

СИЛАНТЬЕВ Антон Сергеевич

**ГАЗИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ ПРОДУКТАМИ ГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ**

1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

Научный
руководитель:

Фролов Сергей Михайлович
доктор физико-математических наук
Федеральный исследовательский центр химической
физики им. Н.Н. Семёнова РАН
главный научный сотрудник

Официальные
оппоненты:

Власенко Владимир Викторович
доктор физико-математических наук, доцент
Центральный аэрогидродинамический институт имени
профессора Н.Е. Жуковского
заместитель начальника лаборатории

Фомин Павел Аркадьевич
доктор физико-математических наук
Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН
старший научный сотрудник

Ведущая
организация:

Томский политехнический университет

Защита состоится 10 декабря 2025 года в 11 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.1.243.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук по адресу: г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, корп. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

Автореферат разослан 10 октября 2025 года.

Автореферат размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии Министерства науки и высшего образования Российской Федерации 08 октября 2025 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.243.02
кандидат физико-математических наук

С.Ю. Сарвадий

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Во всем мире остро стоит проблема нейтрализации или утилизации отходов, в том числе бытового мусора – твердых бытовых отходов (ТБО). Особую опасность представляет накопление токсичных, в том числе содержащих канцерогенные вещества, отходов, общее количество которых достигло 1,6 млрд. тонн. Одними из самых опасных «наследий прошлых лет» являются полихлорированные бифенилы (ПХБ). В России отсутствует технология бездиоксиновой утилизации и обезвреживания ПХБ и иных хлорсодержащих отходов. Наиболее распространенным методом уничтожения таких отходов является термический метод. До 40% всех перерабатываемых отходов в мире автотермическим способом сжигаются в печах с колосниковыми решетками с использованием кислородного дутья.

Следуя акад. Л.И. Леонтьеву: «в борьбе с отходами есть принципиальный момент: чтобы быть уверенным, что завод не выбросит в атмосферу вредные вещества, прежде всего диоксины и фураны, температуру сжигания надо поддерживать не менее 1500 °С. А на иностранных установках она не более 1200 °С. Сам принцип действия не рассчитан на более высокие температуры. Поэтому там приходится применять сложные и дорогие системы очистки выбросов», - безопасной и экологической переработке органических отходов соответствует способ высокотемпературной аллотермической паровой газификации.

Данная работа посвящена детальной проработке этого метода, а также исследованию процессов конверсии органических отходов в генераторный газ (ГГ) при воздействии на них струй высокотемпературного газифицирующего агента (ВГА), полученного в импульсно-детонационных пушках (ИДП).

Цель и задачи исследования. Цель исследования заключается в создании научных основ организации процесса некаталитической газификации органических отходов высокотемпературными продуктами газовой детонации (водяным паром и диоксидом углерода) при атмосферном давлении.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие

задачи:

1. Выполнить термодинамические и газодинамические расчеты термомеханохимического воздействия продуктов циклической газовой детонации, получаемой в ИДП, на органические отходы в проточном реакторе-газификаторе (РГ).

2. Провести эксперименты по циклической детонации богатых кислородных смесей природного газа в ИДП с автотермической конверсией природного газа.

3. Выполнить эксперименты по аллотермической некаталитической газификации гомогенных жидких и твердых органических отходов высокотемпературными продуктами газовой детонации.

4. Провести эксперименты по аллотермической некаталитической газификации гетерогенных органических отходов высокотемпературными продуктами газовой детонации.

Научная новизна. Впервые на созданных лабораторных установках продемонстрирован новый метод термомеханохимической аллотермической бескислородной некаталитической конверсии (газификации) органического сырья (отходов) в ГГ.

Впервые экспериментально установлена возможность полной конверсии природного газа в синтез-газ, содержащий только водород и монооксид углерода, при автотермическом некаталитическом пиролизе природного газа в ИДП.

Впервые на примере жидких и твердых органических отходов (отработанное машинное масло, нефтешламы, нефтекокс, древесные опилки и др.) экспериментально продемонстрирован новый энергоэффективный процесс некаталитической газификации отходов высокотемпературными продуктами газовой детонации при атмосферном давлении с получением качественного ГГ без каких-либо выбросов в атмосферу и водоемы.

Новый метод газификации впервые применен для удаления органических веществ (компаундов, лаков и др.) из отходов печатных плат. Показано, что термомеханохимическое воздействие продуктов газовой детонации на

печатные платы позволяет полностью газифицировать органические вещества и измельчить минеральную составляющую плат до мелкодисперсного порошка, что обеспечивает полное выделение драгоценных металлов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Создание научных основ для разработки детонационных газогенераторов и аллотермических конвертеров отходов – актуальная задача развития бережливого и безопасного обращения с органическими отходами, соответствующей Приоритету стратегии научно-технологического развития Российской Федерации: Согласно п. 21 Указа Президента Российской Федерации от 28 февраля 2024 г. № 145 "О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации" приоритету «б» - «Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии».

Предложенный в работе метод расчета условий и параметров процесса газификации органических отходов и условий самозапитки ИДП может быть использован при проектировании практических устройств и оценке их материальных и энергетических балансов. Полученные в работе результаты по автотермическому некаталитическому пиролизу природного газа в ИДП применимы для разработки новых методов некаталитической паровой конверсии природного газа, альтернативных традиционному процессу каталитической паровой конверсии. Результаты по газификации жидких и твердых органических отходов могут стать основой для создания новых методов переработки нетоксичных и токсичных отходов, альтернативных пламенному сжиганию отходов в воздухе или кислороде и плазменной деструкции. Результаты по термомеханохимическому воздействию ударных волн (УВ) и продуктов газовой детонации на гетерогенные отходы, содержащие как органические, так и минеральные вещества, могут послужить для повышения выхода драгоценных металлов при утилизации отходов печатных плат.

Методы исследования. Исследования включают термодинамические и многомерные газодинамические расчеты и эксперимент. Термодинамические расчеты используются для определения параметров ВГА – продуктов газовой

детонации, расширенных до разного давления, включая атмосферное давление, а также оптимальные условия проведения процесса газификации (ПГ) органических отходов разного элементного состава в различных агрегатных состояниях. Многомерные газодинамические расчеты проводились для восстановления нестационарной картины вихревого течения в РГ при импульсной подаче ВГА в виде сверхзвуковой струи и для определения влияния различных факторов (температуры стенки РГ, рабочей частоты ИДП и др.) на такие характеристики процесса как максимальная, среднемассовая и минимальная температуры газа в РГ, время пребывания частиц в РГ и др. Результаты расчетов служили ориентиром для экспериментальных исследований ПГ: эксперименты проводились в условиях, максимально приближенных к расчетным. Для экспериментальных исследований создан ряд экспериментальных установок с ИДП и РГ разного исполнения, формы и размеров, с разными способами загрузки сырья и теплоизоляции элементов установок. В экспериментах варьировались важнейшие параметры рабочего процесса: вид, агрегатное состояние, расход и место подачи сырья; состав детонирующей смеси, наличие разбавителя (водяного пара); расход ВГА и рабочая частота ИДП; среднее давление в РГ; время пребывания сырья в ИДП и РГ; полное время газификации и др. В процессе проведения экспериментов рабочие режимы в реальном масштабе времени контролировались ионизационными зондами (ИЗ), термопарами и датчиками давления, что позволяло проводить мониторинг скорости детонации в ИДП, температуры стенки РГ, температуры воды в рубашках охлаждения, давления в системе подачи топливных компонентов и РГ. Составы продуктов детонации и ПГ непрерывно измерялись проточным газоанализатором. Кроме того, продукты газификации периодически отбирались для дополнительного качественного и количественного анализа с помощью газовой масс-спектрометрии и хроматографии. Для анализа размеров, структуры и состава твердого минерального остатка, получаемого после газификации отходов, использовались методы влажной лазерной дифракции, метод CHNS-анализа на содержание углерода, водорода, азота и серы, а также рентгено-флуоресцентный анализ на содержание других элементов. В каждом эксперименте на основе известных энтальпий образования сырья и теплотворной способности продуктов газификации

определялись массовые и энергетические балансы.

Положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся следующие положения:

1. Продукты циклической детонации кислородной смеси углеводородного горючего, расширенные до атмосферного давления, могут эффективно применяться в качестве ВГА для газификации жидких и твердых органических отходов с выходом качественного ГГ без токсичных смол и образования полукокса, который может быть использован для самозапитки ИДП.

2. Автотермический некаталитический пиролиз природного газа в ИДП позволяет осуществить его полную конверсию в синтез-газ, содержащий только водород и монооксид углерода.

3. Новый энергоэффективный метод аллотермической некаталитической газификации гомогенных жидких и твердых органических отходов высокотемпературными продуктами газовой детонации дает возможность получить качественный ГГ, состав которого главным образом зависит от температуры ВГА, объема РГ, относительного расхода сырья, способа и места его подачи.

4. Термомеханохимическое воздействие УВ и продуктов газовой детонации на гетерогенные отходы, содержащие как органические, так и минеральные вещества, обеспечивает одновременно полную газификацию органических веществ и измельчение минеральных веществ до мелкодисперсного порошка.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается использованием проверенных расчетных методов и методов измерений, повторяемостью результатов измерений разными средствами при одинаковых условиях эксперимента, удовлетворительным качественным и количественным согласием результатов расчетов и экспериментов и непротиворечивостью полученных результатов.

Апробация результатов. Результаты исследований, представленных в диссертации, докладывались и обсуждались на: ежегодных научных конференциях по горению и взрыву ФИЦ ХФ РАН (г. Москва, Россия 2021–2025); ежегодных

Международных конференциях «Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз» (г. Москва, Россия 2021–2025); Международном коллоквиуме по импульсной и непрерывной детонации (ICPCD) (г. Санкт-Петербург, Россия 2022, 2024); 10-ом и 11-ом Международных симпозиумах «Неравновесные процессы, плазма, горение и атмосферные явления» (NEPCAP) (г. Сочи, Россия 2022, 2024).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 25 печатных работ. Работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК – 11.

Личный вклад автора. Соискатель лично выполнил все расчеты, активно участвовал в разработке, создании и наладке экспериментальных установок, а также в планировании и проведении экспериментов, сборе и анализе экспериментальных данных, их сравнении с результатами расчетов, подготовке научных статей и лично докладывал результаты работ на научных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, формулировок основных результатов и выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 130 страницах и содержит 51 рисунок, 21 таблицу и библиографию из 127 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обозначена актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы. Показаны основные научные результаты, их практическая значимость и научная новизна. Приведены положения, выносимые на защиту, а также дана информация по структуре и объему диссертационной работы.

В **первой главе** представлен литературный обзор и проведено сравнение существующих методов беспламенной аллотермической некаталитической прямой газификации органических отходов с помощью водяного пара и диоксида углерода для получения ГГ при атмосферном давлении. Представлены основные особенности нового метода газификации органических отходов с помощью ВГА –

ультраперегретой (свыше 2200 К) смеси водяного пара и диоксида углерода, получаемой при газовой детонации в ИДП (см. рисунок 1).

Для получения ВГА в ИДП можно использовать, например, смесь метана или пропана с кислородом. Детонационная волна выходит из ИДП в РГ в виде мощной УВ, имеющей огромную разрушительную силу (число Маха выше 6), а также плотной высокотемпературной струи продуктов детонации, имеющей сверхзвуковую скорость (в среднем ~ 1000 м/с). Под воздействием УВ и струи продуктов детонации жидкие или твердые органические отходы одновременно подвергаются механической фрагментации и термическому разложению с последующим химическим превращением в среде водяного пара и диоксида углерода в качественный ГГ, содержащий исключительно водород и монооксид углерода. Получаемый ГГ в смеси с кислородом можно затем частично использовать для самозапитки ИДП. В этом случае используемые в ИДП метан или пропан будут иметь смысл стартового горючего, используемого только для выхода на установившийся режим газификации. Основные высокотемпературные реакции газификации органического сырья включают:

- реакцию водяного газа $C + H_2O = CO + H_2$;
- реакцию Будуара $C + CO_2 = 2CO$;
- реакцию конверсии водяного газа $CO + H_2O = CO_2 + H_2$.

Получаемые при газификации отходов твердые минеральные остатки образуют безопасный мелкодисперсный шлак, который может быть использован в производстве суперцементов, а содержащиеся в отходах хлор, сера, фтор и т.д. образуют водные растворы простейших бескислородных кислот, которые могут быть разделены известными методами и сконцентрированы до товарных значений. Данный способ газификации был реализован на лабораторной установке – детонационном конвертере отходов (ДКО) и запатентован в 2019 г. С.М. Фроловым с соавторами.

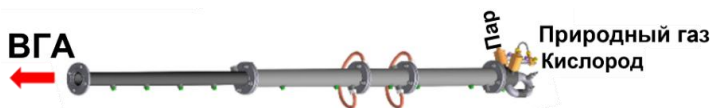


Рисунок 1 – Импульсно-детонационная пушка.

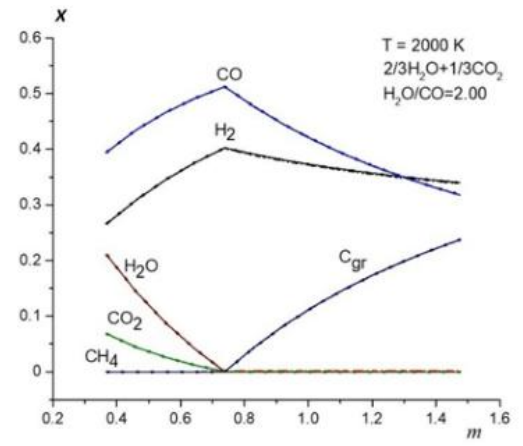
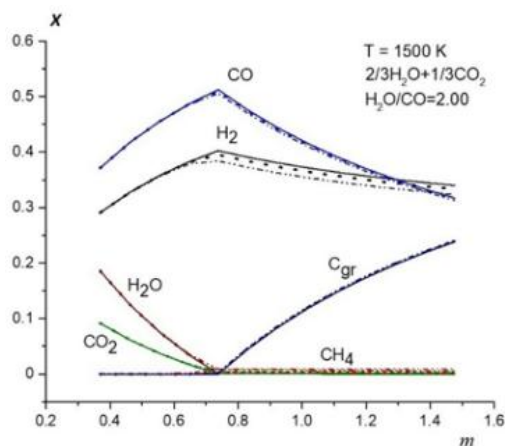
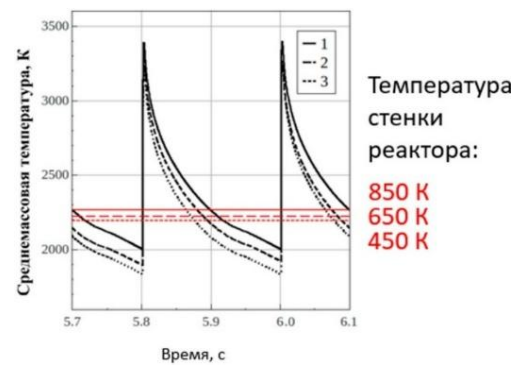
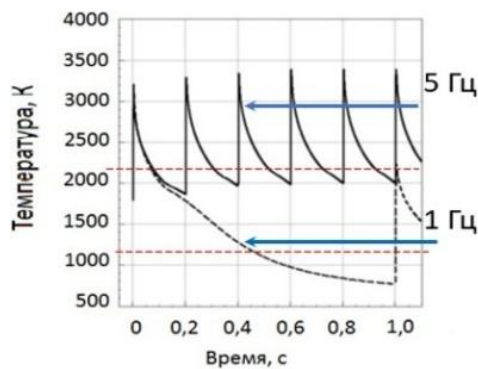
Во второй главе представлены физико-математическая модель нестационарного многомерного двухфазного течения, используемая для восстановления нестационарной многомерной картины вихревого течения в РГ при импульсной подаче ВГА в виде сверхзвуковой струи и результаты термодинамических расчетов газификации твердых органических отходов в ДКО на примере типового бурого угля.

Многомерные численные расчеты проводились для определения влияния различных факторов (температуры стенки РГ, рабочей частоты ИДП и др.) на такие характеристики процесса как максимальная, среднемассовая и минимальная температуры газа в РГ, время пребывания частиц в РГ и др. Течение вязкого сжимаемого газа описывалось усредненными по Фавру трехмерными нестационарными уравнениями Навье–Стокса, энергии и неразрывности многокомпонентной смеси без учета химических превращений. Турбулентные потоки вещества, количества движения и энергии моделировались с помощью стандартной k – ϵ модели турбулентности для сжимаемых течений. Расчет течения в РГ проводился с помощью вычислительной программы, разработанной в ФИЦ ХФ РАН. Численный метод основан на конечно-объемной дискретизации уравнений течения с первым порядком аппроксимации по времени и вторым порядком по пространству с использованием пристеночных функций. Расчетная сетка содержала около 1 млн ячеек. При уменьшении среднего размера ячеек структура течения практически не изменялась. При задании начальных условий варьировалась рабочая частота ИДП f , расход ВГА и температура стенки РГ.

Многомерные газодинамические расчеты вихревого течения в ДКО показали, что при $f = 1$ Гц реакции газификации должны в основном протекать в первой четверти рабочего цикла при высокой локальной мгновенной температуре выше 1500 К, а в остальное время цикла – значительно медленнее. В этих условиях, учитывая короткое время пребывания частиц отходов в проточном РГ и то, что в высокотемпературные зоны попадают не все частицы, суммарная степень конверсии углерода, содержащегося в отходах, должна быть относительно низкой. Напротив, при $f = 5$ Гц быстрое протекание реакции газификации продолжается все время цикла, и можно ожидать высокой степени конверсии углерода (см. рисунок 2). Также показано, что изменение температуры стенки РГ оказывает незначительное влияние

на средние цикловые значения среднемассовой температуры газа (см. рисунок 3).

Результаты термодинамических расчетов показали, что при различных температурах и давлениях ПГ, а также значениях массового соотношения уголь–ВГА m равновесный состав получаемого ГГ практически не зависит от давления, особенно при температурах выше 1500 К (см. рисунок 4а). На рисунке 4б показаны максимальные объемные содержания X (H_2 и CO) при 2000 К и стехиометрическом составе смеси уголь–ВГА. Оказалось, что состав ГГ практически не чувствителен к типу стартового горючего, используемого для получения ВГА (CH_4 или C_3H_8).



Стехиометрический состав смеси уголь–ВГА (приблизительно 0.53 кг угля на 1 кг ВГА) обеспечивает получение максимального выхода сухого ГГ (до 88% массы влажного ГГ) при температуре продуктов газификации не менее 2000 К в широком диапазоне давлений (0.1-2.5 МПа). Низшая теплота сгорания такого ГГ приблизительно составляет 12.8 МДж/кг и несущественно отличается от максимально возможного значения 14.6 МДж/кг. Расчетная массовая доля сухого ГГ для самозапитки ИДП составляет 42%. Разработанная методика позволяет оценить, какую часть получаемого ГГ нужно отбирать на самозапитку ИДП при газификации любых органических отходов как в жидком, так и твердом агрегатном состоянии.

Третья глава посвящена экспериментальному поиску наилучших условий автотермической конверсии природного газа и газификации органических отходов в разных агрегатных состояниях, а также сравнению результатов экспериментов с расчетными значениями.

На рисунке 5 показано сравнение измеренных и рассчитанных зависимостей состава сухого ГГ, полученного автотермической конверсией природного газа в ИДП путем циклической детонации богатых кислородных смесей природного газа. Видно, что детонация в ИДП обеспечивает полную (100%) конверсию метана в сухой ГГ, содержащий главным образом H_2 и CO с соотношением $H_2/CO \approx 0.25$ –1.25. В экспериментах по газификации органических отходов для получения ВГА в ИДП использовалась метанокислородная смесь при рабочей частоте $f = 1$ Гц. В качестве отходов используется отработанное жидкое машинное масло и твердые древесные опилки. Получаемый ГГ утилизируется сжиганием в диффузионном

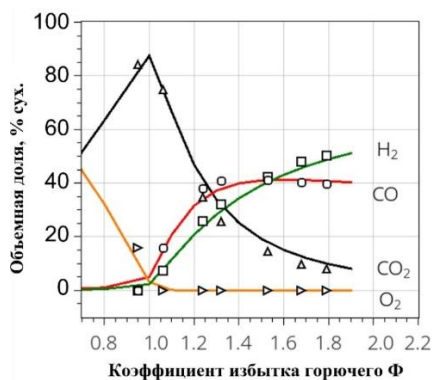


Рисунок 5 – Зависимости измеренных (символы) и расчетных (кривые) концентраций сухих охлажденных продуктов детонации смеси CH_4/O_2 от коэффициента избытка горючего Φ . Расчет проведен для температуры «заморозки» состава 2200 К

факеле. Проведены экспериментальные исследования для определения влияния на ПГ следующих параметров: А) среднемассовой температуры газа в РГ; Б) массового соотношения сырье/ВГА; В) времени пребывания сырья в ИДП; и Г) времени пребывания сырья в РГ.

Для определения влияния среднемассовой температуры газа в РГ проведены эксперименты на ДКО со сферическими и цилиндрическими РГ объемом 100 л (см. рисунок 6а) и 40 л (см. рисунок 6б) с различными типами ИДП: с раздвоенной Y-образной ИДП (см. рисунки 6 а,б) и двумя независимыми ИДП (см. рисунок 6в). При расширении в РГ встречные струи ВГА сталкивались, создавая в центре РГ горячее вихревое ядро.

Для определения влияния массового соотношения сырье/ВГА использовались схемы ДКО с двумя ИДП, показанные на рисунке 7. Расход ВГА при прочих равных условиях изменялся до 6 раз, что достигалось изменением длины ИДП. Для определения влияния времени пребывания сырья в ИДП использовались ИДП с разными местами подачи сырья внутрь: жидкие отходы подавались в ИДП на разном удалении от РГ.

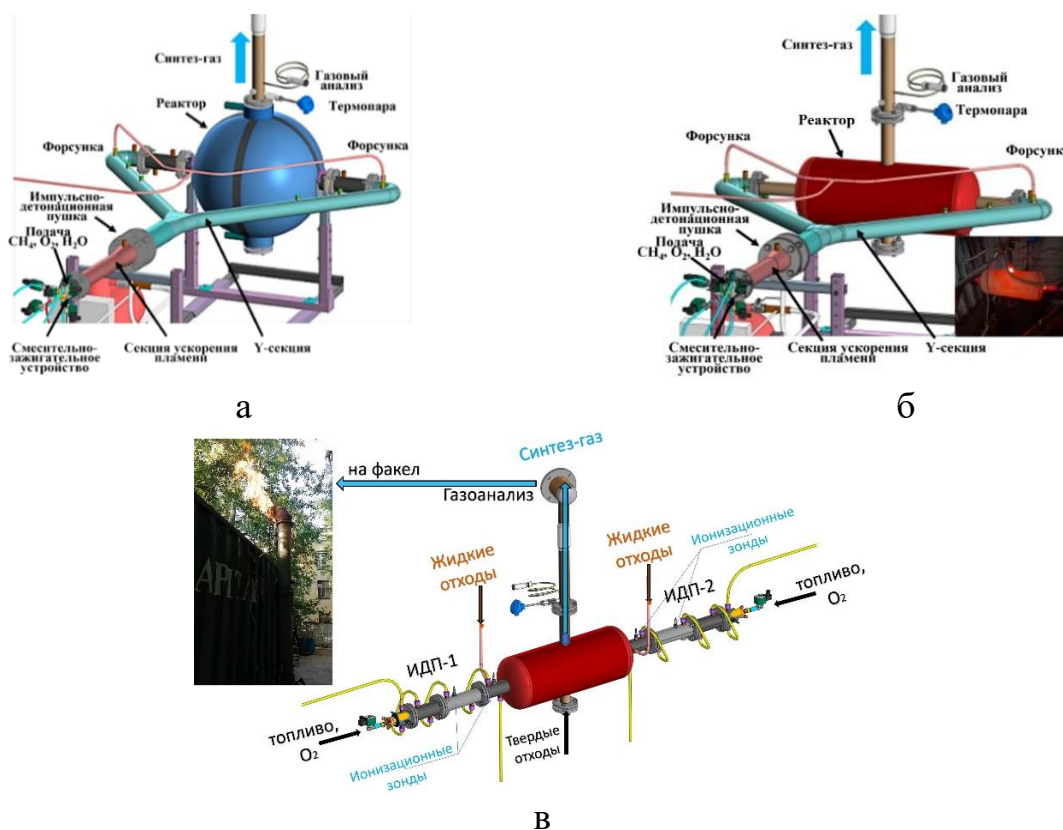


Рисунок 6 – Схемы ДКО с РГ объемом: а – 100 л; б – 40 л; в – РГ с двумя встречными ИДП. На вкладке – фотография факела для утилизации ГГ

Для определения влияния времени пребывания сырья в РГ использовались ДКО с выпускным коллектором в бесклапанном и клапанном исполнении. В отличие от ДКО бесклапанной (проточной) схемы, в ДКО с клапаном последний открывался/закрывался после трех «выстрелов» ИДП. При этом время пребывания отходов в РГ увеличивалось, а избыточное давление в РГ возрастало не более чем на 0.03 МПа. При открытии клапана происходил сброс ГГ на факел, а давление в РГ снижалось. На рисунке 8 показано сравнение типичных записей избыточного давления и температуры стенок РГ в ДКО клапанного и бесклапанного исполнения.

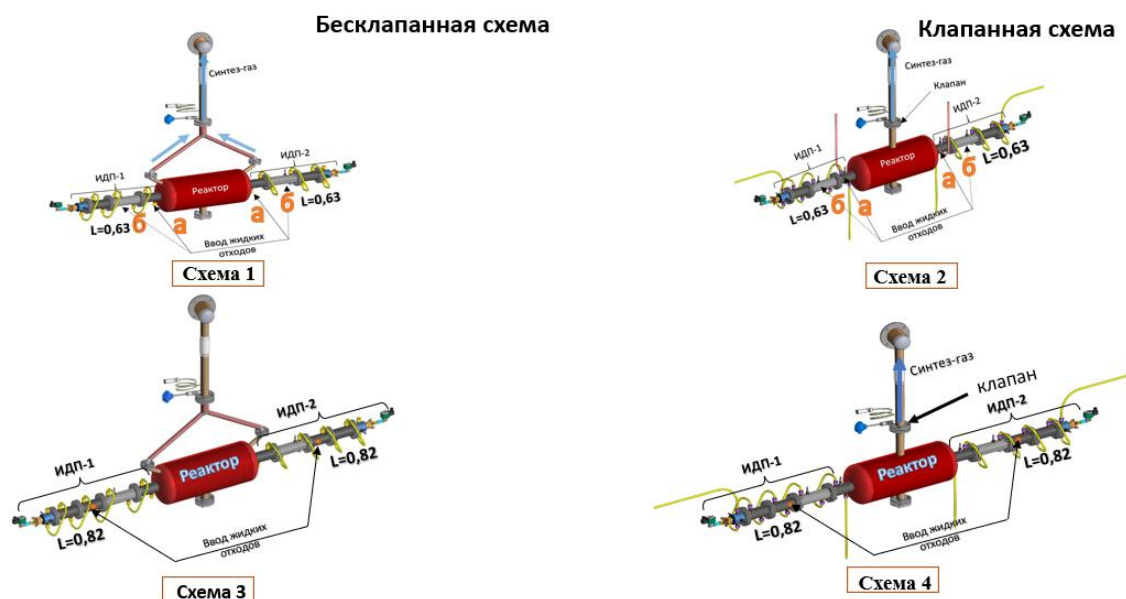


Рисунок 7 – Схемы ДКО в бесклапанном (схемы 1 и 3) и клапанном (схемы 2 и 4) исполнениях с разными местами подачи жидких отходов

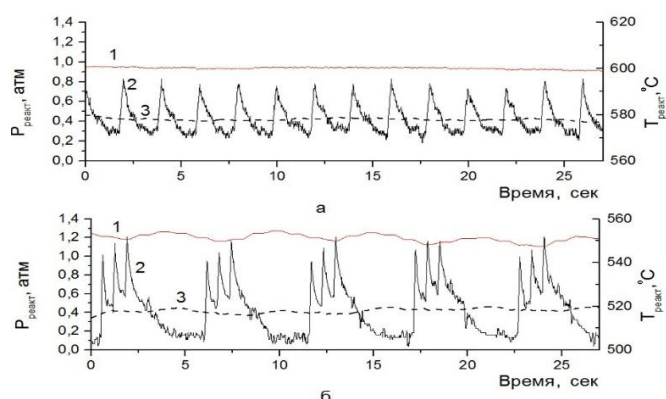


Рисунок 8 – Типичные записи температуры стенки РГ (сплошные красные кривые) и избыточного давления (сплошные черные кривые) в экспериментах на ДКО: а – бесклапанной; б – клапанной схем. Черные штриховые кривые соответствуют среднему избыточному давлению в РГ

На рисунке 9 показаны примеры записей состава ГГ, полученных с помощью проточного газоанализатора Vario Plus Syngas. Получены следующие важнейшие результаты:

1. Новый метод автотермической конверсии природного газа обеспечивает полную (100%) конверсию метана в сухой ГГ, содержащий H_2 и CO с соотношением $H_2/CO \approx 0.25\text{--}1.25$, которое не зависит от объема РГ, поскольку конверсия происходит в основном в ИДП.

2. В ГГ, получаемом из отработанного машинного масла, отношения H_2/CO и CO_2/CO составляют 0.8 и 0.5 (100-л РГ) и 0.9 и 0.2 (40-л РГ), что свидетельствует об улучшении качества ГГ при уменьшении объема РГ. При этом предельный массовый расход сырья, требуемый для его полной газификации, в 40-л РГ увеличился более чем в 4 раза по сравнению со 100-л РГ, а время газификации было почти одинаковым (см. рисунок 10). При уменьшении объема РГ улучшается

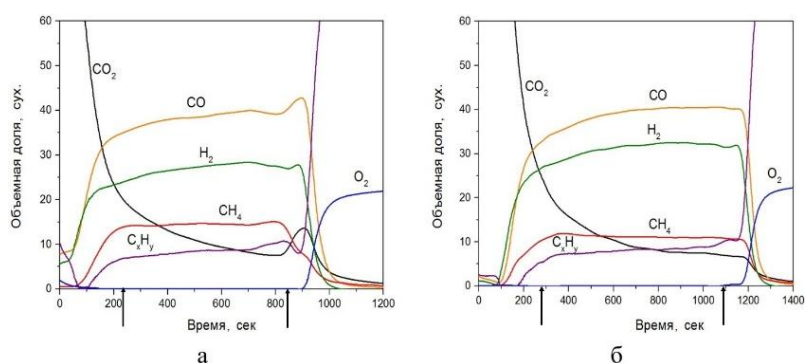


Рисунок 9 – Типичные записи газоанализатора в экспериментах на ДКО при выходе на установившийся рабочий режим с последующим отключением ИДП:
а – бесклапанной; б – клапанной схем

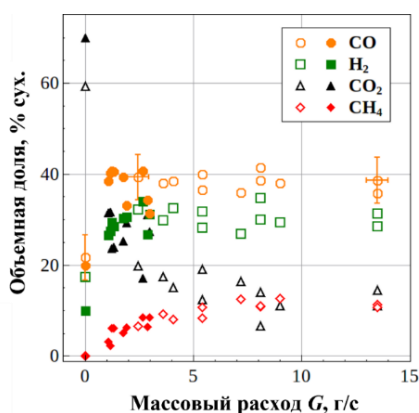


Рисунок 10 – Измеренные составы сухого охлажденного ГГ, полученного аллотермической газификацией отработанного машинного масла, в зависимости от массового расхода жидкости ($f = 1$ Гц, $P \approx 0.1$ МПа) в 100-литровом (темные символы) и 40-литровом (светлые символы) РГ

качество получаемого ГГ и при газификации твердых отходов (см. рисунок 11).

3. Определяющую роль в ПГ жидкого сырья играет время, в течение которого сырье пребывает в ИДП, а не в самом РГ. Это объясняется тем, что температура ВГА в бегущей ДВ значительно выше, чем после расширения в РГ, и реакции газификации микрокапель жидкости протекают в ИДП значительно быстрее. На рисунке 12 показано сравнение составов ГГ в экспериментах на ДКО различных схем. Максимальная конверсия отходов достигается, когда отходы находятся при максимальной температуре, реализуемой внутри ИДП.

4. Суммарная объемная доля H_2 , CO , и CH_4 в ГГ, получаемом при газификации жидких и твердых отходов, достигает 85 об. %сух. и 65 об. %сух. соответственно.

5. Повышение средней температуры стенки РГ и применение ИДП большей длины практически не влияет на содержание H_2 , CO , CH_4 и CO_2 в ГГ.

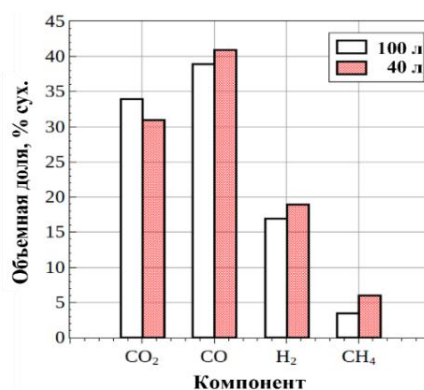


Рисунок 11 – Измеренные установившиеся составы сухого охлажденного ГГ, полученного аллотермической газификацией древесных опилок в 100- и 40-литровом РГ при $f = 1$ Гц и $P \approx 0.1$ МПа

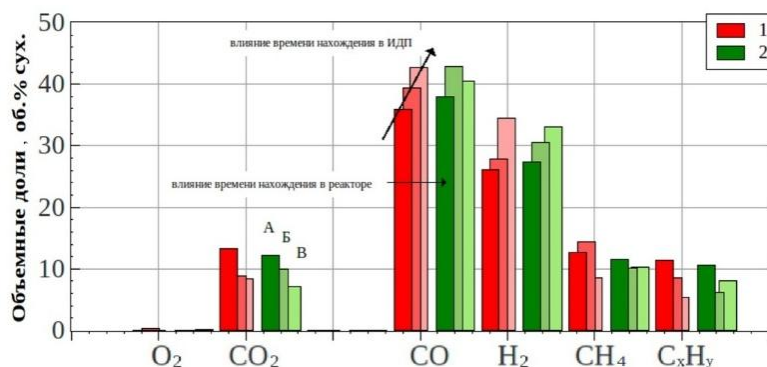


Рисунок 12– Составы сухих продуктов газификации отработанного машинного масла в бесклапанных (1) и клапанных (2) ДКО: А – выполненных по схеме 1 с подачей сырья вблизи входа в РГ; Б – по схеме 1 с подачей сырья вдали от входа в РГ; В – по схеме 3 с подачей сырья вдали от входа в РГ

6. Измеренные концентрации H_2 , CO и CO_2 в ГГ, полученном автотермической конверсией природного газа и аллотермической газификацией жидких/твердых органических отходов при $f = 1$ Гц и атмосферном давлении слабо зависят от типа сырья и объема РГ, что обусловлено высокой местной мгновенной температурой газификации.

7. Определены минимальные отношения между расходами ВГА и жидкого сырья, а также степень использования ВГА в ПГ сырья.

8. Измеренные составы ГГ удовлетворительно согласуются с составами газов, полученными на плазменных газификаторах (см. рисунок 13), и с термодинамическими расчетами.

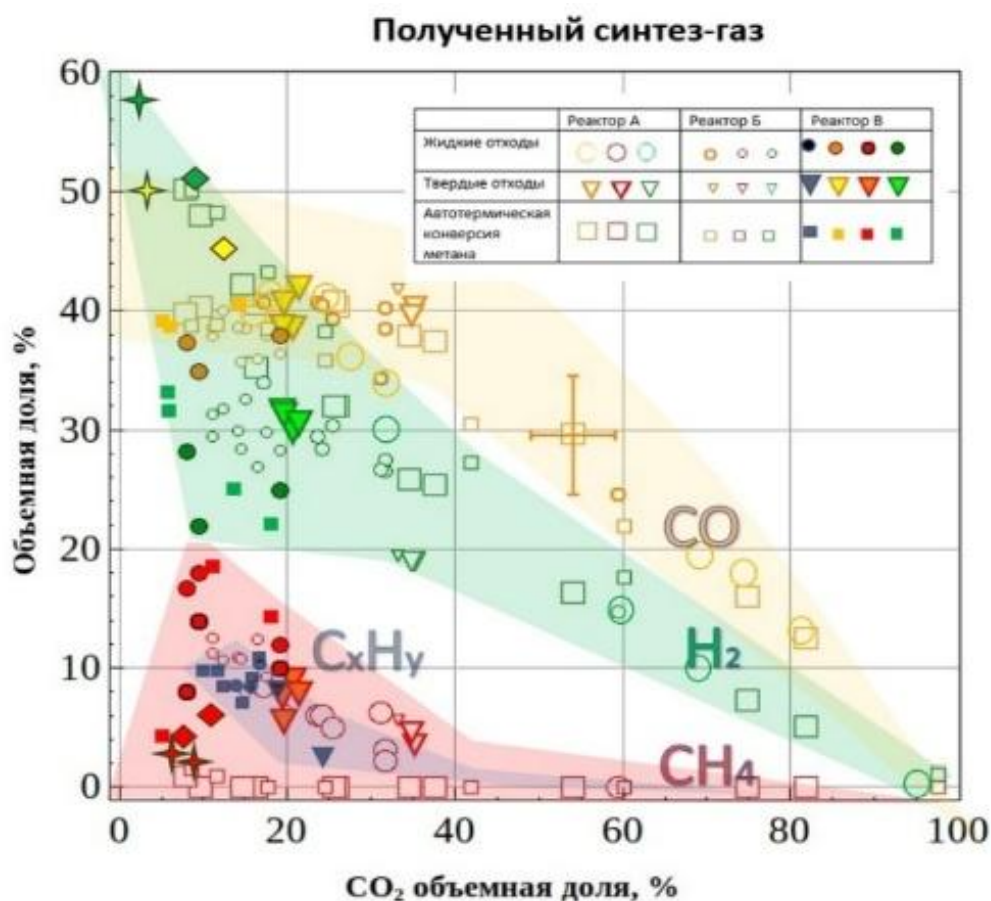


Рисунок 13 – Сравнение составов ГГ, полученного во всех экспериментах, с литературными данными: с метано-кислородными смесями без подачи отходов (квадраты), а также с подачей жидких (кружки) и твердых (треугольники) отходов в одинаковых условиях ($f = 1$ Гц, $P \approx 1$ атм). Большие светлые символы соответствуют 100-литровому РГ, малые светлые символы – 40-литровому РГ, кресты – плазменным РГ, ромбы – газификации топлива из твердых отходов

В четвертой главе рассмотрены конкретные прикладные задачи – газификация гетерогенных нефтеотходов и высокотемпературная термомеханохимическая переработка отходов печатных плат (ОПП). При газификации нефтеотходов было необходимо добиться полной утилизации сырья, а при переработке ОПП – полной газификации органической составляющей сырья с сохранением электронных элементов плат для возможности их дальнейшей аффинажной переработки. Цель работ, описанных в данной главе, – определить условия, необходимые для адаптации нового метода газификации к этим конкретным видам сырья.

Для проведения экспериментов по газификации использовалась экспериментальная установка, состоящая из ИДП, вертикального 40-л РГ и системы очистки отходящих газов. ИДП присоединялась тангенциально к РГ у его днища, а труба для отвода отходящих газов выходила из верхней крышки РГ (см. рисунок 14). Образцы рассматриваемых отходов (см. рисунок 15) были предварительно

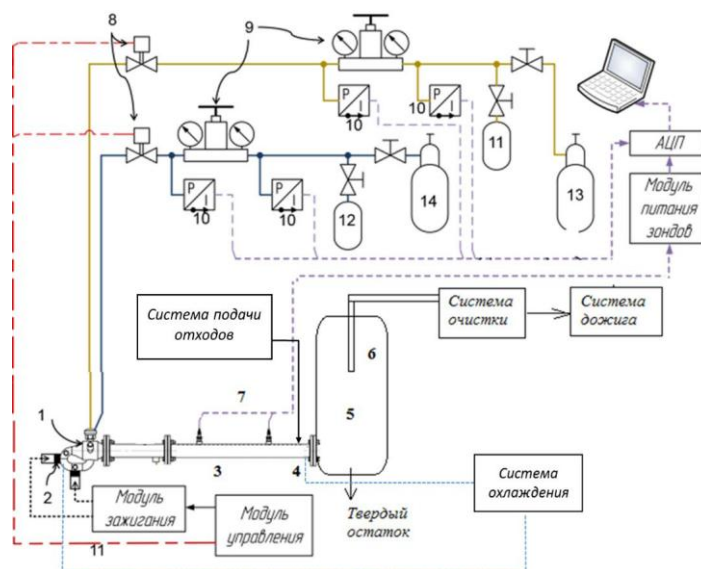


Рисунок 14 – Схема экспериментальной установки: 1 — смесительно-зажигающее устройство, 2 — свечи зажигания, 3 — рабочая секция ИДП, 4 — система охлаждения, 5 — РГ, 6 — система отбора газов, 7 — ИЗ, 8 — клапаны кислородной и топливной магистралей, 9 — редукторы, 10 — датчики давления, 11 — ресивер кислорода, 12 — ресивер метана, 13 — источник кислорода, 14 — моноблок метана.



а



б



в

Рисунок 15 – Фотографии нефтеотходов: а – грунтовой нефтешлам; б – резервуарный нефтешлам; в – нефтекокс

исследованы методами CHNS-анализа на автоматическом анализаторе CHNS/O PE 2400 Series II (Perkin Elmer, США), методами ИК и ЯМР спектроскопии на спектрометрах IRTracer-100 (Shimadzu, Япония) и INOVA 400 МГц (Varian, США) соответственно, а также на бомбовом калориметре измерена их высшая теплота сгорания.

Анализы показывают, что нефтеотходы представляют собой смеси разветвленных алифатических углеводородов с небольшим количеством ароматических углеводородов, содержали большое количество углерода (77.0–85.0 вес.%) и серы (2.1–3.5 вес.%) и имеют высшую теплоту сгорания на уровне 28–36 МДж/кг. Эксперименты по газификации нефтеотходов с изменением массового отношения «отходы/ВГА» в интервале от 0.50 до 0.85 показывают, что сухой ГГ содержит 10–20% CO₂, 40–45% CO, 28–32% H₂, 5–10% CH₄, 4–7% C_xH_y, т.е. 80–90 об.% горючего газа.

Процесс газификации сопровождается уносом массы из РГ в виде ультрадисперсных твердых частиц. Гранулометрический анализ проб показывает, что частицы имеют средний размер около 1 мкм, мезопористую структуру с удельной поверхностью от 3.3 до 15.2 м²/г и широкий разброс размеров пор от 3 до 50 нм. Максимальное количество твердых остатков, извлеченных из циклонов в виде частиц, наблюдается при газификации нефтекокса (до 70%). При использовании жидкой пасты резервуарный нефтешлам–нефтекокс (1:1) унос массы из РГ снижается до 14–15%. Газификация жидких нефтеотходов сопровождается относительно незначительным уносом массы на уровне 7–10%. Элементный анализ и замеры высшей теплоты сгорания показывают низкую степень конверсии углерода в частицах твердого остатка. Содержание азота в твердом остатке нефтеотходов остается практически таким же, как в исходном сырье (на уровне 1%). Содержание серы в твердом остатке грунтового нефтешлама уменьшается в пять раз по сравнению с исходным сырьем, тогда как ее содержание в твердых остатках резервуарного нефтешлама и нефтекокса остается приблизительно таким же, как в исходных нефтеотходах. В целом, полученные результаты показывают, что необходимо принимать специальные меры по уменьшению уноса массы из проточного РГ.

Для расчетов равновесных параметров ГГ, получаемого из нефтеотходов, используется термодинамическая модель, представленная в главе 2. За суррогат нефтешламов принимается n -гексадекан ($C_{16}H_{34}$), который часто используется в качестве физического и химического суррогатов тяжелых нефтяных топлив и смазочных масел. На рисунке 16 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 массового отношения отходов и ВГА.

Если учесть, что в эксперименте в месте крепления термопары стенка РГ не является теплоизолированной, а температура газа внутри РГ всегда выше температуры стенки, то измеренные температуры стенки РГ ($T_r = 600\text{--}630$ °С) хорошо согласуются с расчетным значением термодинамической равновесной температуры продуктов газификации (730 °С ≈ 1000 К). Измеренное содержание

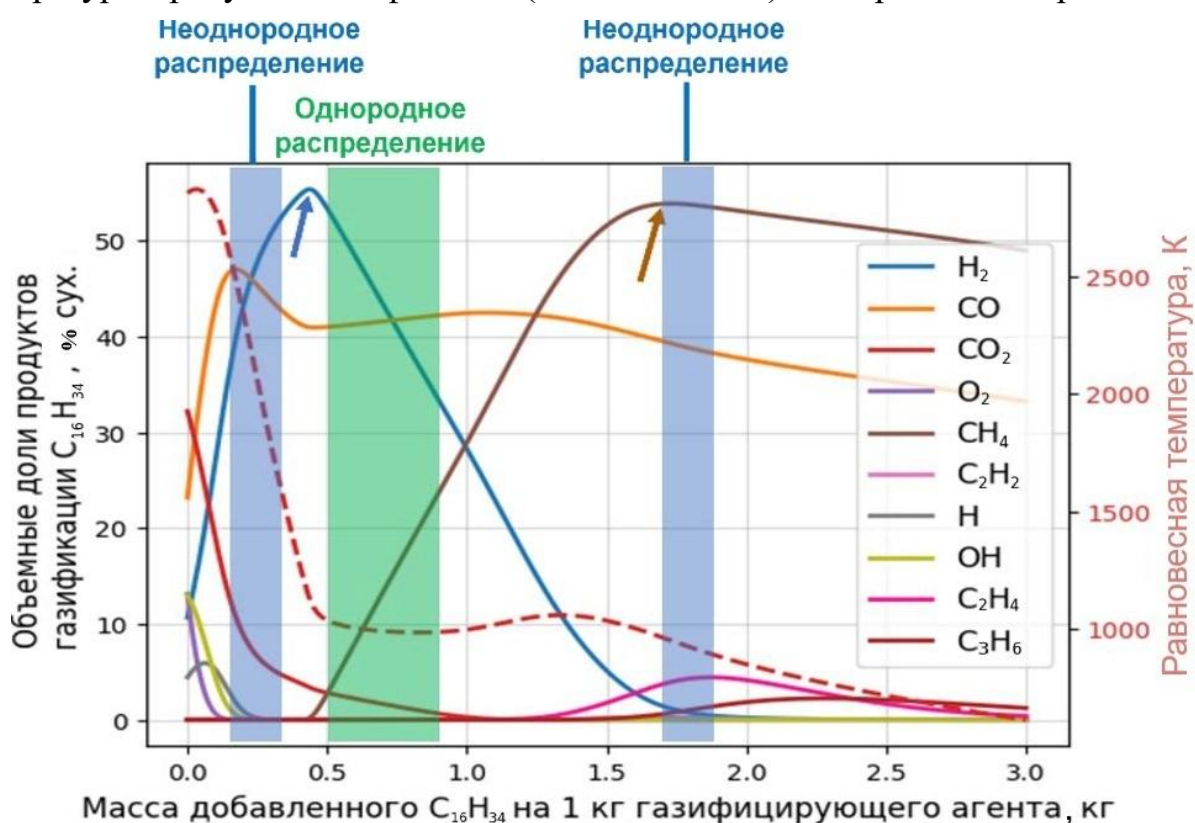


Рисунок 16 – Равновесные параметры сухих продуктов газификации отходов в среде ВГА при изменении массового отношения отходов и ВГА. Сплошные кривые соответствуют объемным долям компонентов, штриховая кривая соответствует температуре. Широкая вертикальная полоса соответствует массовым отношениям «отходы/ВГА» в эксперименте. Две узкие вертикальные полосы условно показывают два возможных локальных массовых отношения «отходы/ВГА» в РГ, вызванных пространственной неоднородностью распределения отходов в РГ

СО (40.0–45.0 об. %сух.) в продуктах газификации хорошо согласуется с термодинамическим расчетом (41.0 об. %сух.), а измеренные пониженные содержания H_2 (28.0–32.0 вместо расчетного 55.4 об. %сух.) и измеренные повышенные содержания CH_4 (5.0–10.0 вместо расчетного 0.2 об. %сух.), CO_2 (10.0–20.0 вместо расчетного 3.4 об. %сух.) и C_xH_y (4.0–7.0 вместо расчетного 0 об. %сух.) связаны с неоднородным распределением массового отношения «отходы/ВГА» в РГ. Действительно, при аэродинамическом дроблении/распылении жидких/твердых нефтеотходов в РГ имеются зоны как с малым, так и с большим локальным массовым отношением «отходы/ВГА». Если учесть этот факт, например, в виде двух локальных массовых соотношений «отходы/ВГА», показанных на рисунке 16 в виде вертикальных полос с надписью «неоднородное распределение», то 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 СО, то в отличие от других компонентов, она слабо зависит от массового отношения «отходы/ВГА» за исключением области малых соотношений (менее 0.2). Таким образом, для повышения выхода водорода необходимо улучшать смешение отходов с ВГА. 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 рисунке 14 эти составы указаны стрелками. В первом случае газ с отношением $H_2/CO=1.35$ получается в результате газификации при добавлении 0.45 кг сырья к 1 кг ВГА. Он характеризуется содержанием водорода 55.4 об. %сух., СО 41 об. %сух., CO_2 3.4 об. %сух., метана 0.2 об. %сух., температурой 1121 К и низшей теплотой сгорания 19.9 МДж/кг. 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 ГГ будет содержать СО (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.

Для переработки ОПП (см. рисунок 17), содержащих драгоценные и редкоземельные металлы, в процессе подбора оптимального режима работы установки изменения касаются непосредственно системы загрузки сырья в РГ и самого РГ, в котором дополнительно устанавливается ловушка для улавливания легких летучих фракций переработки ОПП, а также подобран угол наклона РГ относительно вертикальной оси при работе ИДП на низкой частоте. В качестве горючего газа для ИДП и источника высокотемпературного ВГА используется оклостехиометрическая метанокислородная смесь с коэффициентом избытка горючего 0.92 ± 0.03 . Средний массовый расход смеси в ИДП составляет 3.2 ± 0.2 г/с. Порция ОПП загружается в проточный РГ через верхний люк. Твердый остаток выгружается через нижний люк. Газы из проточного РГ отводятся через выпускной центральный канал, проходящий через верхний люк, с диаметром проходного сечения 15 мм. Выпускной канал утоплен в РГ относительно верхнего люка на 100 мм.

Поиск оптимального режима работы ДКО осуществляется подбором параметров цикловой обработки ОПП струями ВГА с разными частотами, отношением массы ВГА к массе загружаемой порции ОПП и времени воздействия. Полнота газификации органической составляющей ОПП определяется с помощью анализов твердых остатков, а экономичность ПГ определяется временем газификации и рабочей частотой ИДП. Химический состав отходящих газов измеряется проточным газоанализатором Vario Plus Syngas. Кроме того, регулярно отбираются газовые пробы для количественного и качественного ГХ-МС анализа. После завершения ПГ остатки, включающие элементы электронных компонентов и минеральную



а



б

Рисунок 17 – Исходные электронные отходы: а – ОПП; б – ОПП, залитые органическим компаундом

составляющую ОПП и извлекаются из РГ и циклонов-сепараторов и направляются на гранулометрический анализ методом влажной лазерной дифракции, CHNS/O- анализ на анализаторе Vario EL cube и элементный анализ на рентгено-флуоресцентный спектрометр СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM.

Результаты анализов ГГ, конденсата и твердых остатков показывают практически полную конверсию органической составляющей: максимально тяжелым углеводородом является пропан (0.02 об.%) а гомологи бензольной группы присутствуют в следовых количествах. Гранулометрический анализ твердого остатка показывает, что около 30% всех частиц имеют размер менее 10 мкм, тогда как остальные 70% имеют размер в диапазоне от 10 до 100 мкм. Столь мелкие частицы – результат термомеханического воздействия сильными импульсными УВ, подаваемыми в проточный РГ из ИДП. При этом самые крупные частицы и металлические компоненты ОПП остаются в РГ, а частицы меньшего размера распределяются в циклонах по ходу движения ГГ по выхлопному тракту системы очистки: наиболее крупные – в 1-м сухом циклоне, а наиболее мелкие в – последнем (мокрое) циклоне. Глубина конверсии углерода составляет до 98%. Качественный анализ методом рентгеновской флуоресценции показывает, что твердые остатки переработки ОПП в мелком порошке (см. рисунок 18а), извлеченном из циклонов, содержат Sn, Pb, Cu, Ni, Fe, In, Cd, Zn, Ca, Si, Al, Ti, Ni и Cl. Наиболее ценные металлы Ag, Au и Pt в циклонах не обнаружены: они остаются заключенными в крупных корпусных остатках ОПП в РГ (см. рисунок 18б). Полученные результаты открывают новые возможности в практике переработки ОПП, исключая потери ценных материалов при химическом и металлургическом переделах.



Рисунок 18 – Фотографии твердых остатков газификации: а – ОПП; б – ОПП, залитых органическим компаундом

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выполнены термодинамические и газодинамические расчеты термомеханохимического воздействия продуктов циклической газовой детонации, получаемой в ИДП, на органические отходы в проточном РГ. Доказано, что продукты детонации кислородной смеси углеводородного горючего, расширенные до атмосферного давления, могут эффективно применяться в качестве ВГА для газификации жидких и твердых органических отходов с выходом качественного ГГ без токсичных смол и образования полукокса, который может быть использован для самозапитки ИДП.

2. Проведены эксперименты по циклической детонации богатых кислородных смесей природного газа в ИДП. Установлено, что автотермический некаталитический пиролиз природного газа в ИДП позволяет осуществить его полную конверсию в синтез-газ, содержащий только водород и монооксид углерода.

3. Выполнены эксперименты по аллотермической некаталитической газификации гомогенных жидких и твердых органических отходов высокотемпературными продуктами газовой детонации. Доказано, что новый энергоэффективный метод дает возможность получить ГГ, состав которого главным образом зависит от температуры ВГА, объема РГ, относительного расхода сырья, способа и места его подачи.

4. На примере отходов печатных плат и нефтешламов проведены эксперименты по аллотермической некаталитической газификации гетерогенного органического сырья высокотемпературными продуктами газовой детонации. Показано, что воздействие УВ и продуктов газовой детонации на отходы, содержащие как органические, так и минеральные вещества, обеспечивает одновременно полную газификацию органических веществ и измельчение минеральных веществ до мелкодисперсного порошка.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Фролов С.М., Сметанюк В.А., Садыков И.А., Силантьев А.С., Аксенов В.С., Шамшин И.О., Авдеев К.А., Фролов Ф.С. Автотермическая конверсия природного газа и аллотермическая газификация жидких и твердых органических отходов ультраперегретым водяным паром // Горение и взрыв. — 2022. — Т. 15, № 2. — С. 75–87.

2. 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. — V. 3, № 3. — P. 375–391.

3. Фролов С.М., Сметанюк В.А., Садыков И.А., Силантьев А.С., Шамшин И.О., Аксенов В.С., Авдеев К.А., Фролов Ф.С. Влияние объема реактора на автотермическую конверсию природного газа и аллотермическую газификацию органических отходов ультраперегретым паром // Горение и взрыв. — 2022. — Т. 15, № 3. — С. 71–87.

4. 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. — V. 15, № 10. — P. 3616: 1–19.

5. Силантьев А.С., Садыков И.А., Сметанюк В.А., Фролов Ф.С., Фролов С.М., Хасяк Я.К., Воробьев А.Б., Иноземцев А.В., Иноземцев Я.О. Влияние расхода ультраперегретого водяного пара на паровую газификацию органических отходов // Горение и взрыв. — 2023. — Т. 16, № 1. — С. 38–54.

6. 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. — V. 1, № 2. — P. 515–531.

7. Frolov S.M., Silantiev A.S., Sadykov I.A., Smetanyuk V.A., Frolov F.S., Hasiak Y.K., Dudareva T.V., Bekeshev V.G., Grishin M.V., Golubev E.K.

Composition and textural characteristics of char powders produced by thermomechanical processing of sunflower seed husks // *Powders*. — 2023. — V. 2, № 3. — P. 624–638.

8. Фролов С.М., Сметанюк В.А., Силантьев А.С., Садыков И.А., Фролов Ф.С., Хасяк Я.К., Ширяев А.А., Ситников В.Е. Термомеханическая обработка печатных плат импульсно-детонационными волнами для удаления органических фракций // *Горение и взрыв*. — 2023. — Т. 16, № 4. — С. 66–82.

9. Авдеев К.А., Силантьев А.С., Сметанюк В.А., Пилецкий В.Г., Фролов Ф.С., Фролов С.М. Условия самозапитки импульсно-детонационных пушек энергетическим газом при газификации бурых углей продуктами детонации // *Горение и взрыв*. — 2024. — Т. 17, № 1. — С. 95–104.

10. Фролов С.М., Сметанюк В.А., Садыков И.А., Силантьев А.С., Фролов Ф.С., Гапар Р.Г., Попкова В.Я., Хасяк Я.К., Буяновская А.Г., Таказова Р.У., Дударева Т.В., Бекешев В.Г., Воробьев А.Б., Иноземцев А.В., Иноземцев Я.О. Газификация нефтешламов и нефтекокса методом детонационной пушки // *Горение и взрыв*. — 2024. — Т. 17, № 2. — С. 55–79.

11. Frolov S.M., Smetanyuk V.A., Sadykov I.A., Silantiev A.S., Frolov F.S., Popkova V.Y., Hasiak J.K., Buyanovskaya A.G., Takazova R.U., Dudareva T.V., Bekeshev V.G., Vorobyov A.B., Inozemtsev A.V., Inozemtsev J.O. High-temperature steam-and CO₂-assisted gasification of oil sludge and petcoke // *Clean Technologies*. — 2025. — V. 7, № 1. — 17: 1–26.