

ГАЗИФИКАЦИЯ НЕФТЕШЛАМОВ И НЕФТЕКОКСА МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННОЙ ПУШКИ

С. М. Фролов¹, В. А. Сметанюк², И. А. Садыков³, А. С. Силантьев⁴, Ф. С. Фролов⁵,
Р. Г. Гапар⁶, В. Я. Попкова⁷, Я. К. Хасяк⁸, А. Г. Буяновская⁹, Р. У. Таказова¹⁰,
Т. В. Дударева¹¹, В. Г. Бекешев¹², А. Б. Воробьёв¹³, А. В. Иноземцев¹⁴, Я. О. Иноземцев¹⁴

Аннотация: Новая технология газификации органических отходов высокотемпературным газифицирующим агентом (ВГА) на основе продуктов газовой детонации метаноокислородной смеси с температурой выше 1500–2000 °С применена для газификации трех видов нефтеотходов: грунтового нефтешлама (ГН), резервуарного нефтешлама (РН) и нефтекокса — продукта вторичной переработки нефти, которые представляют собой смеси разветвленных алифатических углеводородов с небольшим количеством ароматических углеводородов, содержат большое количество углерода (77–85 % (вес.)) и серы (2,1–3,5 % (вес.)) и имеют высшую теплоту сгорания на уровне 28–36 МДж/кг. Эксперименты показывают, что сухие продукты газификации содержат 80–90 % (об.) горючего газа, который содержит 40%–45% CO, 28%–32% H₂, 5%–10% CH₄ и 4%–7% неконденсируемых C₂–C₃ углеводородов. Процесс газификации сопровождается уносом массы из реактора в виде ультрадисперсных твердых зольных частиц размером около 1 мкм. Зольные частицы имеют мезопористую структуру с удельной поверхностью от 3,3 до 15,2 м²/г и широким разбросом размеров пор от 3 до 50 нм. Измеренные температуры стенки реактора-газификатора (600–630 °С) хорошо согласуются с расчетным значением термодинамической равновесной температуры продуктов газификации (приблизительно 730 °С). Измеренное содержание CO в продуктах газификации хорошо согласуется с термодинамическим расчетом, а пониженное содержание H₂ и повышенные содержания CH₄, CO₂ и C_xH_y, по-видимому, связаны с неоднородным распределением массового отношения «отходы/ВГА» в реакторе-газификаторе. Для повышения выхода водорода необходимо улучшать смешение отходов с ВГА. Предложено смешивать измельченный нефтекокс с нефтешламом с образованием пасты и подавать комбинированные отходы в реактор-газификатор с помощью поршневого податчика специальной конструкции.

Ключевые слова: высокотемпературная газификация органических отходов; продукты газовой детонации; нефтеотходы; продукты газификации; зольные частицы; унос массы

DOI: 10.30826/CE24170207

EDN: RIVRAW

1 Введение

1.1 Известные технологии газификации органических отходов

В настоящее время наиболее экономически эффективной технологией переработки отходов считается термическая переработка жидких/твердых органических отходов водяным паром [1] и диокси-

дом углерода [2], особенно когда необходимое для переработки тепло получается экологически чистым способом (например, с помощью плазменных [3] или микроволновых разрядов [4] или солнечного излучения [5]), отличным от сжигания сырья.

Преимущества водяного пара и/или диоксида углерода как газифицирующих агентов хорошо из-

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, smfrol@chph.ras.ru

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, smetanuk@mail.ru

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, ilsadykov@mail.ru

⁴Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, silantevu@mail.ru

⁵Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, f.frolov@chph.ru

⁶ООО «Инновационный технический центр», srg19111972@gmail.com

⁷Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, vega.popkova@chph.ras.ru

⁸Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, hasiak1996@gmail.com

⁹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, analyst@ineos.ac.ru

¹⁰Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, rina@ineos.ac.ru

¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, yandava@mail.ru

¹²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, bvg495@yandex.ru

¹³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, ynm07@mail.ru

¹⁴Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, vectrl@yandex.ru

вестны [6]: (1) получаемый газ не содержит других газов-разбавителей; (2) требуемое количество газифицирующего агента минимально; (3) использование смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ позволяет управлять составом получаемого газа; (4) получаемый газ не содержит диоксинов и фуранов [7]; (5) количество водорода, получаемого при паровой газификации биомассы, в несколько раз больше, чем при ее воздушной газификации.

Все технологии газификации подразделяются, с одной стороны, на автотермические и аллотермические и, с другой стороны, на низкотемпературные и высокотемпературные технологии [8]. В автотермических технологиях используется тепло, выделяющееся в реакторе-газификаторе за счет добавления кислорода или воздуха для частичного сгорания сырья. В аллотермических технологиях используется тепло, поступающее из внешних источников [9].

К технологиям низкотемпературной газификации относят технологии с рабочими температурами ниже 1000°C . Получаемый газ обычно загрязнен смолами, CO_2 и твердыми частицами, а также сложными соединениями хлора, серы и щелочных металлов. Поэтому очистка газа от различных примесей является необходимым этапом таких технологий. Побочные продукты низкотемпературной газификации — твердые остатки, называемые полукоксом и шлаком. Полукокс в основном состоит из углерода, но может содержать некоторое количество водорода и кислорода, а также неорганическую золу. Шлак — это стеклообразное вещество, которое считается безопасным и может использоваться в строительном секторе. Основные недостатки технологий низкотемпературной газификации — низкие выход и качество получаемого газа и сложность управления технологическим процессом ввиду его большой продолжительности. Современные тенденции развития низкотемпературной газификации в основном связаны с предварительной обработкой сырья и повышением его реакционной способности за счет использования катализаторов и смешения с другими типами сырья [10].

К технологиям высокотемпературной газификации относят технологии с рабочими температурами выше 1200°C . Такие температуры достигаются при горении, в плазме и при фокусировке солнечного или лазерного излучения. При таких высоких температурах продуктами газификации являются высококачественный синтез-газ и шлак, причем получаемый синтез-газ состоит в основном из H_2 и CO , а содержание углеводов выше $\text{C}_1\text{—C}_2$ незначительно. При этом соединения щелочных

металлов, хлора и серы принимают простейшую химическую структуру. Основные преимущества технологий газификации высокотемпературным водяным паром/ CO_2 — это высокое качество синтез-газа вследствие полного отсутствия или незначительного содержания смол и CO_2 , высокая эффективность газификации вследствие полного отсутствия или небольших остатков смол и полукокса, простота управления качеством синтез-газа благодаря короткому времени пребывания сырья в реакторе-газификаторе и высокий выход синтез-газа благодаря использованию внешних источников энергии для производства тепла, необходимого для газификации. Несмотря на эти преимущества, технологиям плазменной и солнечной газификации присущи недостатки, которые ограничивают их широкое применение. Технологии промышленного масштаба, основанные на дуговой и микроволновой плазме, требуют огромной электроэнергии для газоплазменного перехода, который выглядит излишним, поскольку типичная рабочая температура плазменных реакторов-газификаторов составляет примерно $1300\text{—}1700^\circ\text{C}$. К тому же срок службы дорогостоящих дуговых электродов ограничен. Вследствие высоких рабочих температур стенки реакторов-газификаторов должны быть водоохлаждаемыми и изготовлены из специальных конструкционных материалов с огнеупорной футеровкой. Эффективность газификации микроволновой плазмой зависит от свойств сырья. Главный недостаток газификации органического сырья с помощью фокусировки солнечного излучения — ее зависимость от времени суток и времени года.

Особый интерес представляет предложенная нами новая технология газификации органических отходов в среде ВГА на основе смеси водяного пара и диоксида углерода с температурой выше $1500\text{—}2000^\circ\text{C}$ [11]. Способность такого ВГА газифицировать жидкие/твердые органические отходы, не оказывая негативного воздействия на окружающую среду, хорошо известна [8]. При температуре выше 1500°C смолы и полукоксы, образующиеся на начальных стадиях процесса газификации, полностью превращаются в синтез-газ, в идеале состоящий только из водорода и оксида углерода в пропорции, зависящей от сырья, тогда как охлажденный минеральный остаток состоит из безопасных простых оксидов и водных растворов бескислородных кислот, таких как HCl , HF , H_2S и др. и аммиак NH_3 [12–14]. Минеральный остаток можно использовать в качестве добавок к строительным материалам, а кислоты можно отделять и концентрировать. Иными словами, новая технология газификации органических отходов потенци-

ально позволяет их полную переработку в полезные продукты без выбросов в атмосферу и воды.

В данной работе новая технология применена для газификации трех видов нефтеотходов: ГН, РН и нефтекокса — продукта вторичной переработки нефти, которые опасны для окружающей среды и для здоровья людей и животных.

1.2 Новая технология газификации органических отходов

Сущность новой технологии газификации органических отходов с помощью ВГА состоит в том, что органические отходы, непрерывно подаваемые в зону газификации, подвергаются импульсно-периодическому воздействию ВГА, генерируемого в импульсно-детонационной пушке (ИДП), а продукты газификации непрерывно истекают из проточного реактора-газификатора и направляются потребителю либо полностью, либо частично, если часть продуктов газификации используется для самозапитки ИДП. Импульсно-детонационная пушка представляет собой трубу с одним закрытым и другим открытым концом. Закрытый конец трубы снабжен патрубками для подачи горючего и окислителя из соответствующих коллекторов с регулирующими клапанами. Рабочий цикл начинается с подачи в ИДП компонентов горючей смеси: горючего (водород или любое углеводородное горючее) и окислителя (кислород, воздух или воздух, обогащенный кислородом). После зажигания горючей смеси свечой зажигания, ускорения пламени и перехода горения в детонацию по горючей смеси с очень большой скоростью (1800–2200 м/с) распространяется детонационная волна, которая превращает смесь в продукты детонации, состоящие в основном из водяного пара и диоксида углерода при очень высоких температуре и давлении. Когда детонационная волна выходит через открытый конец трубы в реактор-газификатор, высокотемпературные продукты детонации расширяются в реактор-газификатор в виде плотной высокоскоростной струи со скоростью в среднем выше 1000 м/с, а давление в ИДП снижается. Когда давление в ИДП снижается до давления в реакторе-газификаторе, через патрубки на закрытом конце трубы подаются новые порции компонентов горючей смеси: горючего и окислителя. Когда ИДП заполняется горючей смесью, срабатывает свеча зажигания, и начинается следующий рабочий цикл.

Генератор ВГА — ИДП — работает в импульсном режиме, причем частота импульсов в основном определяется временем заполнения трубы, так как

это время на порядок превышает суммарное время, необходимое для зажигания и ускорения пламени, перехода горения в детонацию и распространения детонации вдоль ИДП. Средние параметры выходящей струи ВГА (температура, состав, скорость и др.) определяются составом горючей смеси. Открытый конец ИДП присоединяется к проточному реактору-газификатору компактной геометрической формы, что позволяет избежать образования долгоживущих застойных зон, способствующих накоплению отходов и их шлакованию внутри реактора-газификатора. Проточный реактор-газификатор может охлаждаться водой. Импульсные ударные волны, выходящие из ИДП и обладающие огромной разрушительной силой, фрагментируют отходы на мельчайшие частицы, а также предотвращают агломерацию частиц и их прилипание к стенкам реактора-газификатора. Частицы отходов могут подвергаться многократным актам фрагментации последовательными падающими и отраженными ударными волнами и многократно вовлекаться в высокотемпературные вихревые структуры ВГА вдали от относительно холодных стенок во время их пребывания в реакторе-газификаторе. Реактор-газификатор включает в себя устройство для непрерывной подачи отходов и выходные магистрали для непрерывного отвода продуктов газификации (синтез-газа) и непрерывного или периодического удаления минеральных остатков. Среднее рабочее давление в реакторе-газификаторе должно быть немного выше атмосферного давления, чтобы предотвратить подсос атмосферного воздуха. В настоящее время такие установки для паровой газификации органических отходов, отвечающие специфическим требованиям с точки зрения рабочей температуры, времени пребывания сырья, состава получаемого синтез-газа и т.д., могут быть спроектированы, используя методы вычислительной газовой динамики [15] и модели равновесной газификации [16]. Технология реализована в экспериментальных установках и проверена на целом ряде органических отходов [17–20].

2 Материалы и методы

2.1 Нефтеотходы

В работе использовались три типа нефтеотходов: ГН, РН и нефтекокс.

Грунтовый нефтешлам — это неоднородная вязкая черная жидкость со слабым запахом углеводородов, с включениями сгустков, земли и воды (рис. 1, а). Плотность ГН 1–1,15 г/см³.



(а)



(б)



(в)

Рис. 1 Фотографии нефтеотходов: (а) ГН; (б) РН; (в) нефтекокс

Резервуарный нефтешлам — это черная жидкость, менее вязкая и более однородная, чем ГН, с сильным запахом легких углеводородов (похожая на краску) (рис. 1, б). Плотность 0,9–0,95 г/см³.

Нефтекокс — темно-серый порошок в основном с частицами размером 100–1000 мкм, но с имеющимися включениями крупных агрегатов размером до 10–15 мм (рис. 1, в). Насыпная плотность нефтекокса зависела от размера фракции и составляла в среднем 1–1,1 г/см³.

Образцы рассматриваемых отходов были изучены методами CHNS-анализа на автоматическом анализаторе CHNS/O PE 2400 Series II (Perkin Elmer, США), методами инфракрасной (ИК) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) спектроскопии на спектрометрах IRTracer-100 (Shimadzu, Япония) и INOVA 400 МГц (Varian, США) соответственно, а также на бомбовом калориметре АБК-1В (Россия) измерена их высшая теплота сгорания. Краткое описание методов приведено в приложении 1.

В табл. 1 представлены результаты элементного анализа образцов исследуемых нефтеотходов. Точность определения состава лучше 0,30 % (абс.). Обращает на себя внимание высокое содержание углерода (77–85 % (вес.)), водорода (4–12 % (вес.)) и серы (2,1–3,5 % (вес.)) в отходах, а также отсутствие золы в РН. Содержание азота не превышает 1%.

На рис. 2 показаны ИК-спектры ГН (рис. 2, а) и РН (рис. 2, б). Спектры изучаемых проб представляют собой совокупность полос поглощения, расположенных в двух спектральных областях: от 2500 до 3000 см⁻¹ и от 680 до 1500 см⁻¹ соответственно. Полосы поглощения в области от 2500 до 3000 см⁻¹ отвечают ассиметричным и симметричным валентным колебаниям связи С–Н в функциональных группах –СН₃ и –СН₂–. Полосы поглощения в областях 1377 см⁻¹ и 1462 и 1472 см⁻¹ отвечают деформационным колебаниям С–Н связей функциональных групп –СН₃ и –СН₂– соответственно. В области 740–890 см⁻¹ наблюдаются полосы, которые отображают колебания связей С–С в замещенных ароматических соединениях. Полосы 720 и 729 см⁻¹ соответствуют маятниковым колебаниям СН₂ групп. Важно отметить, что образцы не содержат воду: в диапазоне от 3000 до 3500 см⁻¹ сигналы отсутствуют.

На рис. 3 и 4 показаны ¹Н и ¹³С ЯМР-спектры пробы ГН (рис. 3) и РН (рис. 4). Пробы растворяли в тетрагидрофуране ССl₄ и отфильтровывали от механических частиц. Спектры снимались в ССl₄. Видно, что для обоих отходов спектры практически идентичны. На спектрах ¹Н

Таблица 1 Результаты элементного анализа образцов нефтеотходов

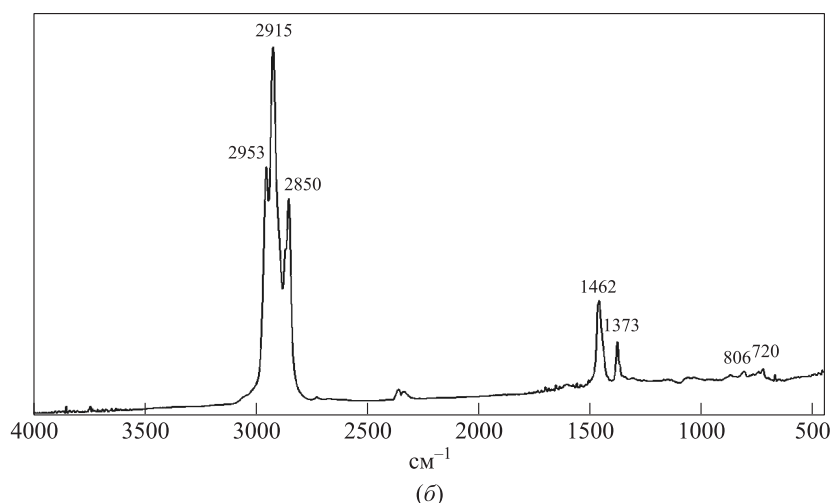
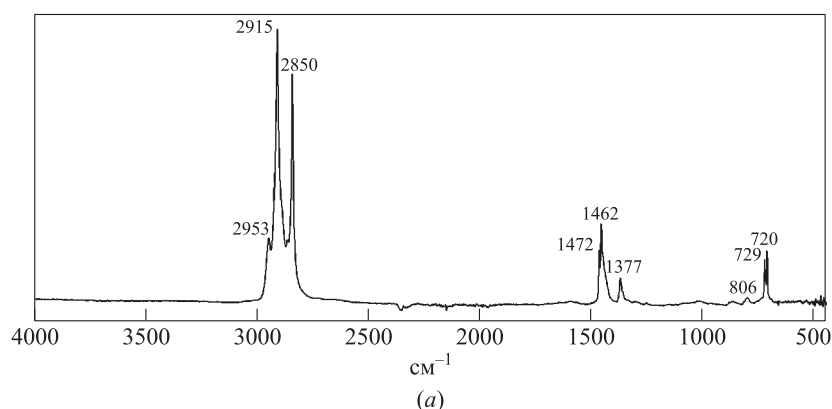
№	Отходы	C ^а , %	H ^а , %	N ^б , %	S ^г , %	зола ^а , %	Σ эл., %
1	ГН	76,63	11,15	до 0,5 ^д	3,28	8,43	99,9
2	РН ^г	84,96	11,98	0,56	2,14	—	99,64
3	Нефтекокс	82,38	3,88	1,00	3,53	7,00	97,79

^а Метод экспресс-гравиметрии.

^б Метод Дюма—Прегля—Коршун.

^в Визуальное титрование.

^г Анализы проведены после сушки безводным сульфатом натрия и фильтрации на фильтре Шотта ПОР111.

^д В ИК спектре сигналы азотсодержащих функциональных групп не обнаружены, атомы азота в пробе содержатся в следовых количествах либо практически отсутствуют.

Рис. 2 Инфракрасные спектры ГН (а) и РН (б)

в диапазоне 0,5–3,5 ppm наблюдаются сигналы, принадлежащие алифатическим атомам водорода; а в области от 6,5 до 8 ppm видны сигналы ароматических атомов водорода. Спектры ЯМР ¹³C содержат множество различных сигналов, видны сигналы углерода CH₃-групп 14,3 ppm и для CH₃ в ароматических группах 20,0 ppm. Также видны

группы сигналов, которые соответствуют метиленовым CH₂ (22,8–35,0 ppm) и CH функциональным группам (36,3–40,0 ppm). Сигналы ароматического углерода находятся в диапазоне 125–130 ppm. Спектры ЯМР подтверждают содержание небольшой доли ароматических углеводородов в образцах нефтешламов.

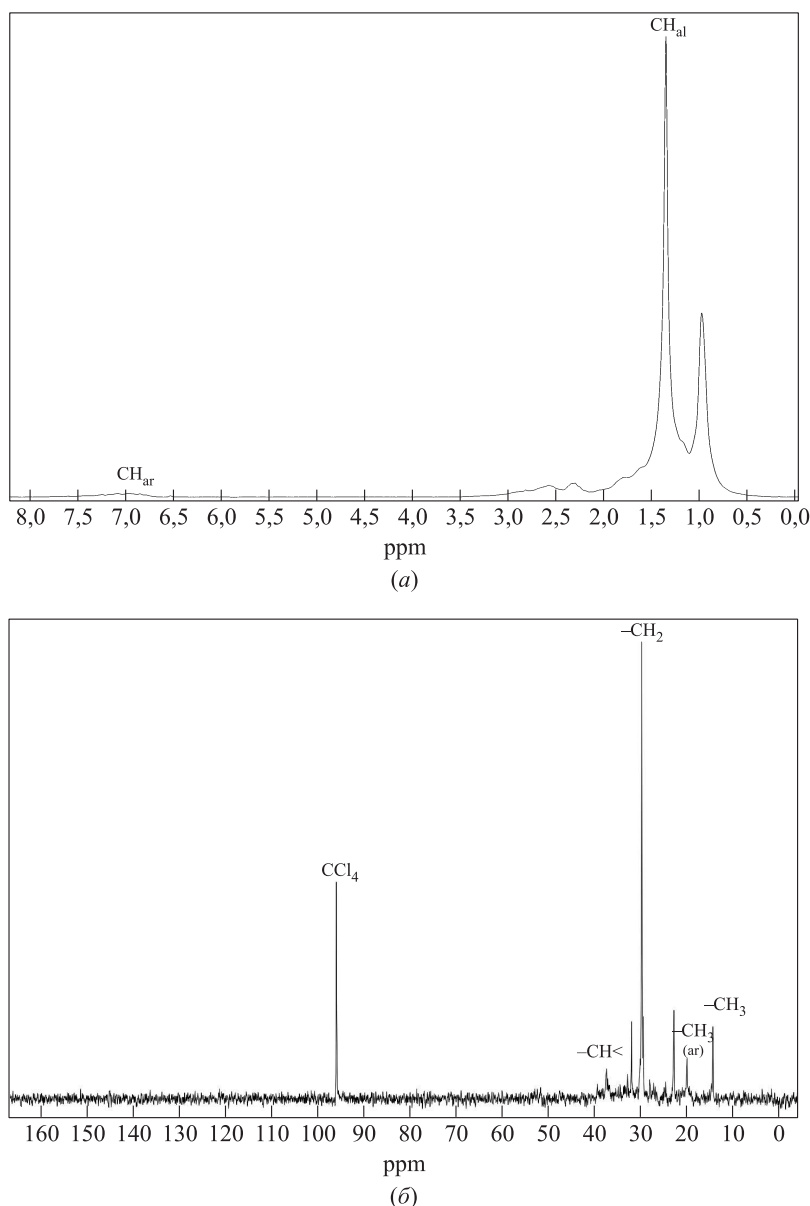


Рис. 3 ^1H (а) и ^{13}C (б) ЯМР-спектры пробы ГН

В табл. 2 приведены данные по высшей теплоте сгорания Q_S указанных отходов. Высшая теплота сгорания РН на 24% выше, чем у ГН, значение Q_S у нефтекокса на 12% больше, чем у РН.

Таким образом, по данным измерений рассматриваемые жидкие нефтешламы представляют собой смеси разветвленных алифатических углеводородов с небольшим количеством ароматических углеводородов, содержат большое количество углерода (77–85%(вес.)) и серы (2,1–3,5%(вес.)) и имеют высшую теплоту сгорания на уровне 28–36 МДж/кг.

2.2 Расчетные параметры газифицирующего агента

Чтобы получить представление о параметрах газифицирующего агента, получаемого с помощью детонации стехиометрической метанокислородной смеси, проведен термодинамический расчет. Расчетная скорость детонации Чепмена–Жуге (ЧЖ) составила 2380 м/с (число Маха $M_{CJ} = 6,74$). Температура, давление и плотность продуктов детонации в состоянии ЧЖ составили 3700 К, 2,94 МПа и 2 кг/м³ соответственно. Температура продуктов

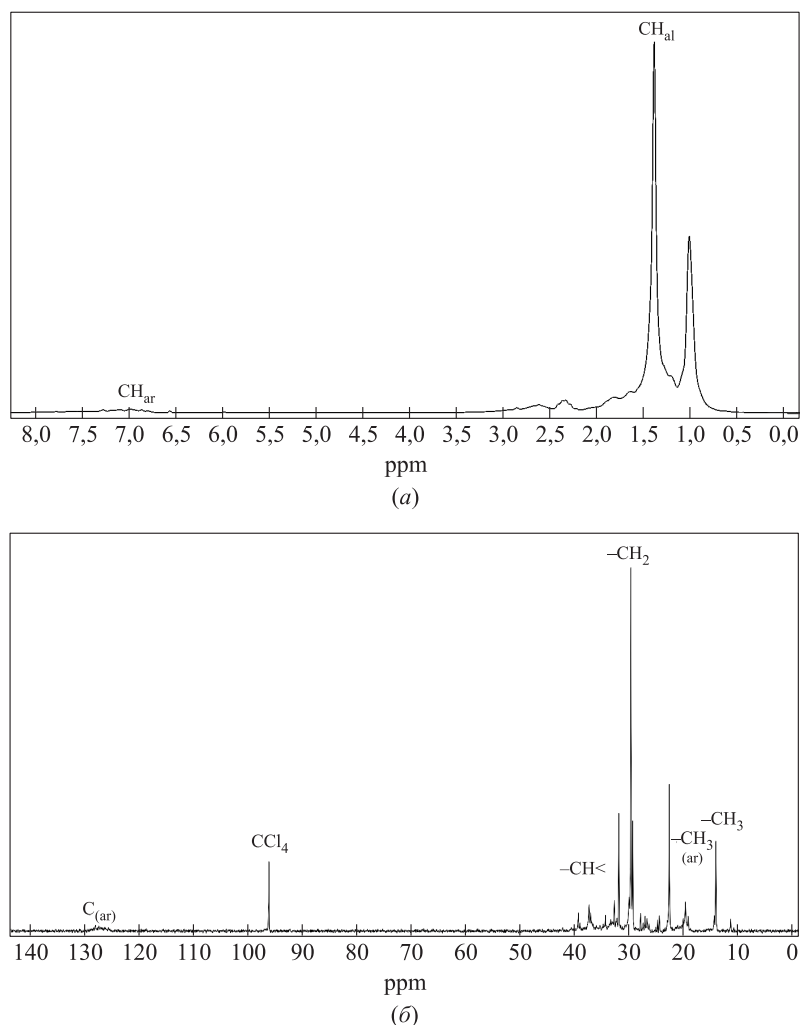


Рис. 4 ^1H (а) и ^{13}C (б) пробы РН

Таблица 2 Высшие теплоты сгорания исходных отходов

№	Отходы	Q_S^* , МДж/кг
1	ГН	$27,6 \pm 0,117$
2	РН	$36,4 \pm 0,011$
3	Нефтекокс	$40,8 \pm 0,414$

*Метод бомбовой калориметрии.

Таблица 3 Расчетный состав продуктов детонации стехиометрической метанокислородной смеси, расширенных до начального давления $P_0 = 0,1$ МПа

Вещество	Содержание, %(об.)
H_2O	48
CO_2	17
CO	12
H_2	6
O_2	7
$\text{O}, \text{H}, \text{OH}$	10

детонации, расширенных до начального давления $P_0 = 0,1$ МПа, составила 2852 К. В табл. 3 представлен состав продуктов детонации, расширенных до начального давления $P_0 = 0,1$ МПа.

2.3 Экспериментальная установка

Для проведения экспериментов по газификации нефтешламов и нефтекокса проведена модернизация имеющейся экспериментальной установки. Экспериментальная установка состояла из ИДП, вертикального реактора-газификатора и системы очистки отходящих газов (рис. 5). Импульсно-детонационная пушка присоединялась тангенциально к реактору-газификатору у его днища, а труба для отвода отходящих газов выходила из верхней крышки реактора-газификатора. На рис. 6 показаны фотографии ИДП и реактора-газификатора (рис. 6, а) и системы газоочистки (рис. 6, б).

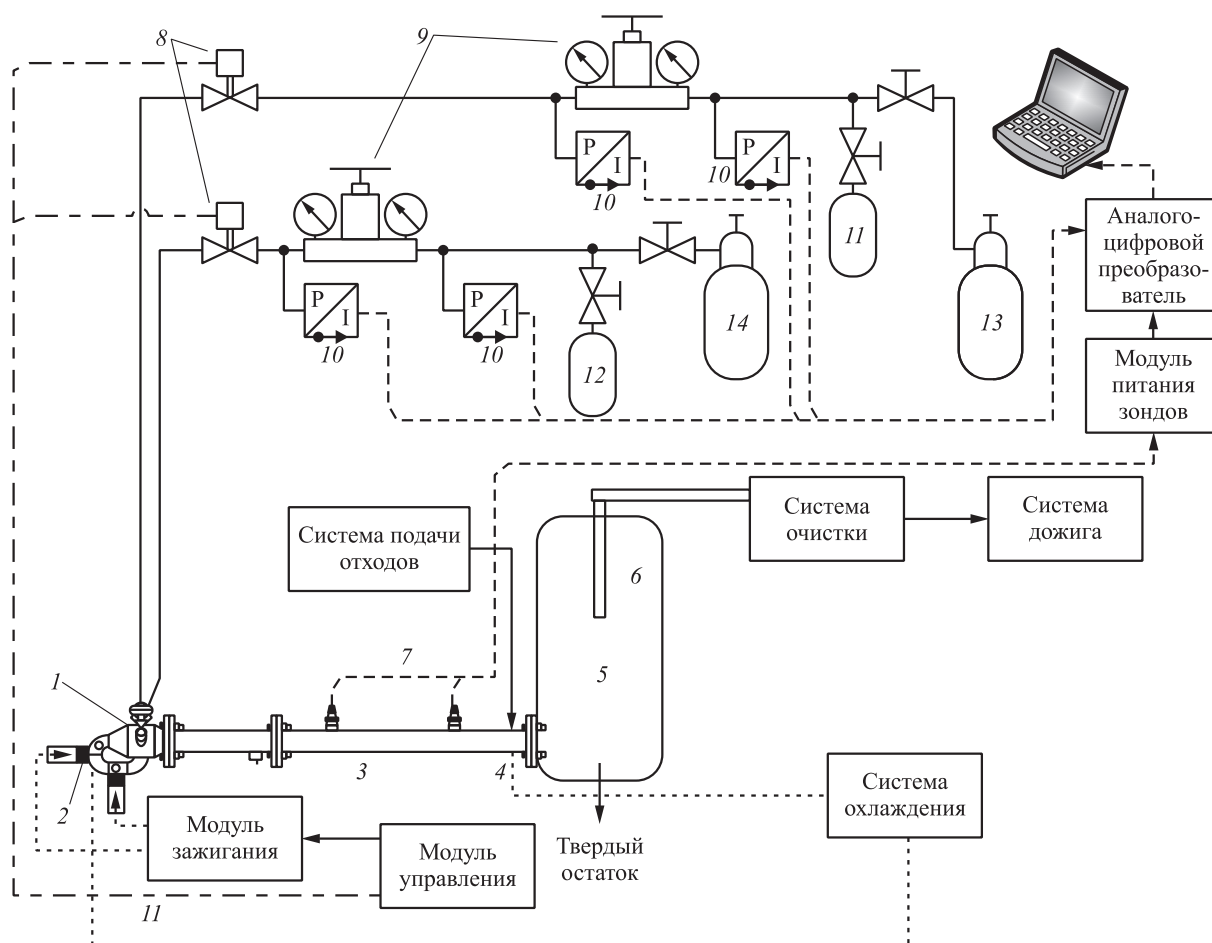


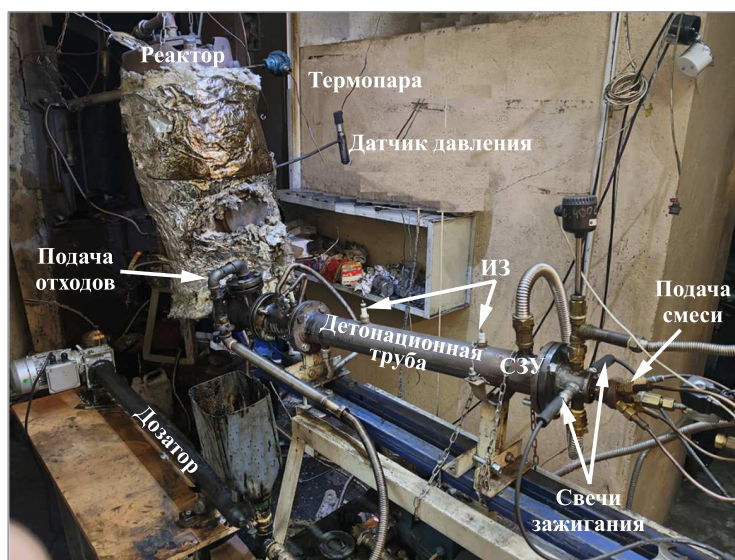
Рис. 5 Схема экспериментальной установки: 1 — СЗУ; 2 — свечи зажигания; 3 — рабочая секция ИДП; 4 — система охлаждения; 5 — реактор-газификатор; 6 — система отбора газов; 7 — ИЗ; 8 — клапаны кислородной и топливной магистралей; 9 — редукторы; 10 — датчики давления; 11 — ресивер кислорода; 12 — ресивер метана (природного газа); 13 — источник кислорода; 14 — моноблок метана (природного газа)

Импульсно-детонационная пушка представляла собой цилиндрическую трубу внутренним диаметром 50 мм, длиной 900 мм и объемом 1,8 л, снабженную смесительно-зажигающим устройством (СЗУ), рубашкой охлаждения и портами для установки ионизационных зондов (ИЗ), с помощью которых измерялась скорость детонации. В качестве горючей смеси в ИДП использовалась оклостехиометрическая метанокислородная смесь с коэффициентом избытка горючего, близким к 1. Импульсно-детонационная пушка работала в частотном режиме с рабочей частотой 1 Гц. При такой рабочей частоте средний расход метанокислородной смеси составлял 3,5–4 г/с.

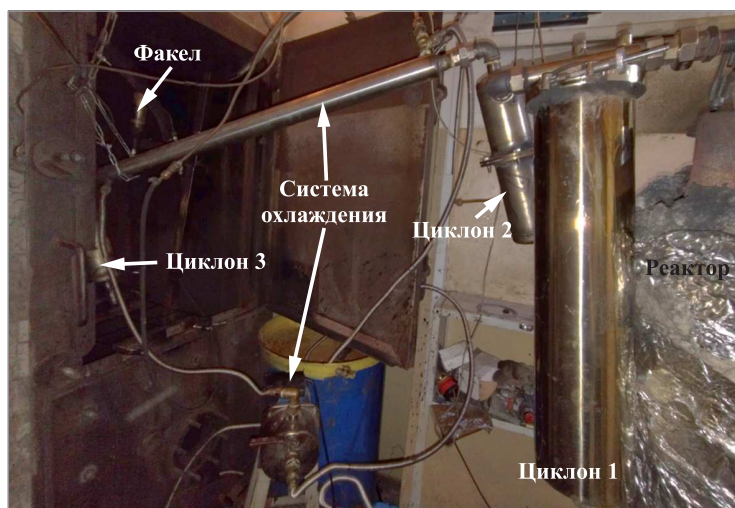
Скорость детонации в ИДП определялась с помощью двух ИЗ, расположенных на расстоянии 250 мм друг от друга (см. рис. 6, а). На рис. 7 показан пример записей двух ИЗ в 13 последовательных циклах работы установки (рис. 7, а)

и в одном их циклов при многократном увеличении (рис. 7, б). Детонация от цикла к циклу распространялась устойчиво со скоростью $2100 \pm \pm 100$ м/с. Эта скорость несколько ниже расчетной скорости (2380 м/с), что может быть связано с неполным смешением топливных компонентов в СЗУ.

Реактор-газификатор представлял собой 40-литровый объем, изготовленный из стандартного газового баллона. Верхний фланец реактора использовался для загрузки твердых отходов (нефтекокса) и удаления отходящих газов. Жидкие отходы (нефешламы), подавались в реактор-газификатор непрерывно через ИДП перед самым входом в реактор. Для этой цели был спроектирован и изготовлен специальный поршневой податчик объемом 2 л (на рис. 6, а — дозатор). Твердые отходы (порошок нефтекокса) либо загружались в реактор-газификатор до опыта в виде порции массой 1 кг, либо смешива-



(а)



(б)

Рис. 6 Фотографии реактора-газификатора с присоединенной ИДП (а) и система газоочистки (б)

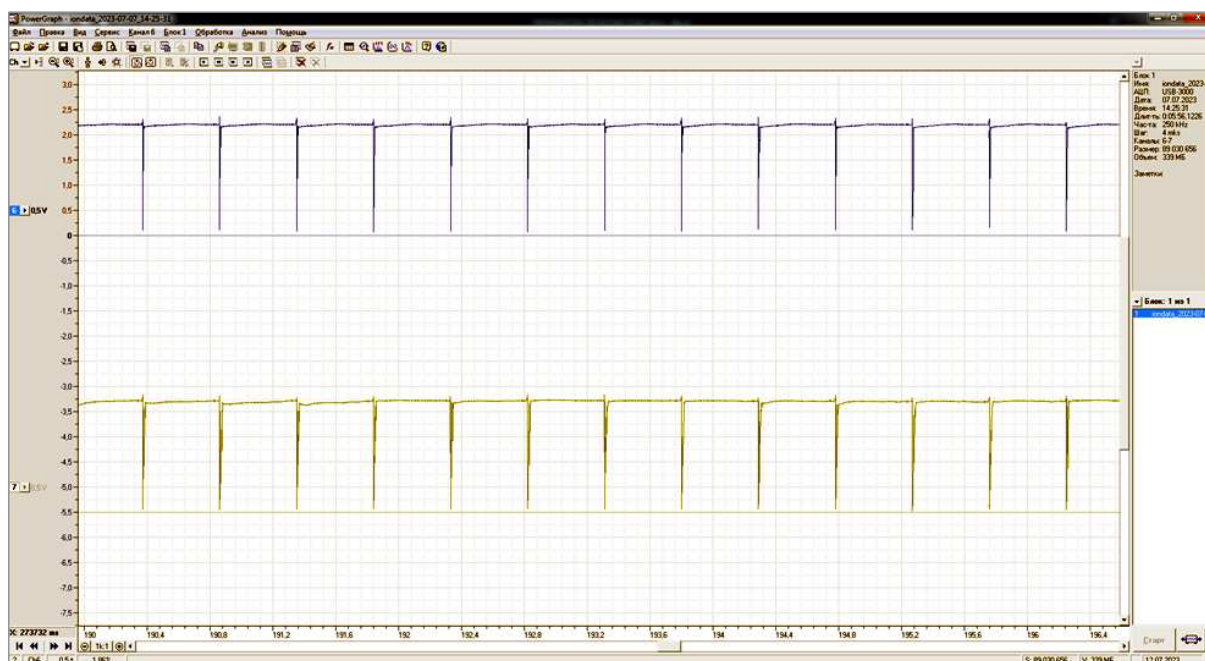
лись с нефтешламом в массовом соотношении 1 : 1 и подавались в реактор-газификатор в виде пасты с помощью поршневого податчика через ИДП перед самым входом в реактор.

На стенках реактора предусмотрены порты для установки датчика давления и термопары. На рис. 8 показаны примеры записей температуры стенок реактора-газификатора и температуры газа в верхней части реактора. Видно, что после выхода на рабочий режим эти температуры приблизительно одинаковы, так как спаи термопар находились вблизи стенки.

Отходящий газ вытекал из реактора через центральный канал диаметром 15 мм, проходящий через верхний фланец и углубленный в реактор на 300 мм

относительно верхнего фланца. Состав продуктов газификации контролировался газоанализатором MRU VARIO SYNGAS PLUS (Германия). Газоанализатор регистрирует объемные концентрации H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , O_2 и N_2 . Концентрация H_2O в газе оценивается по массе конденсата. Погрешность измерения концентраций оценивается в 5 % (об.). Данные о составе газа отображаются на экране и записываются в блоке памяти газоанализатора.

В качестве примера на рис. 9 показаны записи газоанализатора в опыте с газификацией жидкого РН. В этом опыте в податчик было загружено 1440 г жидких отходов. Из рис. 9 видно, что полная продолжительность процесса газификации составила около 800 с (средний расход отхо-



(а)



(б)

Рис. 7 Пример записей ИЗ при частотной работе ИДП: (а) записи в 13 последовательных циклах, (б) увеличенные записи в одном цикле

дов 2,5 мл/с), причем установившийся процесс продолжался приблизительно 420 с (отмечен как Δ на рис. 9). В конце процесса газификации отходящий газ содержал 33 %(об.) H_2 , 40,4 %(об.) CO , 15,6 %(об.) CO_2 , 7,2 %(об.) CH_4 , 0 %(об.) O_2 и 3,8 %(об.) C_xH_y (поскольку газоанализатор не

обладает селективностью по горючим углеводородам, отличным от CH_4 , эти соединения представлены в виде N_2), т. е. отходящий газ на 84,4% состоит из горючего газа. Необходимо иметь в виду инерционность работы газоанализатора. Средняя температура стенки реактора в этом опыте достига-

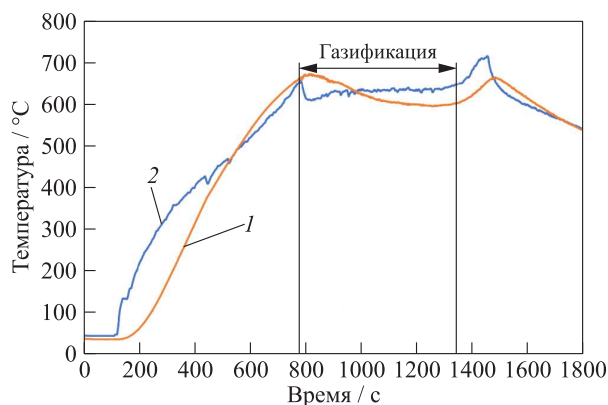


Рис. 8 Примеры записей температуры стенок реактора (1) и температуры газа в верхней части реактора (2)

ла 600 °С, а среднее избыточное давление в реакторе 0,035 МПа. Нижний фланец реактора использовался для извлечения твердого минерального остатка. После опыта извлекли остаток массой 100 г.

На рис. 10 показан пример записей газоанализатора для случая, когда в реактор-газификатор до опыта загружалась порция твердого нефтекокса массой 1 кг. Суммарное время работы около 1080 с (с учетом выхода на режим), время газификации около 660 с (отмечено как Δ на рис. 10). В конце процесса газификации отходящий газ содержал 29 %(об.) H_2 , 42,1 %(об.) CO , 19,2 %(об.) CO_2 , 5,6 %(об.) CH_4 , 2 %(об.) O_2 и 2 %(об.) C_xH_y (поскольку газоанализатор VARIO не обладает селективностью по горючим углеводо-

родам, отличным от CH_4 , эти соединения представлены в виде N_2), т.е. отходящий газ на 78,8% состоит из горючего газа. Температура стенки реактора-газификатора поднималась до 500 °С (средняя температура 370 °С). Из циклонов извлечено 400 г очень мелкой фракции зольного остатка.

Наконец, на рис. 11 показан пример записей газоанализатора для случая, когда в реактор-газификатор непрерывно подавалась смесь РН и нефтекокса в виде пасты. Суммарное время работы около 1200 с, за которое переработано 1,6 л пасты, причем установившийся процесс продолжался приблизительно 1000 с (отмечен как Δ на рис. 11). В конце процесса газификации отходящий газ содержал 29 %(об.) H_2 , 40 %(об.) CO , 20,8 %(об.) CO_2 , 6,2 %(об.) CH_4 , 0 %(об.) O_2 и 4,1 %(об.) C_xH_y (поскольку газоанализатор VARIO не обладает селективностью по горючим углеводородам, отличным от CH_4 , эти соединения представлены в виде N_2), т.е. отходящий газ на 79,2% состоит из горючего газа. Температура стенки реактора-газификатора достигала 630 °С. Среднее избыточное давление в реакторе составило 0,04 МПа. Подача пасты оказалась намного эффективнее, чем непосредственная загрузка нефтекокса в реактор.

Система очистки отходящего газа состояла из трех циклонов, секции охлаждения газа и диффузионной горелки для сжигания продуктов газификации и визуального контроля за рабочим процессом. Отходящий газ сначала проходил через большой циклон объемом 5 л (изготовлен из стального водя-

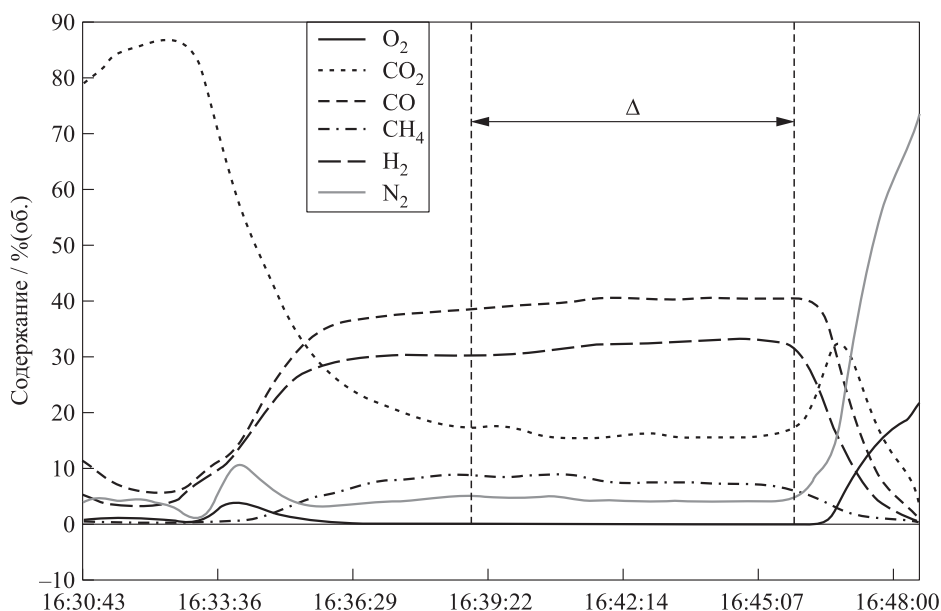


Рис. 9 Записи газоанализатора в эксперименте с жидким РН

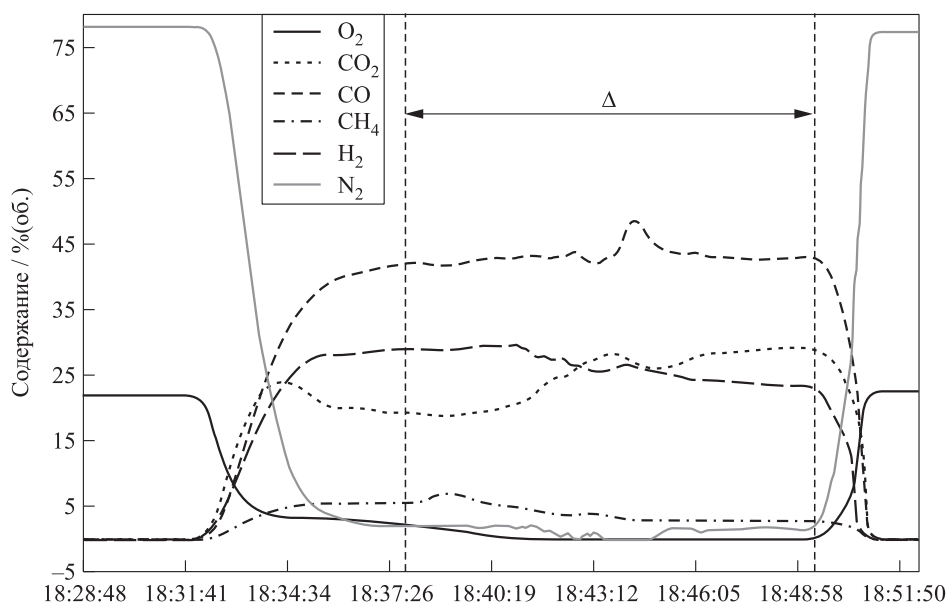


Рис. 10 Записи газоанализатора в эксперименте с твердым нефтекоксом

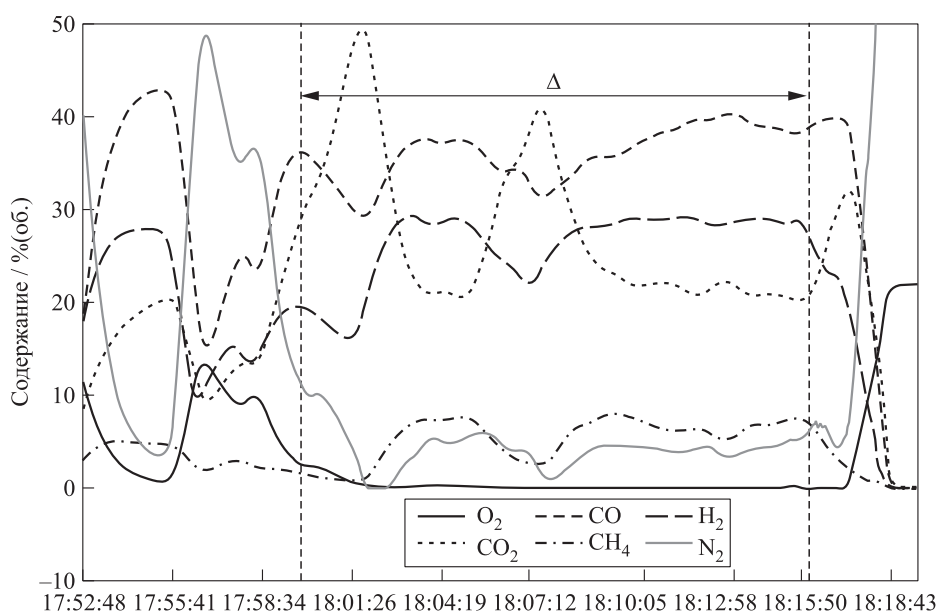


Рис. 11 Записи газоанализатора в эксперименте с подачей пасты, состоящей из нефтекокса и РН с массовым соотношением 1 : 1

ного фильтра) и малый циклон объемом 2 л, в которых отсеивались твердые частицы, а затем поступали в секцию охлаждения газа и в третий малый циклон для сбора конденсата.

2.4 Методика проведения эксперимента

Переработку нефтеотходов проводили по следующей методике.

При использовании жидких отходов (нефешламов) сначала запускались система регистрации, система охлаждения отходящего газа и все системы ИДП. Далее запускалась циклическая работа ИДП с частотой 1 Гц без подачи отходов.

Работа без отходов продолжалась до тех пор, пока средняя температура верхней части реактора-газификатора не достигала 600 °С. По достижении этой температуры запускался поршневой подат-

чик жидких отходов, который подавал нефтешлам в ИДП с расходом 2–3 г/с. Средняя температура верхней части реактора-газификатора при этом достигала 550–600 °С.

При использовании твердых (сыпучих) отходов (нефтекокса) перед запуском всех систем в реактор-газификатор загружалась порция отходов массой 1 кг. Такой вариант переработки не был оптимальным, поскольку вследствие низкой начальной температуры отходов и их большой массы процесс газификации сопровождался разогревом всей этой массы отходов и, следовательно, протекал при более низких средних температурах, чем при непрерывной подаче. Поэтому температура при переработке нефтекокса возрастала от комнатной до 500 °С со средним значением около 370 °С. Следует подчеркнуть, что реакции газификации в любом случае протекают при мгновенных локальных температурах расширяющихся продуктов детонации метаноокислородной смеси, которые превышают 2000 °С, однако ввиду пространственной неоднородности отходов в реакторе и неравномерности их взаимодействия со струями ВГА только часть отходов подвергается воздействию таких высоких температур. Для улучшения равномерности смешения ВГА и отходов необходимы эффективные податчики сыпучих отходов.

В данной работе отсутствие хорошего податчика сыпучих отходов пришлось компенсировать созданием жидкой пасты — смеси жидкого РН с просеянным нефтекоксом, которую подавали поршневым податчиком так же, как жидкий нефтешлам. Такой подход оказался намного эффективнее, чем разовая загрузка в реактор-газификатор большой порции сыпучего нефтекокса.

2.5 Термодинамическая модель

Термодинамическая модель процесса газификации нефтеотходов подробно описана в [16]. Как и в эксперименте, в модели в ИДП подается горючее и окислитель, которые, смешиваясь, заполняют трубу. Далее, после зажигания по смеси бежит детонационная волна, переводя свежую смесь в продукты детонации, состоящие в основном из водяного пара и диоксида углерода, сжатых до высокого давления и разогретых до высокой температуры. После выхода детонационной волны в реактор-газификатор продукты детонации расширяются до 0,1 МПа и охлаждаются. Отходы, подаваемые в реактор-газификатор, подвергаются термохимическому воздействию продуктов детонации и превращаются в газ, который непрерывно истекает из реактора, охлаждается и направляется потребителю.

В модели приняты следующие упрощающие допущения.

1. В качестве горючего и окислителя для ИДП используются метан и кислород при нормальных условиях ($P_0 = 0,1$ МПа, $T_0 = 300$ К).
2. Газификация отходов происходит при параметрах ВГА (температура, давление и состав), которые постоянны по времени и соответствуют состоянию продуктов детонации, расширенных до $P_0 = 0,1$ МПа.
3. В качестве отходов рассматривается *n*-гексакан ($C_{16}H_{34}$), который часто используется в качестве физического и химического суррогатов тяжелых нефтяных топлив и смазочных масел [21]. Отходы поступают в реактор с температурой $T_0 = 300$ К.
4. Смешение отходов с ВГА происходит мгновенно в газовой фазе.
5. Газификация отходов в ВГА происходит при постоянном давлении в отсутствие тепло- и массообмена с внешней средой.
6. Все реакции протекают в газовой фазе.

Моделирование проводится с помощью программного модуля SDToolbox [22] (для определения параметров продуктов детонации) и программного комплекса Cantera [23] (для определения термодинамических параметров и состава получаемого синтез-газа) и разделено на три этапа. На первом этапе с помощью программного модуля SDToolbox определяются параметры ВГА (давление, температура и состав продуктов детонации). Равновесные параметры продуктов детонации, расширенных до давления P_0 , определяются дополнительным решением задачи $S, P = const$. На втором этапе проводится расчет температуры и состава смеси ВГА + отходы. Температура смеси определяется температурами компонентов и массовым соотношением ВГА и сырья. На третьем этапе рассматривается конверсия полученной смеси ВГА + отходы в газ в проточном адиабатическом реакторе при постоянном давлении 0,1 МПа (задача $H, P = const$) и определяются термодинамически равновесные состав и температура получаемого газа.

3 Результаты экспериментов

В табл. 4 представлены результаты экспериментов. В таблице приняты следующие обозначения: M_0 — исходная масса отходов; m — масса зольного остатка; q — расход отходов; t — время газификации; T_r — температура стенки реактора-газификатора; Q и Q' — расчетные значения низших

Таблица 4 Итоговая таблица по всем проведенным экспериментам

№	Отходы	M_0 , г	m^* , г	m/M_0	q , г/с	t , с	T_r , °C	$[CO_2]$, % (об.)	$[CO]$, % (об.)	$[H_2]$, % (об.)	$[CH_4]$, % (об.)	$[C_xH_y]$, % (об.)	$[O_2]$, % (об.)	Q^{**} , МДж/м ³	Q' , МДж/кг
1	ГН	1680	150	0,09	3,1	550	630	19,6	36,2	28,8	9,0	6,0	0	15,1	14,7
8	ГН	1840	30	0,08	3,7	500	530	13,5	39,8	31,3	9,0	6,3	0	16,0	16,7
3	РН	1520	0	—	2,2	690	630	13,1	40,6	32,1	8,5	5,4	0,2	15,4	16,3
4	РН	1520	—	—	2,6	580	620	11,8	39,7	31,1	11,0	6,5	0	16,8	17,9
6	РН	1300	100	0,07	2,3	660	580	15,6	40,4	33,0	7,2	3,8	0	13,9	14,5
2	Нефтекокс	1000	700	0,70	—	420	350	16,2	42,8	28,3	5,7	4,0	3	13,3	13,5
5	Нефтекокс	1000	400	0,40	—	720	370	19,2	42,1	29,0	5,6	2,0	2	11,8	11,8
7	Паста 1 : 1	3520	490	0,14	2,4	720	600	20,8	40,0	29,0	6,2	4,1	0	13,3	12,7

* Зольный остаток, извлеченный из циклонов.

** Теплота сгорания C_xH_y принята за 70 МДж/м³, плотность 1,6 кг/м³.

объемных и массовых теплот сгорания газа. Кроме того, в таблице указаны измеренные объемные доли компонентов отходящего газа.

В проведенных экспериментах расходы отходов и ВГА были 2–3 и 3,5–4 г/с соответственно, т. е. массовое отношение «отходы/ВГА» варьировалось от 0,5 до 0,85. Сухие продукты газификации содержали 80–90 % (об.) горючего газа (негорючий компонент — диоксид углерода). Типичный состав — 10%–20% CO_2 , 40%–45% CO , 28%–32% H_2 , 5%–10% CH_4 , 4%–7% C_xH_y . Типичная измеренная температура стенки реактора $T_r = 600–630$ °C. Высшая теплота сгорания сухих газообразных продуктов газификации 12–18 МДж/кг.

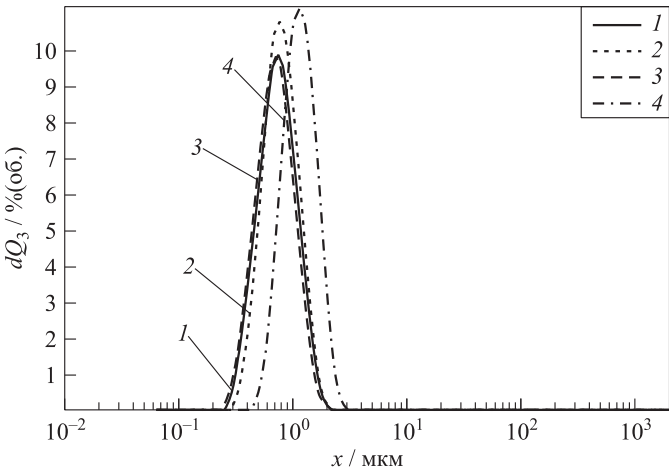
Обращает на себя внимание тот факт, что по окончании процесса газификации всех исследованных нефтеотходов зольные остатки в реакторе не обнаруживаются: все зольные остатки извлекаются из циклонов. Это означает, что процесс газификации сопровождается уносом массы из реактора

в виде мелких твердых частиц, причем степень конверсии углерода в таких частицах может изменяться в широких пределах. Максимальное количество зольных остатков, извлеченных из циклонов, наблюдается при газификации нефтекокса (до 70%). При использовании жидкой пасты РН–нефтекокс (1 : 1) унос массы из реактора снижается до 14%–15%. Газификация же жидких нефтеотходов — ГН и РН — сопровождается уносом массы на уровне 7%–10%.

На рис. 12 показаны фотография зольного остатка, извлеченного из большого и малого циклонов при газификации ГН, а также распределения частиц зольного остатка по размерам для всех четырех типов исследуемых отходов — ГН, РН, нефтекокса и смеси РН–нефтекокс (1 : 1). Исследования распределения частиц по размерам проводили методом лазерной дифракции на приборе Analysette22 (Fritsch) в присутствии поверхностно-активного вещества при ультразвуковой обработке (50 Вт) (см.



(а)



(б)

Рис. 12 Фотография зольного остатка (а), извлеченного из большого и малого циклонов системы газоочистки после опыта, и усредненные по трем пробам распределения частиц зольного остатка dQ_3 по размерам (б) для четырех типов отходов: 1 — ГН; 2 — РН; 3 — нефтекокс; 4 — РН–нефтекокс (1 : 1)

Таблица 5 Результаты элементного анализа образцов зольных остатков нефтеотходов

№	Отходы	Навеска, мг	H, %	C, %	N, %	S, %	зола, %	$\sum$ эл., %
1	ГН	5,082 10,168 16,474	1,00	26,98	0,91	0,58	69,93	99,4
2	РН	3,956 9,356 13,376	1,63	81,33	1,20	2,99	15,82	102,97
3	Нефтекокс	5,358 10,514 11,740	1,20	91,52	1,03	2,88	—	96,63
4	РН + нефтекокс (1 : 1)	3,498 10,344 13,302	0,97	90,83	0,88	2,23	7,02	101,93

Таблица 6 Высшие теплоты сгорания зольных остатков нефтеотходов

№	Отходы	Q_{S3} , МДж/кг	Q_{S3}/Q_S
1	ГН	$9,14 \pm 0,090$	0,33
2	РН	$32,8 \pm 0,3$	0,90
3	Нефтекокс	$29,7 \pm 0,3$	0,73
4	РН + нефтекокс (1 : 1)	$32,9 \pm 0,3$	0,85

приложение 2). Гранулометрический анализ проб, взятых из большого циклона для каждого типа отходов, показал, что во всех пробах размер частиц был около 1 мкм (0,7–1,2 мкм). В малом циклоне частицы имели размеры в сотни нанометров. Состав и масса зольного остатка использовались для оценки степени газификации отходов.

В табл. 5 показаны данные по элементному составу ультрадисперсных зольных остатков исследуемых нефтеотходов. Как и следовало ожидать, значительный унос массы из реактора при газификации нефтекокса приводит к низкой степени конверсии углерода: остаточное содержание углерода в зольных частицах нефтекокса и жидкой пасты достигает 90%–91%, в зольных частицах РН — 81%, а в зольных частицах ГН — 27%. Содержание водорода в зольных остатках уменьшилось в несколько раз (до 1–2%(вес.)). Содержание азота в зольных остатках всех исследуемых нефтеотходов оказалось практически таким же, как в исходном сырье (на уровне 1%(вес.)). Содержание серы в зольных остатках ГН уменьшилось в 5 раз по сравнению с исходным нефтешламом, тогда как ее содержание в РН и нефтекоксе осталось приблизительно таким же, как в исходных нефтеотходах. Вопрос об образовании газообразных соединений серы в процессе газификации нефтеотходов будет изучаться дополнительно. Ввиду того что в продуктах газификации нефтеотходов достигается высокая концентрация водорода, можно предположить, что имеющаяся в отходах сера реагирует с водородом,

образуя горючий сероводород H_2S [24], который вместе с водным конденсатом дает слабый водный раствор сероводородной кислоты. Во время экспериментов запах сероводорода не ощущается.

В табл. 6 показаны данные по высшей теплоте сгорания ультрадисперсных зольных остатков исследуемых нефтеотходов, которые в целом подтверждают результаты элементного анализа. Значительный унос массы из реактора при газификации нефтекокса и жидкой пасты приводит к высоким значениям теплоты сгорания зольных остатков, содержание углерода в которых можно грубо оценить

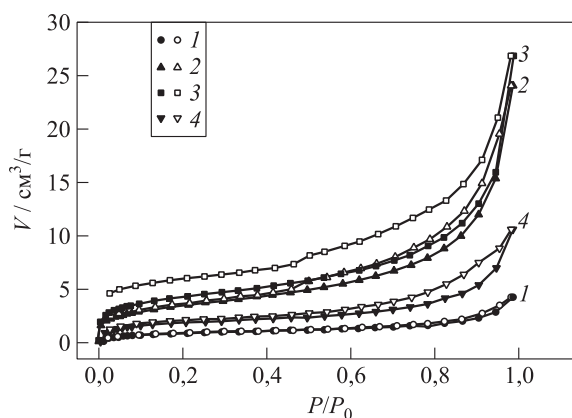

Рис. 13 Изотермы адсорбции (заполненные символы) и десорбции (пустые символы) азота N_2 при 77 К для исследованных образцов частиц зольного остатка: 1 — ГН; 2 — РН; 3 — нефтекокс; 4 — РН–нефтекокс (1 : 1)

Таблица 7 Удельная поверхность и параметры пористой структуры образцов

Образцы	$S_{\text{БЭТ}}^{\text{а}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{т}}^{\text{б}}, \text{см}^3/\text{г}$	$d^{\text{в}}, \text{нм}$	$V^{\text{в}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S^{\text{в}}, \text{м}^2/\text{г}$
ГН	3,3	0,007	3–40	0,006	1,6
РН	12,5	0,037	3,94–50	0,036	11,4
Нефтекокс	15,2	0,042	3,94–50	0,037	12,1
РН–нефтекокс (1 : 1)	6,9	0,016	3–40	0,015	4,6

^а Удельная поверхность по методу БЭТ.

^б Общий объем пор при $P/P_0 = 0,99$.

^в Диаметр, общий объем и площадь пор по методу БДХ.

по отношению Q_{S3}/Q_S (без учета зольности). Полученные результаты показывают, что необходимо принимать специальные меры по уменьшению уноса массы из проточного реактора-газификатора.

Удельная поверхность и пористая структура полученных зольных частиц исследовались методом низкотемпературной сорбции азота N_2 при 77 К. Измерения проводились на анализаторе сорбции газов NOVA 1200e компании Quantachrome Instruments (США). В качестве адсорбата использовался газообразный азот высокой степени очистки. Перед измерениями проводилась дегазация образцов в вакууме при 200 °С в течение 3 ч.

На рис. 13 показаны изотермы адсорбции и десорбции азота для трех проб всех исследованных образцов. Образцы показывают невысокую сорбционную емкость, тем не менее изотермы каждого образца показывают гистерезис между ветвями адсорбции и десорбции, что указывает на их мезопористую структуру. Для нефтекокса гистерезис не закрывается вплоть до низких относительных давлений P/P_0 (P_0 — давление насыщенных паров адсорбата при температуре эксперимента). Такой характер гистерезиса часто наблюдается для полимерных структур и объясняется «набуханием» полимера при адсорбции. Возможно, что и в нашем случае, для нефтекокса это объясняется аналогичными процессами.

В табл. 7 представлены измеренные значения удельной поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ и параметров пористой структуры изучаемых образцов частиц зольного остатка всех четырех исследованных отходов. Удельную поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ определяли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [25] в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0,05–0,21$. Распределение пор по размерам определяли по методу Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ) [26] для десорбционной ветви изотермы в предположении цилиндрической геометрии пор.

На рис. 14 показаны распределения пор по размерам для всех исследованных образцов зольного

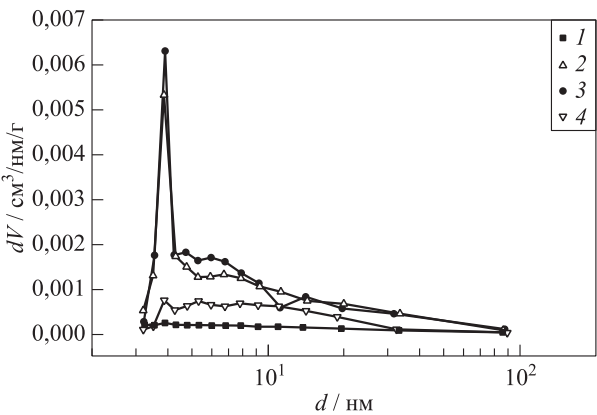


Рис. 14 Распределения пор по размерам, измеренные методом БДХ для всех исследованных образцов: 1 — ГН; 2 — РН; 3 — нефтекокс; 4 — РН–нефтекокс (1 : 1)

остатка. Образцы 2 и 3 показывают острый пик в области пор с диаметром 3,9 нм и широкий спадающий шлейф до 40–50 нм, т. е. мезопоры с широким разбросом по размерам. Образец 4 можно охарактеризовать широким разбросом мезопор с размерами от 3 до 50 нм, с небольшим слабовыраженным пиком в области 3,9 нм. Образец 1 показывает минимальный объем пор и соответственно наименьшую удельную поверхность. В принципе, его можно было бы отнести к непористым образцам, тем не менее небольшой гистерезис он показывает и формально в этом случае его также можно отнести к мезопористым образцам.

4 Обсуждение результатов

4.1 Расчетные параметры продуктов газификации

На рис. 15 представлены результаты расчетов равновесных состояний сухих продуктов газификации нефтеотходов в среде ВГА, полученного расширением продуктов детонации метанокислородной смеси до давления $P_0 = 0,1$ МПа при изменении

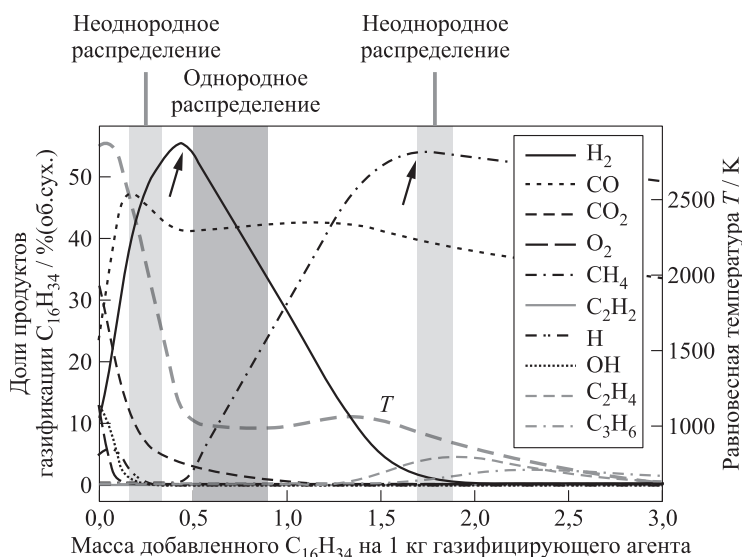


Рис. 15 Равновесные параметры сухих продуктов газификации отходов в среде ВГА при изменении массового отношения отходов и ВГА. Газифицирующий агент — продукты детонации стехиометрической метанокислородной смеси, расширенные до атмосферного давления. Широкая вертикальная полоса соответствует массовым отношениям «отходы/ВГА» в эксперименте. Две узкие вертикальные полосы условно показывают два возможных локальных массовых отношения «отходы/ВГА» в реакторе-газификаторе, вызванных пространственной неоднородностью распределения отходов в реакторе

массового отношения отходов и ВГА. Кривые соответствуют равновесной температуре и равновесным объемным долям компонентов. Широкая полоса с надписью «Однородное распределение» приблизительно соответствует экспериментальным значениям отношения «отходы/ВГА».

Если учесть, что в эксперименте в месте крепления термопары стенка реактора не была теплоизолированной, то измеренные температуры стенки реактора ($T_r = 600\text{--}630\text{ }^\circ\text{C}$ (см. табл. 4)) хорошо согласуются с расчетным значением термодинамической равновесной температуры продуктов газификации ($730\text{ }^\circ\text{C} \approx 1000\text{ K}$).

Измеренное содержание CO (40–45 % (об. сух.)) в продуктах газификации хорошо согласуется с термодинамическим расчетом (41 % (об. сух.)), а измеренные пониженные содержания H_2 (28–32 вместо расчетного 55,4 % (об. сух.)) и измеренные повышенные содержания CH_4 (5–10 вместо расчетного 0,2 % (об. сух.)), CO_2 (10–20 вместо расчетного 3,4 % (об. сух.)) и C_xH_y (4–7 вместо расчетного 0 % (об. сух.)), по-видимому, связаны с неоднородным распределением массового отношения «отходы/ВГА» в реакторе-газификаторе. Действительно, при аэродинамическом дроблении/распылении жидких/твердых нефтеотходов в реакторе-газификаторе имеются зоны как с малым, так и с большим локальным массовым отношением «отходы/ВГА». Если учесть этот факт, например в виде двух ло-

кальных массовых отношений «отходы/ВГА», показанных на рис. 15 в виде вертикальных полос с надписью «неоднородное распределение», то, очевидно, в продуктах газификации средняя концентрация H_2 уменьшится, а концентрации CH_4 , CO_2 и C_xH_y увеличатся по сравнению с идеальными значениями при однородном распределении отходов в ВГА (как в термодинамическом расчете). Что касается концентрации CO , то в отличие от других компонентов она слабо зависит от массового отношения «отходы/ВГА» за исключением области малых отношений (менее 0,2). Таким образом, для повышения выхода водорода необходимо улучшать смешение отходов с ВГА.

Интересно, что в соответствии с термодинамическим расчетом в качестве целевого состава получаемого сухого газа можно выбрать состав с максимальным содержанием водорода или состав с максимальным содержанием метана. На рис. 15 эти составы указаны стрелками. В первом случае газ с отношением $\text{H}_2/\text{CO} = 1,35$ получается в результате газификации 0,45 кг сырья в 1 кг ВГА. Такой газ характеризуется содержанием водорода 55,4 % (об. сух.), CO 41 % (об. сух.), CO_2 3,4 % (об. сух.), метана 0,2 % (об. сух.), температурой 1121 K и низшей теплотой сгорания 19,9 МДж/кг. Если вместо массового отношения отходов и ВГА использовать массовое соотношение сырья и горючего (метана), то окажется, что с помощью 1 кг мета-

на и 4 кг кислорода можно газифицировать 2,2 кг отходов и получить 7,2 кг синтез-газа указанного состава. Чтобы получить второй целевой состав с содержанием метана 53,9 % (об. сух.), необходимо с помощью 1 кг ВГА газифицировать 1,73 кг отходов. Кроме метана такой энергетический газ будет содержать CO (39,3 % (об. сух.)), H_2 (1,2 % (об. сух.)), C_2H_4 (4 % (об. сух.)), C_2H_2 (0,7 % (об. сух.)) и C_3H_6 (0,8 % (об. сух.)). Температура и низшая теплота сгорания такого газа равны 952 К и 33,6 МДж/кг соответственно. Если вместо массового отношения отходов и ВГА использовать массовое соотношение отходов и горючего (метана), то окажется, что с помощью 1 кг метана и 4 кг кислорода можно газифицировать 8,63 кг отходов и получить 13,63 кг энергетического газа указанного состава.

5 Заключение

По результатам проведенной работы можно сделать следующие важнейшие выводы.

1. По данным анализов и измерений исследуемые три вида нефтеотходов — ГН, РН и нефтекоксы — представляют собой смеси разветвленных алифатических углеводородов с небольшим количеством ароматических углеводородов, содержат большое количество углерода (77–85 % (вес.)) и серы (2,1–3,5 % (вес.)) и имеют высшую теплоту сгорания на уровне 28–36 МДж/кг.
2. Эксперименты по газификации указанных нефтеотходов с изменением массового отношения «отходы/ВГА» в пределах от 0,5 до 0,85 показывают, что сухие продукты газификации содержат 80–90 % (об.) горючего газа (негорючий компонент — диоксид углерода), а получаемый газ содержит 10%–20% CO_2 , 40%–45% CO, 28%–32% H_2 , 5%–10% CH_4 и 4%–7% C_xH_y .
3. Процесс газификации сопровождается уносом массы из реактора в виде ультрадисперсных твердых частиц. Гранулометрический анализ проб показывает, что для всех исследуемых нефтеотходов частицы имеют средний размер около 1 мкм.
4. Максимальное количество зольных остатков, извлеченных из циклонов в виде частиц, наблюдается при газификации ГН (до 70%). При использовании жидкой пасты РН–нефтекоксы (1 : 1) унос массы из реактора снижается до 14%–15%. Газификация же жидких нефтеотходов — ГН и РН — сопровождается уносом массы на уровне 7%–10%. Элементный анализ

и замеры высшей теплоты сгорания показывают низкую степень конверсии углерода в частицах зольного остатка. Полученные результаты показывают, что необходимо принимать специальные меры по уменьшению уноса массы из проточного реактора-газификатора.

5. Зольные частицы имеют мезопористую структуру с удельной поверхностью от 3,3 до 15,2 м²/г и широким разбросом размеров пор от 3 до 50 нм.
6. Содержание азота в зольном остатке всех исследуемых нефтеотходов практически такое же, как в исходном сырье (на уровне 1%). Содержание серы в зольных остатках ГН уменьшилось в 5 раз по сравнению с исходным нефтешламом, тогда как ее содержание в РН и нефтекоксе осталось приблизительно таким же, как в исходных нефтеотходах. Вопрос об образовании газообразных соединений серы в процессе газификации нефтеотходов требует дополнительного изучения. Ввиду того что в продуктах газификации нефтеотходов достигается высокая концентрация водорода, можно предположить, что имеющаяся в отходах сера реагирует с водородом, образуя горючий сероводород H_2S , который вместе с водным конденсатом дает слабый водный раствор сероводородной кислоты. Во время экспериментов запах сероводорода не ощущается.
7. Измеренные температуры стенки реактора-газификатора (600–630 °С) хорошо согласуются с расчетным значением термодинамической равновесной температуры продуктов газификации (приблизительно 730 °С).
8. Измеренное содержание CO (40–45 % (об. сух.)) в продуктах газификации хорошо согласуется с термодинамическим расчетом (41 % (об. сух.)), а пониженное содержание H_2 (28–32 вместо расчетного 55,4 % (об. сух.)) и повышенные содержания CH_4 (5–10 вместо расчетного 0,2 % (об. сух.)), CO_2 (10–20 вместо расчетного 3,4 % (об. сух.)) и C_xH_y (4–7 вместо расчетного 0 % (об. сух.)), по-видимому, связаны с неоднородным распределением массового отношения «отходы/ВГА» в реакторе-газификаторе. Для повышения выхода водорода необходимо улучшать смешение отходов с ВГА.
9. Предложено смешивать измельченный нефтекоксы с нефтешламом с образованием пасты и подавать комбинированные отходы в реактор-газификатор с помощью поршневого податчика специальной конструкции.

Приложения Инфракрасная спектроскопия

Приложение 1. Краткое описание аналитических методов

Метод экспресс-гравиметрии

Наличие углерода и водорода определялось методом экспресс-гравиметрии [27]. В основе метода лежит пиролитическое сжигание навески 3–5 мг вещества в кварцевой трубке в токе кислорода при температуре 975 °С в платиновой лодочке в присутствии РbО. При сжигании навески образуются СО₂, Н₂О и несгораемый остаток. СО₂ и Н₂О поглощаются вне трубки аскаритом и ангидроном соответственно. Содержание С и Н рассчитывается по привесу поглотительных аппаратов, а процентное содержание несгораемого остатка — по весу зольного остатка в кварцевой пробирке. Ошибка метода — 0,30–0,50 % (абс.).

Метод Дюма–Прегля–Коршун

Содержание азота определялось методом Дюма–Прегля–Коршун [27]. В основе метода лежит сжигание навески 9–10 мг вещества в кварцевом стаканчике на твердом окислителе (гранулированный оксид никеля II) в атмосфере СО₂. Объем выделившегося азота определяется в азотометре и далее рассчитывается содержание азота. Ошибка метода — 0,30–0,50 % (абс.).

Метод визуального титрования

Содержание серы определяется визуальным титрованием [27]. Навеска образца в 3–10 мг сжигается в колбе Шенигера, а в качестве поглотительного раствора применяется 5 мл воды и 10 капель 30%-ного раствора пероксида водорода. Титрование проводится 0,04М раствором Ва(СН₃СОО)₂ в присутствии раствора индикатора — хлорфосфоназо III. Ошибка метода — 0,30–0,50 % (абс.).

Инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием (FTIR) образцов регистрировали на FTIR-спектрометре IRTacer-100 (Shimadzu, Япония) с использованием метода прессования таблеток с КВг. Измерения были записаны в диапазоне волновых чисел 4000–450 см⁻¹.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Спектры ЯМР регистрировались на спектрометре Varian INOVA 400 (США), работающем при 400 МГц для ¹Н и 79 МГц для ¹³С. Спектры были записаны в четыреххлористом углероде (ССl₄) в качестве растворителя и обработаны с помощью программного обеспечения MestReNova.

Метод бомбовой калориметрии

Экспериментальное определение высшей теплоты сгорания при постоянном объеме проводили методом бомбовой калориметрии сжигания. Измеряли количество тепла, выделяющегося при полном сгорании навески топлива в калориметрической бомбе в среде сжатого кислорода, а вода в конечных продуктах оставалась в газообразном состоянии.

Измерения проводились на приборе «АБК-1В» — калориметре переменной температуры, в котором мерой количества теплоты является изменение температуры калориметрического сосуда. При сжигании образца в бомбе происходит процесс образования азотной и серной кислот и растворения их в воде. По [28] поправка на азот определяется титрованием смыва бомбы раствором гидроксида натрия с концентрацией С(NaOH) = 0,1 моль/дм³. Анализ на серу не проводился. В табл. 8 и 9 показаны полные данные, полученные для образцов всех исследуемых исходных нефтеотходов (табл. 8), а также их зольных остатков (табл. 9). Здесь *m* — масса образца; *Q* — количество теплоты, измеренное в опыте, за вычетом рассчитанных теплот поджига и тепло-

Таблица 8 Характеристики исходных нефтеотходов

Образец	<i>m</i> , г	<i>Q</i> , Дж	<i>Q</i> _в ^а , Дж/г	Титр, см ³	<i>Q</i> _{ННО₃} , Дж	<i>m</i> _{золь} , г	<i>m</i> _{золь} , %	<i>Q</i> _с , МДж/г	δ, %
ГН	0,786410	21649	27529	14,4	83	0,0298	3,8	27,4	0,8
	0,945840	26258	27762	18,0	104	0,03849	4,9	27,6	
РН	0,991160	40195	40554	21,4	124	0,01836	1,8	40,4	2,0
	0,903380	37387	41386	20,0	116	0,01565	1,7	41,3	
Нефтекокс	0,95024	34606	36418	30,8	179	0,00902	0,95	36,23	0,06
	1,000315	36407	36396	32,7	190	0,0086	0,86	36,21	

Таблица 9 Характеристики зольных остатков нефтеотходов

Образец	<i>m</i> , г	<i>Q</i> , Дж	<i>Q</i> _в ^а , Дж/г	<i>m</i> _{Н₂О} , г (%)	Твердый остаток в тигле г (%)	Титр, см ³	<i>Q</i> _{ННО₃} , Дж	<i>Q</i> _{сз} , МДж/г	<i>Q</i> _и , МДж/г
ГН	0,897360	8250	9193	0,520 (38%)	0,6210 (69%)	6,3	36	9,15	7,74
	1,044605	9581	9172	0,635 (61%)	0,6200 (59%)	8,1	47	9,13	7,64
РН	0,474665	15674	33021	0,740 (155%)	0,0110 (2,3%)	14	81	32,8	29,0
Нефтекокс	0,961800	28729	29870	0,810 (84%)	0,1000 (10%)	27,8	161	29,7	27,6
	1,01634	33580	33040	0,500 (49%)	0,0339 (3,3%)	21,2	123	32,9	31,7

Таблица 10 Результаты гранулометрического анализа частиц зольного остатка для четырех типов отходов, усредненные по трем пробам

Отходы	d, мкм			Диапазон (d ₉₀ – d ₁₀)/d ₅₀
	d ₉₀	d ₅₀	d ₁₀	
ГН	1,1	0,7	0,4	1,00
РН	1,2	0,7	0,5	1,00
Нефтекокс	1,2	0,7	0,5	1,00
РН–нефтекокс (1 : 1)	1,7	1,1	0,7	0,91

ты сгорания вспомогательных веществ; Q_b^a — удельная теплота сгорания проб топлив по бомбе $Q_b^a = Q/m$; Титр — объем раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование; $Q_{HNO_3} = 5,8 \cdot \text{Титр}$; $m_{\text{зод}}$ — разность масс тигля до опыта и воздушно сухого тигля после опыта: $m_{\text{зод}}(\%) = (m_{\text{зод}}/m) \cdot 100\%$; $Q_S = Q_b^a - Q_{HNO_3}/m_{\text{в-в}}$ — высшая теплота сгорания исходных нефтеотходов, Q_{S_3} — высшая теплота сгорания зольных остатков нефтеотходов; $Q_i = Q_S - 2442m_{H_2O}/m_{\text{в-в}}$ — низшая теплота сгорания; m_{H_2O} — масса водяного конденсата, образовавшегося после сгорания образца; $\delta = ((Q_{Si} - Q_{Si+1})/((Q_{Si} + Q_{Si+1})/2)) \cdot 100\%$ — определяется как разность масс бомбы до опыта (с извлеченным тиглем) и бомбы после опыта (с извлеченным тиглем).

Приложение 2. Гранулометрический анализ частиц зольного остатка

В табл. 10 представлены результаты гранулометрического анализа частиц зольного остатка для четырех типов отходов, усредненные по трем пробам. Все исследованные отходы характеризуются мономодальным распределением. Грунтовый нефтешлам, РН и нефтекокс близки по размерам, а паста РН–нефтекокс (1 : 1) характеризуется большим размером частиц. Соответствующие кривые представлены на рис. 12.

Литература

1. Hameed Z., Aslam M., Khan M., Maqsood K., Atabani A. E., Ghauri M., Shahzad Khurram M., Rehan M., Nizami A. -S. Gasification of municipal solid waste blends with biomass for energy production and resources recovery: Current status, hybrid technologies and innovative prospects // *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2021. Vol. 136. P. 110375. doi: 10.1016/j.rser.2020.110375.

2. Roncancio R., Gore J. P. CO₂ char gasification: A systematic review from 2014 to 2020 // *Energ. Convers. Manage.*, 2021. Vol. 10. P. 100060.

3. Oliveira M., Ramos A., Ismail T. M., Monteiro E., Rouboa A. A review on plasma gasification of solid residues: Recent advances and developments // *Energies*, 2022. Vol. 15. P. 1475. doi: 10.3390/en15041475.

4. Chun Y. N., Song H. G. Microwave-induced carbon–CO₂ gasification for energy conversion // *Energy*, 2020. Vol. 190. P. 116386.

5. Yi F., Manosh C. P., Sunita V., Xian L., Young-Kwon P., Siming Y. Concentrated solar thermochemical gasification of biomass: Principles, applications, and development // *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2021. Vol. 150. P. 11484. doi: 10.1016/j.rser.2021.111484.

6. Larsson A., Kuba M., Berdugo Vilchesa T., Seemann M., Hofbauer H., Thunman H. Steam gasification of biomass — typical gas quality and operational strategies derived from industrial-scale plants // *Fuel Process. Technol.*, 2021. Vol. 212. P. 106609.

7. Maric J., Berdugo Vilches T., Pissot S., Cañete Vela I., Gyllenhammar M., Seemann M. Emissions of dioxins and furans during steam gasification of Automotive Shredder residue; experiences from the Chalmers 2–4-MW indirect gasifier // *Waste Manage.*, 2020. Vol. 102. P. 114–121. doi: 10.1016/j.wasman.2019.10.037.

8. Frolov S. M. Organic waste gasification: A selective review // *Fuels*, 2021. Vol. 2. P. 556–651. doi: 10.3390/fuels2040033.

9. Tsekos C., del Grosso M., de Jong W. Gasification of woody biomass in a novel indirectly heated bubbling fluidized bed steam reformer // *Fuel Process. Technol.*, 2021. Vol. 224. P. 107003. doi: 10.1016/j.fuproc.2021.107003.

10. Hess J. R., Ray A. E., Rials T. G. Advancements in biomass feedstock preprocessing: Conversion ready feedstocks. — *Frontiers Media SA*, 2020. Vol. 7. 319 p.

11. Фролов С. М., Сметанюк В. А., Авдеев К. А., Набатников С. А. Способ получения сильно перегретого пара и устройство детонационного парогенератора (варианты). Патент РФ № 2686138 от 24.04.2019. Приоритет от 26.02.2018.

12. Shahabuddin M., Alam M. T., Krishna B. B., Bhaskar T., Perkins G. A review on the production of renewable aviation fuels from the gasification of biomass and residual wastes // *Bioresource Technol.*, 2020. Vol. 312. P. 123596. doi: 10.1016/j.biortech.2020.123596.

13. Frolov S. M., Smetanyuk V. A., Sadykov I. A., Silantiev A. S., Shamshin I. O., Aksenov V. S., Avdeev K. A., Frolov F. S. Natural gas conversion and liquid/solid organic waste gasification by ultra-superheated steam // *Energies*, 2022. Vol. 15. P. 3616. doi: 10.3390/en15103616.

14. Frolov S. M., Smetanyuk V. A., Sadykov I. A., Silantiev A. S., Shamshin I. O., Aksenov V. S., Avdeev K. A., Frolov F. S. Natural gas conversion and organic waste gasification by detonation-born ultra-superheated steam: Effect of reactor volume // *Fuels*, 2022. Vol. 3. P. 375–391. doi: 10.3390/fuels3030024.
15. Фролов С. М., Сметанюк В. А., Сергеев С. С. Реактор для газификации отходов сильно перегретым водяным паром // Докл. Акад. наук. Химия, науки о материалах, 2020. Т. 495. С. 71–76. doi: 10.31857/S2686953520060151.
16. Панин К. С., Сметанюк В. А., Фролов С. М. Газификация жидких углеводородных отходов высокотемпературными продуктами газовой детонации: термодинамические расчеты состава и температуры получаемого синтез-газа // *Горение и взрыв*, 2024. Т. 17. № 1. С. 74–94. doi: 10.30826/CE24170107.
17. Frolov S. M., Smetanyuk V. A., Sadykov I. A., Silantiev A. S., Shamshin I. O., Aksenov V. S., Avdeev K. A., Frolov F. S. Natural gas conversion and organic waste gasification by detonation-born ultra-superheated steam: Effect of reactor volume // *Fuels*, 2022. Vol. 3. No. 3. P. 375–391. doi: 10.3390/fuels3030024.
18. Frolov S. M., Silantiev A. S., Sadykov I. A., et al. Composition and textural characteristics of char powders produced by thermomechanical processing of sunflower seed husks // *Powders*, 2023. Vol. 2. P. 624–638. doi: 10.3390/powders2030039.
19. Frolov S. M., Silantiev A. S., Sadykov I. A., Smetanyuk V. A., Frolov F. S., Hasiak J. K., Vorob'ev A. B., Inozemtsev A. V., Inozemtsev J. O. Gasification of waste machine oil by the ultra-superheated mixture of steam and carbon dioxide // *Waste*, 2023. Vol. 1. P. 515–531. doi: 10.3390/waste1020031.
20. Frolov S. M. Organic waste gasification by ultra-superheated steam // *Energies*, 2023. Vol. 16. P. 219. doi: 10.3390/en16010219.
21. Distaso E., Amirante R., Calò G., De Palma P., Tamburrano P., Reitz R. D. Predicting lubricant oil induced pre-ignition phenomena in modern gasoline engines: The reduced GasLube reaction mechanism // *Fuel*, 2020. Vol. 281. P. 118709. doi: 10.1016/j.fuel.2020.118709.
22. SDToolBox — numerical tools for shock and detonation wave modeling. <https://shepherd.caltech.edu/EDL/PublicResources/SDT/>.
23. Goodwin D. G., Moffat H. K., Schoegl I., Speth R. L., Weber B. W. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes, 2023. Version 3.0.0. doi: 10.5281/zenodo.8137090.
24. Басевич В. Я., Беляев А. А., Сметанюк В. А., Фролов С. М., Фролов Ф. С. Детальный кинетический механизм окисления и горения метана в присутствии диоксида серы // *Горение и взрыв*, 2017. Т. 10. № 1. С. 16–20.
25. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Am. Chem. Soc.*, 1938. Vol. 60. No. 2. P. 309–319. doi: 10.1021/ja01269a023.
26. Barret E. P., Joyner L. C., Halenda P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *J. Am. Chem. Soc.*, 1951. Vol. 73. No. 1, P. 373–380. doi: 10.1021/ja01145a126.
27. Гельман Н. Э., Терентьева Е. А., Шанина Т. М., Купаренко Л. М. Методы количественного органического элементного микроанализа / Под ред. Н. Э. Гельмана. — М.: Химия, 1987. 292 с.
28. ГОСТ 147-2013 (ISO 1928:2001). Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания.

Поступила в редакцию 20.03.2024

GASIFICATION OF OIL SLUDGE AND PETROCOKE BY DETONATION METHOD

S. M. Frolov¹, V. A. Smetanyuk¹, I. A. Sadykov¹, A. S. Silantiev¹, F. S. Frolov¹, R. G. Gapar², V. Ya. Popkova¹, Y. K. Hasiak¹, A. G. Buyanovskaya³, R. U. Takazova³, T. V. Dudareva¹, V. G. Bekeshev¹, A. B. Vorob'ev¹, A. V. Inozemtsev¹, and Ya. O. Inozemtsev¹

¹N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

²Innovative Technical Center, 1124/1A Nikolay Ershov Str., Kazan 420061, Republic of Tatarstan, Russian Federation

³A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, 28/1 Vavilov Str., Moscow 119334, Russian Federation

Abstract: A new technology for gasification of organic waste with a high-temperature gasifying agent (GA) based on gaseous detonation products of a methane–oxygen mixture with temperatures above 1500–2000 °C is used for gasification of three types of oil sludges: ground oil sludge, tank oil sludge, and petcoke — a product of secondary oil refining, which are mixtures of branched aliphatic hydrocarbons with a small amount of aromatic hydrocarbons, contain large amounts of carbon (77–85 % (wt.)) and sulfur (2.1–3.5 % (wt.)) and have a higher heating value

of 28–36 MJ/kg. Experiments show that dry gasification products contain 80–90 % (vol.) combustible gas which contains 40%–45% CO, 28%–32% H₂, 5%–10% CH₄, and 4%–7% noncondensable C₂–C₃ hydrocarbons. The gasification process is accompanied by the removal of mass from the reactor in the form of ultrafine solid ash particles with a size of about 1 μm. Ash particles have a mesoporous structure with a specific surface area from 3.3 to 15.2 m²/g and a wide range of pore sizes from 3 to 50 nm. The measured wall temperatures of the gasification reactor (600–630 °C) are in good agreement with the calculated value of the thermodynamic equilibrium temperature of the gasification products (approximately 730 °C). The measured CO content in gasification products is in good agreement with thermodynamic calculations and the reduced H₂ content and increased CH₄, CO₂, and C_xH_y contents are apparently associated with the nonuniform distribution of the waste/GA mass ratio in the gasifier. To increase the yield of hydrogen, it is necessary to improve the mixing of waste with GA. It is proposed to mix crushed petcoke with oil sludge to form a paste and feed the combined waste into the gasifier using a specially designed piston feeder.

Keywords: high-temperature gasification of organic waste; gaseous detonation products; oil waste; gasification products; ash particles; mass loss

DOI: 10.30826/CE24170207

EDN: RIVRAW

Figure Captions

Figure 1 Photographs of oil wastes: (a) ground oil sludge; (b) tank oil sludge; and (c) petcoke

Figure 2 Infrared spectra of ground oil sludge (a) and tank oil sludge (b)

Figure 3 ¹H (a) and ¹³C (b) nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of ground oil sludge sample

Figure 4 ¹H (a) and ¹³C (b) NMR spectra of tank oil sludge sample

Figure 5 Schematic of the experimental setup: 1 — mixing and ignition device; 2 — spark plugs; 3 — test section of the pulsed detonation gun (PDG); 4 — cooling system; 5 — gasifier; 6 — gas sampling system; 7 — ionization probes; 8 — valves for oxygen and fuel lines; 9 — reducers; 10 — pressure sensors; 11 — oxygen receiver; 12 — methane (natural gas) receiver; 13 — oxygen source; and 14 — methane (natural gas) cylinder

Figure 6 Photograph of a gasifier with an attached PDG (a) and a gas cleaning system (b)

Figure 7 Example of ionization probe records during PDG operation in 13 consecutive cycles (a) and an exploded view of one cycle (b)

Figure 8 Examples of thermocouple records in the gasifier wall (1) and in the gas in the upper part of the gasifier (2)

Figure 9 Gas analyzer records in an experiment with ground oil sludge

Figure 10 Gas analyzer records in an experiment with petcoke

Figure 11 Gas analyzer records in an experiment with the supply of a paste consisting of petcoke and tank oil sludge with a mass ratio of 1 : 1

Figure 12 The photograph of the ash extracted from the large and small cyclones of the gas cleaning system after the experiment (a), and size distributions of ash particles averaged over three samples (b) for four types of waste: 1 — ground oil sludge; 2 — tank oil sludge; 3 — petcoke; and 4 — tank oil sludge — petcoke (1 : 1)

Figure 13 Adsorption (filled symbols) and desorption (empty symbols) isotherms of nitrogen N₂ at 77 K for the studied samples of ash residue particles: 1 — ground oil sludge; 2 — tank oil sludge; 3 — petcoke; and 4 — tank oil sludge — petcoke (1 : 1) paste

Figure 14 Pore size distributions measured by the BJH (Barrett–Joyner–Halenda) method: 1 — ground oil sludge; 2 — tank oil sludge; 3 — petcoke; and 4 — oil sludge — petcoke (1 : 1) paste

Figure 15 Equilibrium parameters of dry products of oil waste gasification in the GA environment versus the waste-to-GA mass ratio. Gasifying agent is represented by the detonation products of a stoichiometric methane–oxygen mixture expanded to atmospheric pressure. The wide vertical bar corresponds to the waste-to-GA mass ratios in the experiment. Two narrow vertical bars conditionally show two possible local values of waste-to-GA mass ratios in the gasifier caused by the spatial nonuniformity of waste distribution

Table Captions

Table 1 Results of elemental analysis of oil waste samples

Table 2 Higher heating values of initial oil wastes

Table 3 Calculated composition of detonation products of a stoichiometric methane–oxygen mixture expanded to an initial pressure of $P_0 = 0.1$ MPa

Table 4 The summary table for all experiments performed

Table 5 Elemental analysis of ash residues of oil waste samples

Table 6 Higher heating values of ash residues from oil wastes

Table 7 Specific surface area and parameters of the porous structure of oil waste samples

Table 8 Characteristics of initial oil wastes

Table 9 Characteristics of ash residues from oil waste

Table 10 Results of granulometric analysis for three samples for four types of oil wastes

References

- Hameed, Z., M. Aslam, M. Khan, K. Maqsood, A. E. Atabani, M. Ghauri, M. Shahzad Khurram, M. Rehan, and A.-S. Nizami. 2021. Gasification of municipal solid waste blends with biomass for energy production and resources recovery: Current status, hybrid technologies and innovative prospects. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 136:110375. doi: 10.1016/j.rser.2020.110375.
- Roncancio, R., and J. P. Gore. 2021. CO₂ char gasification: A systematic review from 2014 to 2020. *Energ. Convers. Manage.* 10:100060.
- Oliveira, M., A. Ramos, T. M. Ismail, E. Monteiro, A. Rouboa. 2022. A review on plasma gasification of solid residues: Recent advances and developments. *Energies* 15:1475. doi: 10.3390/en15041475.
- Chun, Y. N., and H. G. Song. 2020. Microwave-induced carbon–CO₂ gasification for energy conversion. *Energy* 190:116386.
- Yi, F., C. P. Manosh, V. Sunita, L. Xian, P. Young-Kwon, and Y. Siming. 2021. Concentrated solar thermochemical gasification of biomass: Principles, applications, and development. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 150:11484. doi: 10.1016/j.rser.2021.111484.
- Larsson, A., M. Kuba, T. Berdugo Vilchesa, M. Seemann, H. Hofbauer, and H. Thunman. 2021. Steam gasification of biomass — typical gas quality and operational strategies derived from industrial-scale plants. *Fuel Process. Technol.* 212:106609.
- Maric, J., T. Berdugo Vilches, S. Pissot, I. Cañete Vela, M. Gyllenhammar, and M. Seemann. 2020. Emissions of dioxins and furans during steam gasification of Automotive Shredder residue; experiences from the Chalmers 2–4-MW indirect gasifier. *Waste Manage.* 102:114–121. doi: 10.1016/j.wasman.2019.10.037.
- Frolov, S. M. 2021. Organic waste gasification: A selective review. *Fuels* 2:556–651. doi: 10.3390/fuels2040033.
- Tsekos, C., M. del Grosso, and W. de Jong. 2021. Gasification of woody biomass in a novel indirectly heated bubbling fluidized bed steam reformer. *Fuel Process. Technol.* 224:107003. doi: 10.1016/j.fuproc.2021.107003.
- Hess, J. R., A. E. Ray, and T. G. Rials. 2020. *Advancements in biomass feedstock preprocessing: Conversion ready feedstocks*. Frontier Media SA. Vol. 7. 319 p.
- Frolov, S. M., V. A. Smetanyuk, K. A. Avdeev, and S. A. Nabatnikov. 24.04.2019. Sposob polucheniya sil'no peregretoego para i ustroystvo detonatsionnogo parogeneratora (varianty) [Method for obtaining highly overheated steam and detonation steam generator device (options)]. Patent of Russian Federation No. 2686138. Priority date 26.02.2018.
- Shahabuddin, M., M. T. Alam, B. B. Krishna, T. Bhaskar, and G. Perkins. 2020. A review on the production of renewable aviation fuels from the gasification of biomass and residual wastes. *Bioresour. Technol.* 312:123596. doi: 10.1016/j.biortech.2020.123596.
- Frolov, S. M., V. A. Smetanyuk, I. A. Sadykov, A. S. Silantiev, I. O. Shamshin, V. S. Aksenov, K. A. Avdeev, and F. S. Frolov. 2022. Natural gas conversion and liquid/solid organic waste gasification by ultra-superheated steam. *Energies* 15:3616. doi: 10.3390/en15103616.
- Frolov, S. M., V. A. Smetanyuk, I. A. Sadykov, A. S. Silantiev, I. O. Shamshin, V. S. Aksenov, K. A. Avdeev, and F. S. Frolov. 2022. Natural gas conversion and organic waste gasification by detonation-born ultra-superheated steam: Effect of reactor volume. *Fuels* 3:375–391. doi: 10.3390/fuels3030024.
- Frolov, S. M., V. A. Smetanyuk, and S. S. Sergeev. 2020. Reactor for waste gasification with highly superheated steam. *Dokl. Phys. Chem.* 495(2):191–195. doi: 10.1134/S0012501620120039.
- Panin, K. S., V. A. Smetanyuk, and S. M. Frolov. 2024. Gazifikatsiya zhidkikh uglevodorodnykh otkhodov vysokotemperaturnymi produktami gazovoy detonatsii: termodinamicheskie raschety sostava i temperatury poluchaemogo sintez-gaza [Gasification of liquid hydrocarbon wastes by high-temperature products of gas detonation: Thermodynamic calculations of the composition and temperature of the resulting syngas]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 17(1):74–94. doi: 10.30826/CE24170107.
- Frolov, S. M., V. A. Smetanyuk, I. A. Sadykov, A. S. Silantiev, I. O. Shamshin, V. S. Aksenov, K. A. Avdeev, and F. S. Frolov. 2022. Natural gas conversion and organic waste gasification by detonation-born ultra-superheated steam: Effect of reactor volume. *Fuels* 3(3):375–391. doi: 10.3390/fuels3030024.
- Frolov, S. M., A. S. Silantiev, I. A. Sadykov, et al. 2023. Composition and textural characteristics of char powders produced by thermomechanical processing of sunflower seed husks. *Powders* 2:624–638. doi: 10.3390/powders2030039.
- Frolov, S. M., A. S. Silantiev, I. A. Sadykov, V. A. Smetanyuk, F. S. Frolov, J. K. Hasiak, A. B. Vorob'ev, A. V. Inozemtsev, and J. O. Inozemtsev. 2023. Gasification of waste machine oil by the ultra-superheated mixture of steam and carbon dioxide. *Waste* 1:515–531. doi: 10.3390/waste1020031.

20. Frolov, S. M. 2023. Organic waste gasification by ultra-superheated steam. *Energies* 16:219. doi: 10.3390/en16010219.
21. Distaso, E., R. Amirante, G. Calò, P. De Palma, P. Tamburrano, and R. D. Reitz. 2020. Predicting lubricant oil induced pre-ignition phenomena in modern gasoline engines: The reduced GasLube reaction mechanism. *Fuel* 281:118709. doi: 10.1016/j.fuel.2020.118709.
22. SDToolBox — numerical tools for shock and detonation wave modeling. Available at: <https://shepherd.caltech.edu/EDL/PublicResources/SDT/> (accessed May 15, 2024).
23. Goodwin, D. G., H. K. Moffat, I. Schoegl, R. L. Speth, and B. W. Weber. 2023. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. Version 3.0.0. doi: 10.5281/zenodo.8137090.
24. Basevich, V. Ya., A. A. Belyaev, V. A. Smetanyuk, S. M. Frolov, and F. S. Frolov. 2017. Detal'nyy kineticheskiy mekhanizm okisleniya i gorenija metana v prisutstvii dioksida sery [Detailed kinetic mechanism of methane oxidation and combustion in the presence of sulphur dioxide]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 10(1):16–20.
25. Brunauer, S., P. H. Emmett, and E. Teller. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60(2):309–319. doi: 10.1021/ja01269a023.
26. Barret, E. P., L. C. Joyner, and P. P. Halenda. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73(1):373–380. doi: 10.1021/ja01145a126.
27. Gelman, N. E., E. A. Terentjeva, T. M. Shanina, and L. M. Kiparenko. 1987. *Metody kolichestvennogo organicheskogo elementarnogo mikroanaliza* [Methods of quantitative organic elemental microanalysis]. Ed. N. E. Gelman. Moscow: Khimiya. 292 p.
28. GOST 147–2013 (ISO 1928:2001). Toplivo tverdoe mineral'noe. Opredelenie vysshey teploty sgoraniya i raschet nizshey teploty sgoraniya [Solid mineral fuel. Determination of the higher heat of burning and calculation of the lower heat of burning].

Received March 20, 2024

Contributors

Frolov Sergey M. (b. 1959) — Doctor of Science in physics and mathematics, head of department, head of laboratory, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; professor, National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation; smfrol@chph.ras.ru

Smetanyuk Victor A. (b. 1978) — Candidate of Science in physics and mathematics, leading research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; research scientist, Scientific Research Institute for System Analysis of the Russian Academy of Sciences, 36-1 Nakhimovskii Prosp., Moscow 117218, Russian Federation; smetanuk@chph.ras.ru

Sadykov Ilyas A. (b. 1993) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; ilsadykov@mail.ru

Silantiev Anton S. (b. 1982) — junior research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; silantevu@mail.ru

Frolov Fedor S. (b. 1981) — Candidate of Science in physics and mathematics, leading research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; f.frolov@chph.ru

Gapar Rustem G. (b. 1972) — director, Innovative Technical Center, 1124/1A Nikolay Ershov Str., Kazan 420061, Republic of Tatarstan, Russian Federation; srg19111972@gmail.com

Popkova Vera Ya. (b. 1949) — Doctor of Science in chemistry, head of department, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; vera.popkova@chph.ras.ru

Hasiak Jaroslav K. (b. 1996) — research engineer, A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, 28 Vavilov Str., Moscow 119443, Russian Federation; hasiak1996@gmail.com

Buyanovskaya Anastasiya G. (b. 1946) — Candidate of Science in chemistry, leading research scientist, A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, 28 Vavilov Str., Moscow 119443, Russian Federation; analyst@ineos.ac.ru

Takazova Rina U. (b. 1959) — research scientist, A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, 28 Vavilov Str., Moscow 119443, Russian Federation; rina@ineos.ac.ru

Dudareva Tatiana V. (b. 1962) — senior research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; yanadva@mail.ru

Bekeshev Valentin G. (b. 1957) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; bvg495@yandex.ru

Vorob'ev Alexey B. (b. 1946) — Candidate of Science in technology, senior research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; ynm07@mail.ru

Inozemtsev Alexey V. (b. 1976) — research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; vectrl@yandex.ru

Inozemtsev Jaroslav O. (b. 1966) — senior research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; vectrl@yandex.ru