Finland. International Science Group. 2023. p. 440–443. ISBN – 979-8-88992-687-0. <https://doi.org/10.46299/ISG.2023.1.22>

8. Brunetkin A.I., Maksimov M.V. (2015). Metod opredeleniya sostava goryuchih gazov pri ih szhigani. [Method for determining the composition of combustible gases during combustion]. Naukoviy vsnik Natsionalnogo glrничого unIversitetu. № 5. S. 83–90. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvngu_2015_5_16

9. Cerone N., Zimbardi F., Villone A., Strjugas N., Kiyikci, E. G. (2016). Gasification of Wood and Torrefied Wood with Air, Oxygen, and Steam in a Fixed-Bed Pilot Plant. Energy Fuels 2016, 30, 4034–4043. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00126>

10. Weiland F., Hedman H., Marklund M., Wiinikka H., Öhrman O., Gebart R. (2013). Pressurized Oxygen Blown Entrained-Flow Gasification of Wood Powder. Energy & Fuels, 2013, 27 (2), 932–941, <https://doi.org/10.1021/ef301803s>

11. Bureika G., Matijošius J., Rimkus A. (2020). Alternative Carbonless Fuels for Internal Combustion Engines of Vehicles. Ecology in Transport: Problems and Solutions. Lecture Notes in Networks and Systems, vol 124. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-42323-0_1

12. Couto N., Rouboa A., Silva V., Monteiro E., Bouziane K. (2013). Influence of the Biomass Gasification Processes on the Final Composition of Syngas. Energy Procedia, Volume 36, 2013, P. 596–606. ISSN 1876-6102. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.068>

13. Lyons Cerón A., Konist A., Lees H., Järvi O. (2021). Effect of Woody Biomass Gasification Process Conditions on the Composition of the Producer Gas. Special Issue Selected Papers from the 9th European Conference on Renewable Energy Systems (ECRES2021), Sustainability 2021, 13(21), 11763 <https://doi.org/10.3390/su132111763>