

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Н.Н. СЕМЁНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 534.222.2

На правах рукописи

СИЛАНТЬЕВ АНТОН СЕРГЕЕВИЧ

**ГАЗИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ ПРОДУКТАМИ ГАЗОВОЙ
ДЕТОНАЦИИ**

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

диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Фролов Сергей Михайлович

Москва 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1 Обзор литературы	12
1.1 Существующие и перспективные методы термической переработки органических отходов.....	12
1.2 Схема реакций термохимической конверсии органического сырья	17
1.3 Низкотемпературная газификация	19
1.4 Высокотемпературная газификация.....	20
1.5 Детонационная газификация.....	22
2 Математическая модель и термодинамический анализ	34
2.1 Предварительные замечания	34
2.2 Расчет полей температуры в РГ.....	35
2.3 Физико-математическая модель.....	35
2.4 Результаты газодинамических расчетов	38
2.5 Составы угля и первичного газифицирующего агента	42
2.6 Методика расчета равновесного состава продуктов газификации	44
2.7 Результаты расчета равновесного состава генераторного газа	45
2.8 Оценка доли генераторного газа для «самозапитки» ИДП	47
2.8.1 Расчетный алгоритм.....	47
2.8.2 Определение параметров ВГА.....	49
2.8.3 Определение равновесного состава сухого газа.....	49
2.9 Термодинамический расчет для жидких отходов	52
2.10 Обсуждение результатов	53
3 Поиск наилучших условий газификации	55
3.1 Базовая экспериментальная установка	55
3.2 Процедура проведения эксперимента	59
3.3 Эксперименты без подачи отходов	61
3.4 Газификация жидких и твердых отходов	64

3.4.1 Жидкие отходы.....	64
3.4.2 Твердые отходы.....	66
3.5 Влияние объема реактора.....	67
3.5.1 Установка с уменьшенным реактором	68
3.5.2 Схема и условия экспериментов	69
3.5.3 Газификация жидких отходов в 100- и 40-литровых реакторах	70
3.5.4 Газификация твердых отходов в 100- и 40-литровых реакторах	73
3.6 Влияние параметров ИДП и времени пребывания сырья в реакторе	76
3.6.1 Установка с двумя ИДП.....	76
3.6.2 Влияние точки подачи сырья	82
3.6.3 Влияние длины (объема) ИДП.....	83
3.6.4 Влияние времени пребывания сырья в ИДП.....	86
3.6.5 Влияние времени пребывания сырья в реакторе	87
3.6.6 Эффективность процесса газификации.....	88
3.7 Обсуждение результатов.....	90
4 Апробация нового метода газификации на различных органических отходах ...	94
4.1 Предварительные замечания.....	94
4.2 Газификация отходов нефтяной промышленности и отходов печатных плат ..	94
4.3 Газификация нефтеотходов.....	98
4.4 Газифицирующий агент	100
4.4.1 Процедура проведения экспериментов	100
4.4.2 Сравнение экспериментальных данных с термодинамическим расчетом ..	101
4.5 Газификация гетерогенных отходов на примере печатных плат	106
4.5.1 Процедура проведения эксперимента	107
4.5.2 Результаты экспериментов	112
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	117

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

БЭУ	— базовая экспериментальная установка
ВГА	— высокотемпературный газифицирующий агент
ВОЗ	— вторичный органический загрязнитель
ВТГ	— высокотемпературная газификация
ВТМХГ	— высокотемпературная механохимическая газификация
ГА	— газифицирующий агент
ГГ	— генераторный газ
ДВ	— детонационная волна
ДКО	— детонационный конвертер отходов
ДП	— детонационная пушка
ЖУО	— жидкие углеводородные отходы
ИДП	— импульсно детонационная пушка
ИЗ	— ионизационный зонд
МВИ	— микроволновое излучение
ОПП	— отходы печатных плат
ПГ	— процесс газификации
ПГД	— переход горения в детонацию
ПХБ	— полихлорированные бифенилы
РГ	— реактор-газификатор
СЗУ	— смесительно-зажигающее устройство
ТБО	— твердые бытовые отходы
ТБУ	— типовой бурый уголь
ТЭС	— тепловая электростанция
УВ	— ударная волна
УПП	— ультра-перегретый водяной пар
УСМ	— углеродосодержащие материалы
ЧЖ	— Чепмен-Жуге
ЯМР	— ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

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, гетерогенные суспензии и пасты, свиной навоз, кофейный жмых, древесные опилки, лузга семян подсолнечника, нефтекокс 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 (водяного пара и диоксида углерода) 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 аллотермических термомеханохимических детонационных газогенераторов и 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 быть 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 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 разных давлений, 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, средняя 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 охлаждающей воды в рубашках охлаждения, давления в системе подачи топливных компонентов и РГ. Составы продуктов детонации и ГГ 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 списка сокращений, 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.

1 Обзор литературы

Ежегодное количество образуемых отходов в развитых странах составляет до 100 т на человека в год [1, 2]. В России каждый год образуется около 7 млрд. т отходов, из которых утилизируется лишь 2 млрд. т (29%) [2]. На территории страны в отвалах и хранилищах накоплено около 80 млрд. т только твердых отходов.

На долю действующих в России семи мусоросжигательных заводов общей мощностью 716 тыс. т в год приходится около 15 г/год выбросов диоксинов в атмосферу и еще 120 г/год выбросов приходится на практически неконтролируемое сжигание на автотермических установках промышленности [4]. При этом целые категории органических отходов, например, медицинские отходы [5], ПХБ-отходы [6-11] и др. практически остаются без переработки. Около 15 тыс. санкционированных объектов размещения отходов занимают территорию общей площадью более 4 млн. га, и эта территория ежегодно увеличивается на 300-400 тыс. га, выводя важные экономические территории из хозяйственного оборота [12].

1.1 Существующие и перспективные методы термической переработки органических отходов

В настоящее время существуют различные методы термической переработки отходов: прямое сжигание, пиролиз и газификация или их комбинации [13-17]. В отличие от экзотермического горения процессы пиролиза и газификации являются эндотермическими, т.е. для их проведения требуется дополнительный источник тепла, а для газификации еще и газифицирующий агент (ГА) (кислород, воздух, водяной пар или диоксид углерода). К комбинированным процессам можно отнести, например, комбинацию торрефикации и прямого сжигания. Процесс торрефикации направлен на улучшение энергетических характеристик влажного биосырья (например, отходов древесины или зерновых культур) путем нагрева до температур 200-300 °С в отсутствие кислорода [15] с получением биоугля [17-19].

Пламенное сжигание отходов в воздухе или кислороде приводит к образованию вторичных органических загрязнителей (ВОЗ): полиароматических углеводородов, диоксинов, фуранов, SO_x , HCl , CO , CO_2 (парникового газа), а также органических и неорганических аэрозолей, токсичной летучей золы и др. Поэтому для соответствия нормам на выбросы требуется глубокая очистка дымовых газов и безопасное захоронение остатков. Пиролиз и газификация позволяют сократить образование ВОЗ, но ввиду относительно низких рабочих температур (как правило, менее $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) они не обеспечивают полную конверсию углерода: образуются богатые углеродом продукты в виде токсичных жидких смол и полукокса [20, 21]. Для получения тепловой энергии здесь обычно используется сжигание ископаемого топлива или получаемого полукокса, а в качестве ГА в основном используется воздух или кислород [22, 23]. Присутствие свободного кислорода при термической переработке органических отходов всегда провоцирует образование фуранов, а при наличии в отходах хлорных соединений – гарантирует образование диоксинов, миллионная доля грамма которых смертельна для человека [24]. Опасность попаданий в «диоксиновую яму» (диапазон температур $400\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$) – негативное свойство всех автотермических процессов [25]. В связи с этим особо привлекательны беспламенные и аллотермические процессы пиролиза и газификации, которые используют экологически чистые источники тепловой энергии (солнечной, электрической, атомной [26]), а в качестве ГА – водяной пар [26–28] и/или CO_2 [28–30]. Создание научных основ таких процессов представляет собой актуальную задачу.

Процесс беспламенной паровой газификации уже существует и применяется для производства водорода, синтез-газа и олефинов [31, 32]. Однако ввиду относительно низкой температуры процесса ($500\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), приемлемая глубина конверсии углерода в нем достигается использованием катализаторов или совместной газификации углеродосодержащих материалов (УСМ) с различными физико-химическими свойствами для достижения синергетического эффекта. Наличие катализаторов и дополнительных операций сильно усложняет процесс и

делает его экономически нерентабельным. Другой пример – беспламенная газификация отходов с использованием сверхкритической воды (температура выше 374 °С, давление выше 22.1 МПа [33]). Высокое давление процесса делает его опасным и металлоемким.

Для увеличения глубины конверсии углерода и повышения экономической эффективности необходимо проводить ПГ при давлении, близком к атмосферному, но при значительно более высокой температуре в среде водяного пара и/или диоксида углерода. Известно, что при повышении температуры выше 1200 °С выходы водорода и СО стремятся к наибольшим значениям, токсичные смолы и полукокс полностью газифицируются с образованием синтез-газа, а вредные побочные продукты вовсе не образуются [34]. Следовательно, газификация органических отходов водяным паром и/или СО₂ с температурой выше 1200 °С при атмосферном давлении будет сопровождаться их полной газификацией в высококачественный синтез-газ, который далее можно использовать для получения водорода, других химикатов, а также тепла и электричества. Целевое значение отношения H₂/СО в синтез-газе всегда можно отрегулировать [30,34,35]. Сера, хлор и азот, содержащиеся в отходах, будут преобразованы в извлекаемые полезные продукты – сульфиды, хлориды и нитриды водорода (H₂S, HCl и NH₃) [36], тогда как твердые неорганические материалы будут преобразованы в расплавленный шлак, состоящий из простых оксидов и солей – безопасный строительный материал. Фактически такая высокотемпературная газификация (ВТГ) отходов позволит полностью восстановить энергетические и материальные ресурсы, содержащиеся в отходах, без какого-либо вредного влияния на окружающую среду. Более того, использование СО₂ в качестве ГА снизит выбросы парниковых газов: для переработки отходов можно использовать дымовой газ тепловых электростанций (ТЭС) и тем самым уменьшить их углеродный след.

Один из известных высокотемпературных методов беспламенной аллотермической газификации отходов – это плазменная газификация при

атмосферном давлении, в частности, газификация с помощью паровых плазменных пушек [36]. В плазменных газификаторах тепловая энергия, необходимая для реакций газификации, вырабатывается за счет разогрева водяного пара и сырья плазмой электродугового разряда [37-39] с температурой выше 10000 °С или «микроплазмой» микроволнового излучения (МВИ) [39-41] с температурой выше 5000 °С. В отличие от низкотемпературной газификации, плазменная газификация обеспечивает высококачественный синтез-газ, высокую эффективность процесса, простое управление составом газа и высокий выход водорода [42-43]. Однако электродуговая и микроволновая плазменная газификация требуют огромных затрат электроэнергии, а также специальных конструкционных материалов и огнеупорных футеровок для стенок РГ [44-46]. Кроме того, газификация сырья в плазменных реакторах в основном происходит при температурах 1200–2000 °С, так что газо-плазменный переход оказывается не востребоваваемой, но энергоемкой промежуточной стадией.

Другой известный высокотемпературный метод аллотермической газификации основана на использовании ультра-перегретого водяного пара (УПП) с температурой выше 2000 °С, получаемого полным сжиганием водородно-кислородной смеси [47] или смеси синтез-газа с кислородом, разбавленной водяным паром [48]. В последнем случае вследствие широких концентрационных пределов горения водорода количество CO_2 в продуктах сгорания может быть значительно меньшим, чем в продуктах сгорания ископаемого топлива, что значительно снижает углеродный след. Поскольку этот метод не связан с энергозатратным преобразованием электрической энергии в тепловую энергию газа-теплоносителя через состояние плазмы, он экономически более привлекателен, чем методы плазменной газификации. Внедрение такого метода могло бы обеспечить экономически эффективную переработку отходов любого морфологического и химического состава с полным восстановлением материальных и энергетических ресурсов, содержащихся в отходах, без вредных выбросов в атмосферу и водную среду. К сожалению, из-за проблем с

теплоизоляцией камер сгорания и РГ этот метод газификации пока не реализован на практике.

В патентах [49, 50] предложены новые способ и устройства для получения УПП с температурами выше 2000 °С при атмосферном давлении, в которых проблемы теплоизоляции камер сгорания и РГ решаются с помощью замены обычного горения водородно-кислородной смеси или тройной смеси синтез-газ – кислород – водяной пар на детонацию таких смесей в так называемых импульсных или непрерывных детонационных пушках (ДП). Детонация – это процесс превращения вещества благодаря суммарно экзотермическим самоускоряющимся химическим реакциям, вызванным объемным сжатием и нагревом в сильных самоподдерживающихся ударных волнах (УВ). До сих пор детонация в основном использовалась для уничтожения опасных отходов: взрывчатых веществ и активных материалов (органических пероксидов, нитросоединений и др. [51]). В патентах [52, 53] новый метод беспламенной аллотермической газификации на основе импульсных ДП использованы для газификации УСМ [52] и обеззараживания летучей золы [53]. Основные аспекты теории детонации газов и жидких горючих веществ, а также принципы работы импульсных и непрерывно-детонационных камер сгорания реактивных двигателей подробно изложены в [54, 55].

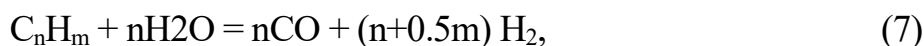
В литературе имеется ряд монографий (например, [14-17]) и множество обзоров [56–63] по различным аспектам процессов прямого сжигания, пиролиза и газификации органических отходов. В представленном литературном обзоре в основном рассмотрены процессы аллотермической беспламенной некаталитической прямой газификации органических отходов с помощью водяного пара и диоксида углерода при атмосферном давлении и обсуждены их достоинства и недостатки.

1.2 Схема реакций термохимической конверсии органического сырья

Основная цель ПГ – достижение полной конверсии углерода, содержащегося в исходном сырье, в газ. На практике для газификации твердого сырья оно предварительно гомогенизируется путем мелкого гранулирования или дробления. ПГ сырья начинается с его сушки при температуре до ≈ 200 °С, а далее с ростом температуры сырье подвергается пиролизу и термическому крекингу с частичным окислением образующихся газов, смол и полукокса с образованием синтез-газа. Состав, чистота и объем синтез-газа зависят от состава и структуры исходного сырья, ГА и других параметров ПГ. Сам ПГ включает в себя множество гетерогенных и гомогенных эндотермических и экзотермических реакций между активными радикалами, атомами и молекулами, а также электронно-возбужденными и ионизированными частицами в случае плазменной газификации. В отсутствие свободного кислорода ПГ жидких и твердых отходов включают эндотермические и экзотермические гетерогенные реакции:



и газофазные реакции:



Скорость реакций зависит от локальной температуры и концентрации реагента. Гетерогенные реакции между газом и углеродом могут быть кинетически или диффузионно лимитированными в зависимости от размера частиц углеродосодержащего сырья, пористости, температуры и интенсивности межфазного тепло- и массопереноса. Последнее в основном определяется различием скоростей газа и частиц. Помимо химических превращений, свойства

частиц могут быть фактором, вызывающим явления зашлаковывания и обрастания в газификаторах [64]. Конечный состав продуктов газификации определяется скоростью протекания реакций и каталитическими эффектами, важными для реакций разложения смол.

Некоторые важные тенденции ПГ углеродосодержащего сырья дает термодинамический расчет [65]. Расчет показывает, что (а) при температурах ≈ 600 °С углерод и кислород присутствуют в виде CO_2 , смол и полукокса, т.е. конверсия углерода относительно низкая; (б) при температурах выше ≈ 900 °С CO_2 в присутствии углерода распадается на CO , а доступный кислород преимущественно реагирует с углеродом с образованием CO и CO_2 , а не с H_2 с образованием H_2O ; и (в) при температурах выше ≈ 1500 °С смолы и полукоксы полностью превращаются в синтез-газ, который состоит в основном из H_2 и CO . Следует иметь в виду, что термодинамический расчет чаще всего дает тенденции нежели фактические значения состава и температуры, а различия между расчетом и экспериментом объясняются наличием тепловых потерь, неполным смешением компонентов, а также конечными скоростями тепло- и массопереноса и химических превращений.

ПГ органического сырья с помощью $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$, разумеется, медленнее, чем ПГ с помощью $\text{O}_2/\text{воздуха}$, обеспечивающий протекание экзотермических реакций частичного окисления сырья. Кроме того, при использовании $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ местные температуры ПГ ниже, чем начальная температура ГА вследствие эндотермичности реакций газификации. Поэтому на практике для их ускорения применяются различные способы подачи дополнительного тепла в зону реакции. Очевидно, чем выше начальная температура $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$, тем выше скорость ПГ. В газификаторах с псевдоожиженным слоем в качестве твердых теплоносителей часто используется материал слоя или уголь, а скорость ПГ увеличивается за счет роста концентрации ГА. Одно из основных преимуществ водяного пара как ГА заключается в наличии большего количества связанных атомов водорода для

получения впоследствии молекулярного водорода в результате реакции конверсии водяного газа (см. (1)).

1.3 Низкотемпературная газификация

Анализ публикаций по низкотемпературной аллотермической некаталитической газификации УСМ водяным паром [63, 66–72] и CO_2 [73–77] при атмосферном давлении обнаруживает ряд недостатков: (1) низкое качество синтез-газа вследствие наличия большого количества смол, малой глубины конверсии углерода по причине высокого содержания полукокса (до 80% сухой массы); (2) сложное управление составом получаемого синтез-газа вследствие достаточно длительного времени пребывания сырья в реакционной зоне (до 120 минут); (3) низкая производительность процесса из-за малого газообразования (как правило, ниже 70% от сухой массы), значительной доли смол и полукокса, а также использования их совместно с получаемым газом для получения тепла газификации [72]. Содержание водорода в синтез-газе, полученном на установках низкотемпературной газификации органического сырья при максимальных температурах процесса 1050 и 850 °C не превышает 65 и 50 об.% соответственно. Именно поэтому для роста эффективности таких процессов используют предварительную подготовку сырья (измельчение, сушка) и очистку получаемого синтез-газа, а для увеличения реакционной способности сырья используют катализаторы, что приводит к значительному усложнению и удорожанию процесса. Само влияние катализаторов на конверсию углерода показывает, что скорость конверсии УСМ лимитируется скоростью химических превращений, а не процессами тепломассопереноса, однако в реакторах с псевдоожиженным слоем значения скорости псевдоожижения малы и составляют около 1 м/с [72].

Повышение температуры газификации при прочих равных условиях (например, при неизменном расходе водяного пара и CO_2) приводит к росту скоростей реакций и тепломассопереноса, а также к сокращению времени пребывания газов в РГ. Поскольку скорость протекания процесса по-прежнему лимитируется химической кинетикой газификации, то улучшение качества

синтез-газа в этом случае связано с более высокой интенсивностью перемешивания и конкуренцией между увеличением реакционной способности и сокращением времени нахождения газа в РГ. Поэтому для повышения эффективности ПГ кинетически лимитируемый режим должен быть заменен режимом, лимитированным тепломассопереносом. Для этого необходимо увеличить температуру газификации и относительную скорость газа и частиц сырья. При этом скорости химических превращений значительно возрастут благодаря турбулентно-молекулярному тепломассопереносу в обеих фазах.

Наилучшие условия для ПГ можно определить с помощью газодинамических программных продуктов, которые позволяют оптимизировать параметры процесса [77–82]. Однако несмотря на значительные достижения в понимании гидродинамических и тепловых явлений, сопутствующих ПГ, в настоящее время модели химической кинетики – ключевого элемента процесса, представлены в стильно упрощенной и неточной форме. В частности, механизмы химических превращений, применяемые в известных исследованиях, представлены в виде суммарных реакций между валентно-насыщенными молекулами с высокими энергиями активации. На самом деле, химические реакции протекают с участием активных промежуточных веществ, таких как атомы и радикалы, и имеют низкие или нулевые значения энергии активации. Кроме того, скорость химических реакций в известных расчетных исследованиях, как правило, определяется по средним значениям температуры и концентраций веществ, тогда как на самом деле эти скорости зависят от локальных мгновенных значений температуры и концентраций, которые могут значительно отличаться от их средних аналогов, особенно в условиях интенсивного турбулентного смешения [83].

1.4 Высокотемпературная газификация

Анализ экспериментальных исследований высокотемпературной аллотермической некаталитической газификации УСМ водяным паром и CO_2 [84–89] при атмосферном давлении показывает, что ВТГ обладает рядом преимуществ, как то: (1) высокое качество получаемого синтез-газа с небольшим

содержанием смол (не более 1 г/нм³) и CO₂ (не более 6% об. сух.), причем глубина конверсии углерода достигает 95–100%, а в продуктах конверсии содержится не более 4–7 мас. сух.% полукокса; (2) простота управления процессом и составом получаемого синтез-газа вследствие короткого времени пребывания сырья в зоне реакции (не более 5–10 мин); (3) высокая производительность процесса. Известен метод ВТГ, в котором высокая температура процесса (до 1400 °С) достигается с помощью обычных электронагревателей [83,84]. В лабораторных исследованиях этим методом получены невысокие глубины конверсии углерода (77–84%) вследствие накопления остаточного полукокса в холодной зоне РГ. Наилучшие результаты по глубине конверсии углерода получены в плазменных и электродуговых РГ, в которых скорость струй ГА достигала 1 км/сек. При плазменной газификации конверсия углерода ускоряется благодаря участию в реакциях не только активных радикалов, но и электронов, ионов, возбужденных молекул и фотонов. Микроволновую плазменную газификацию делает эффективной особый механизм джоулева разогрева вещества [90]: при воздействии электромагнитного поля на УСМ, образуется множество горячих точек («микроплазма») с температурой выше 5000 °С. В таких точках химические реакции ускоряются благодаря воздействию микроструй плазменных газов, которые улучшают теплообмен. Использование солнечного излучения [91] для газификации УСМ можно рассматривать как вариант аккумулирования солнечной энергии в получаемом газе.

Несмотря на отмеченные преимущества, высокотемпературной плазменной и солнечной газификации присущи недостатки, препятствующих их широкому использованию. Так, например, стенки РГ не могут длительное время выдерживать высокую температуру, поэтому они должны охлаждаться и изготавливаться из специальных жаростойких и огнеупорных материалов, термостойкость которых не может быть выше 2000 °С. По этой причине практическая температура процесса при плазменной газификации не превышает 2000 °С. Электродуговая и МВИ-газификация требует огромного количества

электроэнергии, а эффективность плазменных пароперегревателей не превышает 80%. К тому же срок службы электродов не выше 500 часов.

1.5 Детонационная газификация

В обычных парогенераторах перегретый водяной пар получают с помощью тепла, выделяемого при сгорании топлива. В этом случае температура перегретого пара не может быть выше адиабатической температуры горения топлива (для метана при сгорании в воздухе около 1950 °С) и зависит от термостойкости трубок теплообменника, которая чаще всего не превышает 1000 °С. Для производства ВГА с температурой выше 2000 °С в [48] было предложено перегревать водяной пар с помощью ударного или детонационного сжатия в циклическом или непрерывном процессе с импульсно-детонационным [92] или непрерывно-детонационным [93] горением топлива. В этом методе используется быстрый процесс ударного сжатия и нагрева водяного пара в бегущей УВ или детонационной волне (ДВ), что увеличивает его температуру и давление до 10 и до 30 раз соответственно в течение короткого времени (микросекунды).

В работе [48] рассматривалось несколько вариантов получения УПП. В одном из вариантов ВГА получался за счет нагрева при сжатии предварительно перемешанной тройной смеси топливо – окислитель – водяной пар в бегущей ДВ. В другом варианте УПП получался за счет сжатия и нагрева водяного пара в бегущей УВ, возникающей при детонации смеси топливо – окислитель. Во всех рассмотренных вариантах УПП дополнительно возникает как продукт реакции топливной смеси. Авторами [48, 51] были предложены конструкции детонационных установок, которые реализуют принцип, описанный в [49, 50]. Важно отметить, что при импульсной работе ДП ее стенки нагреваются до невысоких температур (от 120 °С [94] до 500 °С [95]) благодаря охлаждению при ее периодическом заполнении холодной топливной смесью. Последнее позволяет изготавливать ДП из обычных конструкционных материалов.

На рисунке 1 показаны результаты термодинамических расчетов для понимания характерных температур при детонационном сгорании различных кислородных стехиометрических смесей.

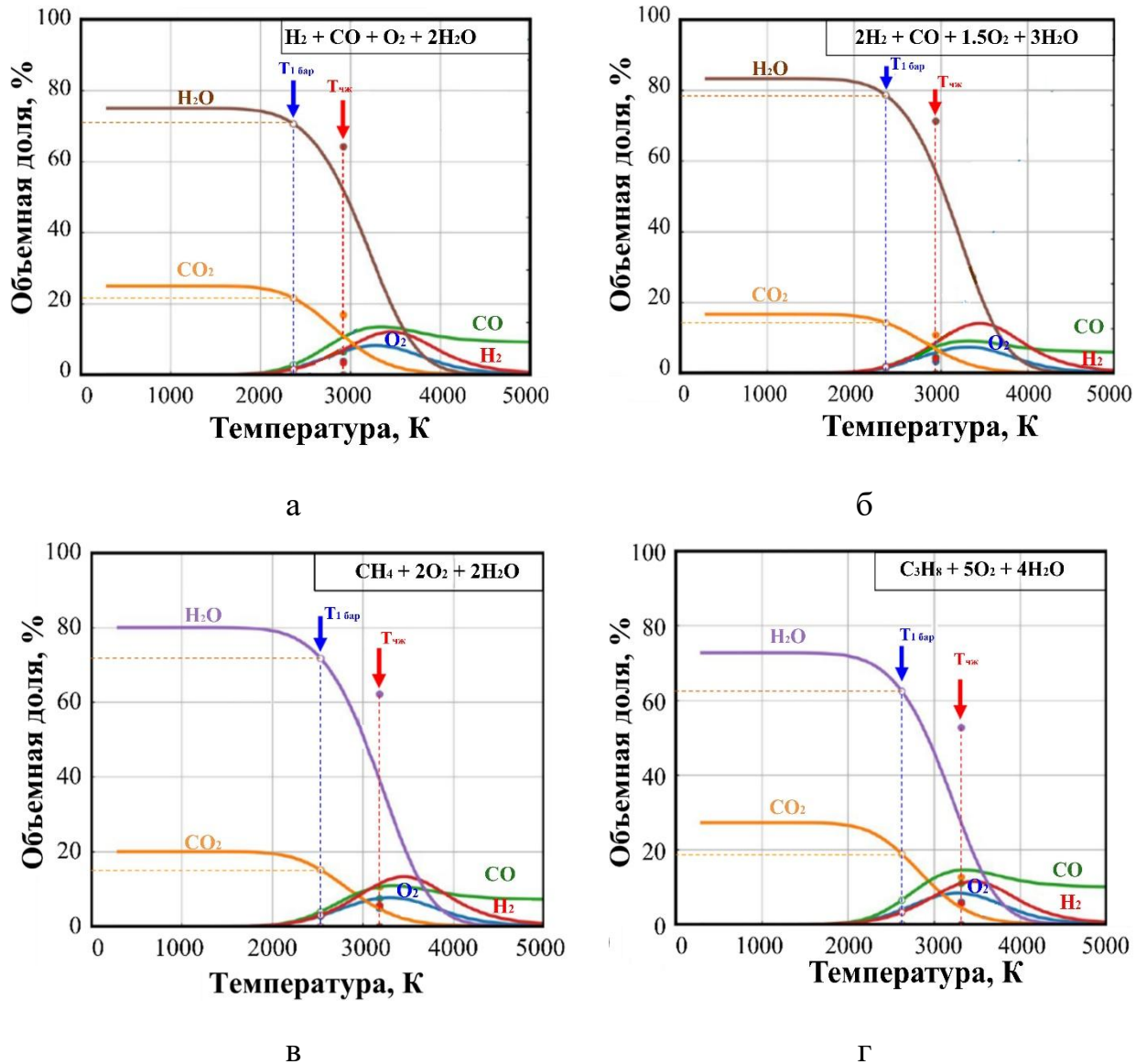


Рисунок 1 – Равновесный состав продуктов детонации стехиометрических тройных смесей горючий газ–кислород–водяной пар [13]. Темные точки соответствуют температуре и составу в точке Чепмена-Жуге (ЧЖ); белые точки соответствуют температуре и составу продуктов детонации, расширенных изэнтропически до 0.1 МПа; горючее: а – синтез-газ ($\text{H}_2/\text{CO} = 1$); б – синтез-газ ($\text{H}_2/\text{CO} = 2$); в – CH_4 ; г – C_3H_8

Кривые соответствуют равновесному составу продуктов детонации при различных температурах и давлениях (P – T задача). Видно, что расширенные продукты детонации синтез-газа имеют температуру 2300–2400 °С и содержат 70–80% H_2O , 15–20% CO_2 , до 7% CO , 1–2% H_2 и незначительное количество других веществ, включая O_2 . Расширенные продукты детонации CH_4 и C_3H_8 имеют температуру 2500–2600 °С и содержат 60–70% H_2O , 15–20% CO_2 , 4–7% CO , 2–3% H_2 , 2–3% O_2 и незначительные количества других веществ.

Продукты детонации тройных смесей синтез-газа с кислородом и водяным паром с соотношением $H_2O/CO_2 = 4-5$ можно использовать в качестве ВГА при газификации органических отходов. Метан и пропан являются хорошим стартовым топливом для вывода РГ на установившийся режим. На рисунках 2 и 3 представлены схемы двух вариантов ДП для получения ВГА [48]. Основные элементы устройств: импульсно-детонационная труба (см. рисунок 2) и непрерывно-детонационная камера сгорания (см. рисунок 3), в которых происходит импульсно-детонационное и непрерывно-детонационное сгорание тройных смесей

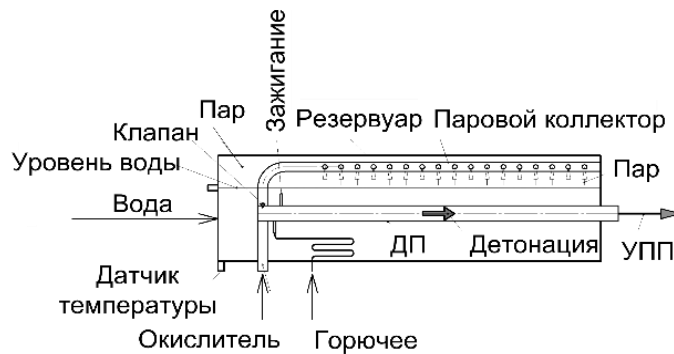


Рисунок 2 – Схема ИДП [35]

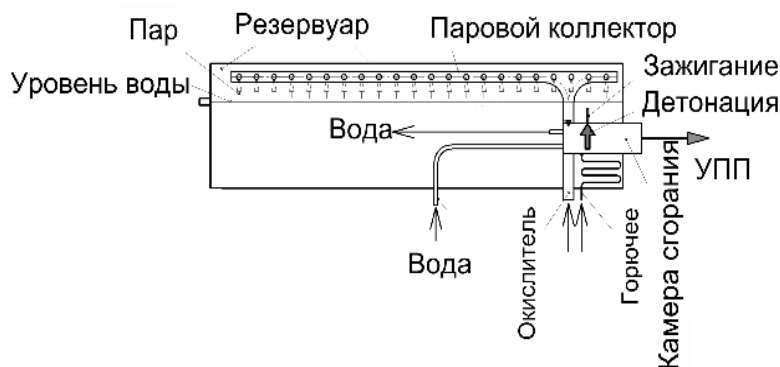


Рисунок 3 – Схема непрерывной ДП [35]

горючее–кислород–водяной пар. Получаемый в устройствах ВГА истекает из пушек со сверхзвуковой скоростью выше 1 км/с и температурой выше 2000 °С. Кроме того, он имеет высокую плотность, которая почти в два раза превосходит плотность исходной относительно холодной смеси. Энергия зажигания для генерации импульсной и непрерывной детонации пренебрежимо мала по сравнению с электрической энергией, потребляемой плазмотронами.

ИДП, показанная на рисунке 2, работает циклически с частотой, задаваемой системой управления. Рабочий цикл начинается с наполнения ИДП тройной смесью: окислитель и горючее подаются по соответствующим магистралям, а низкотемпературный водяной пар подается из парового коллектора. По достижении заданной степени заполнения подача компонентов смеси прекращается, и по команде системы управления в ИДП с помощью системы зажигания инициируется процесс детонации, который осуществляется в соответствии с принципом, изложенным в [91]. Продукты детонации, содержащие в основном H_2O и CO_2 , истекают через открытый конец ИДП в атмосферу или в РГ до тех пор, пока система управления не выдаст сигнал о начале следующего рабочего цикла с наполнением ИДП новой порцией тройной смеси.

Проведенные огневые испытания ДТ при работе на тройных смесях пропана и метана с кислородом и водяным паром описаны в [94–96]. Низкотемпературный пар получался с помощью низкотемпературного тэнового парогенератора. В ИДП пар подавался под избыточным давлением (≈ 8 кПа) с температурой 102–140 °С. Массовые расходы компонентов смеси изменялись в следующих диапазонах: пропан (0.05–0.50 г/с), кислород (0.2–2.0 г/с), водяной пар (0–1.5 г/с) в пропановых смесях и метан (0.2–1.6 г/с), кислород (1.2–6.3 г/с) и водяной пар (0–5.1 г/с) в метановых смесях. Коэффициент избытка горючего при этом варьировался от 0.14 до 1.77 в пропановых смесях и от 0.30 до 1.84 в метановых смесях. Объемная доля X водяного пара, вводимого в горючую смесь, изменялась от 0 до 0.7. Скорости распространения фронтов реакции, включая ДВ, измерялись ИЗ [97] и

определялись по расстояниям между ИЗ и по времени прохождения фронтов реакции между ними.

На рисунке 4 представлены расчетные значения температур и составов изоэнтропически расширенных продуктов детонации в зависимости от объемной доли пара X в тройных стехиометрических пропановых (рисунок 4а) и метановых (рисунок 4б) смесях [97, 98].

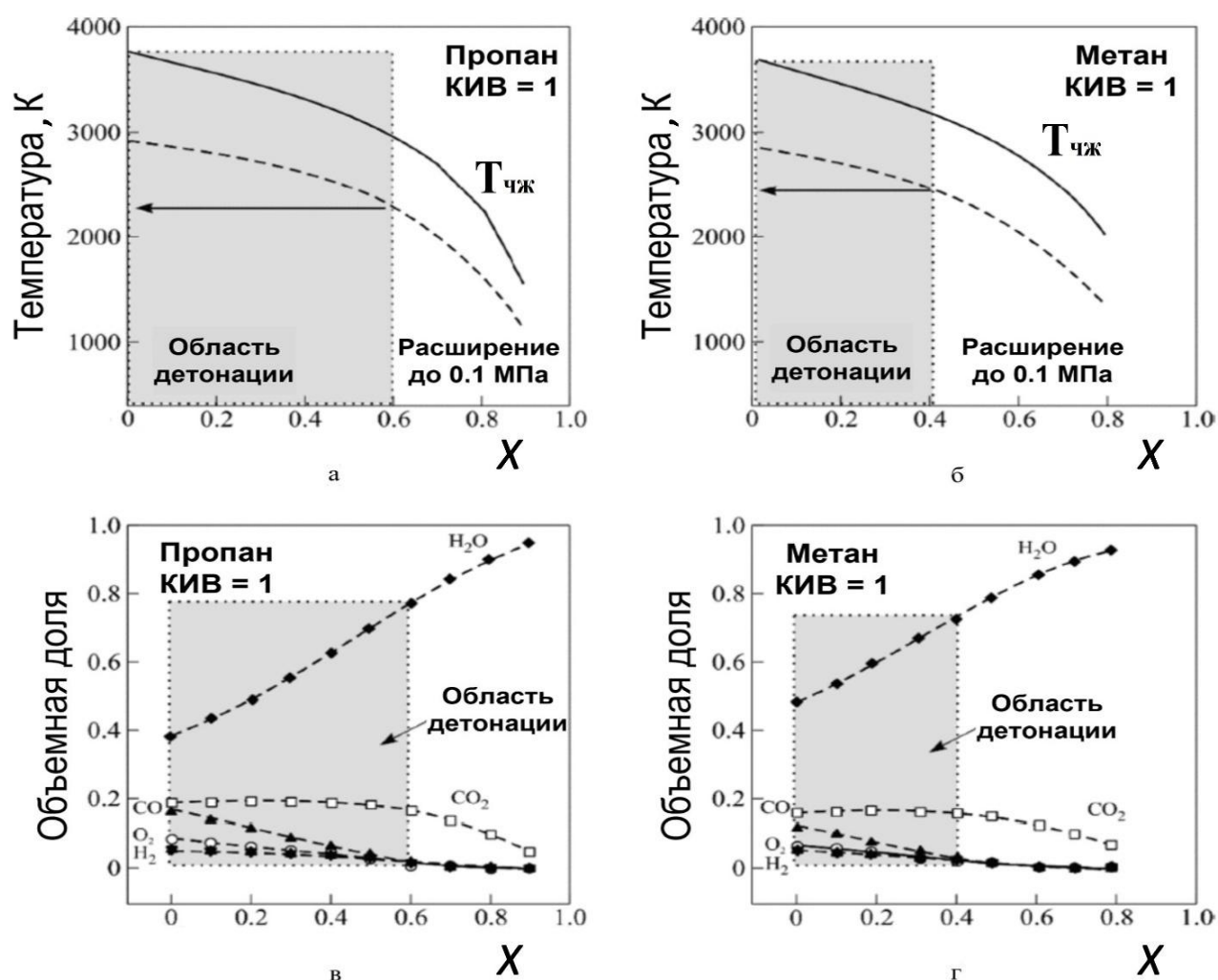


Рисунок 4 – Температура (а, б) и состав (в, г) продуктов детонации стехиометрических тройных пропано- и метано-кислородных смесей в зависимости от объемной доли пара X после изоэнтропического расширения до 0.1 МПа [13]. Заштрихованные области указывают условия, в которых детонация регистрируется экспериментально. Расчетная температура в ДВ в плоскости ЧЖ показана сплошной кривой, а после изоэнтропического расширения до атмосферного давления при выходе из ДП – пунктирной кривой.

Видно, что внутри концентрационных пределов детонации температура расширенных продуктов детонации тройных стехиометрических смесей пропана и метана превышает 2000 и 2200 °С соответственно. В этих условиях продукты детонации содержат в основном H_2O (80 и 75 об.%) и CO_2 (18 и 15 об.%) соответственно. Эти данные хорошо согласуются с данными рисунков 1в и 1г. В целом результаты [94, 97] показали, что циклическая детонация тройных смесей $\text{C}_3\text{H}_8\text{--O}_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_4\text{--O}_2\text{--H}_2\text{O}$ позволяет получать ВГА с температурой выше 2000 °С при давлении 0.1 МПа. Максимальное разбавление паром в тройных смесях может достигать 60% для C_3H_8 и 40% для CH_4 . Максимальное содержание H_2O в расширенных продуктах детонации может достигать 80 об.% для пропановых смесей и 75 об.% для метановых смесей, а остальная часть представлена в основном CO_2 . Ввиду известной зависимости концентрационных пределов детонации от диаметра трубы (чем больше диаметр, тем шире пределы), пределы детонации в ИДП большего диаметра будут шире, и предельная степень разбавления смеси водяным паром увеличится. Важно отметить, что измеренная температура стенок ИДП в огневых испытаниях с низкой частотой циклов (менее 1 Гц) была ниже 130 °С вследствие периодического заполнения ИДП холодной тройной горючей смесью. Рабочую частоту ИДП легко увеличивать до 5–6 Гц за счет увеличения расхода компонентов смеси.

При газификации органических отходов с помощью ВГА, получаемого такой ИДП, образуется синтез-газ, одну часть которого можно использовать в качестве горючего газа для ИДП, а другую – для производства химикатов (водорода, аммиака и др.) или тепла и электричества. Эта идея была изложена в [52]. На рисунке 5 показана схема установки для пароуглекислотной газификации УСМ с использованием ультраперегретых высокоскоростных струй ВГА, получаемых в ИДП.

Основной элемент установки – это вихревой РГ, оснащенный ИДП и питателем сырья. ИДП расположена в нижней части РГ и направлена тангенциально, как показано на сечении А–А. В реакторе есть верхние и нижние

экраны, которые ограничивают зону газификации частиц сырья. Двухфазная смесь сырья и ВГА подается в РГ в раздробленном виде с периодичностью, соответствующей рабочему циклу ИДП, а получаемый синтез-газ непрерывно отводится из реактора и поступает частично на «самозапитку» ИДП и частично потребителю. Аэродинамическое дробление сырья происходит благодаря воздействию сильной УВ, ведущей детонацию.

Кроме дробления, сырье подвергается первичным термохимическим превращениям в высокотемпературной струе ВГА. Такая двухфазная смесь направляется тангенциально в вихревой РГ, где в условиях сильно закрученного потока частицы сырья газифицируются с образованием синтез-газа. Зольный остаток, образующийся при газификации сырья, подается в систему золоудаления. Чтобы предотвратить подсос атмосферного воздуха, РГ работает при небольшом избыточном давлении (0.01–0.02 МПа).

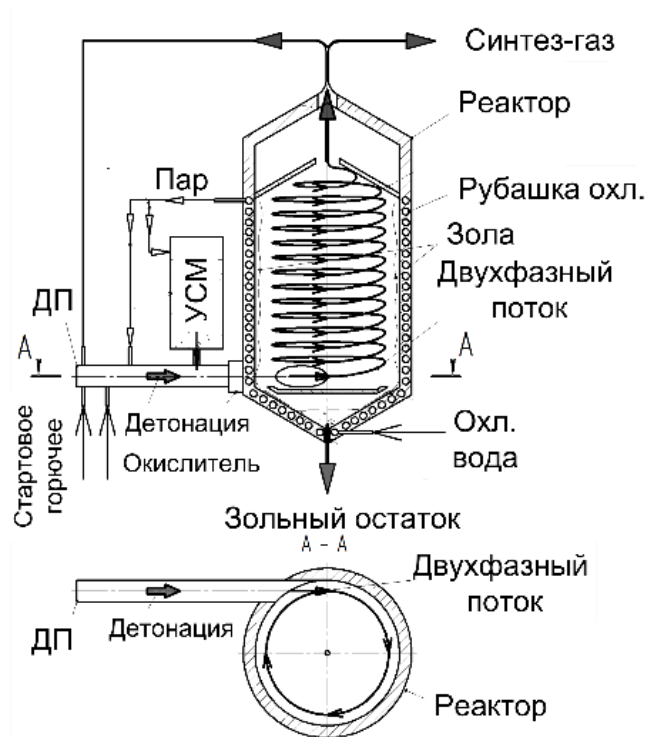


Рисунок 5 – Схема установки для высокотемпературной паровой газификации [52]

Газодинамический расчет показывает, что температура ВГА в центральных частях РГ превышает $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как периферийные температуры зависят от тепловых граничных условий и могут достигать уровня температуры охлаждающей воды. Тем не менее, вследствие сложной вихревой структуры высокоскоростного потока в РГ, напоминающей структуру потока в поршневом двигателе, время пребывания частиц сырья в высокотемпературной зоне достаточна для полной конверсии углерода.

На рисунках 6 и 7 показан сферический РГ проточного типа объемом 110 л с двумя ИДП для подачи импульсных встречных струй ВГА с массовым расходом $m_{g, in}$ при температуре выше $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, которые вовлекают в РГ моделируемые сферические частички сырья (например, угольных отходов или лигнина) постоянного диаметра (0.1 или 1.0 мм) и массовым расходом $m_{p, in}$ частиц сырья, подаваемого через дозаторы, расположенные на ДТ возле РГ с противоположных сторон (см. рисунок 6а). В предварительных расчетах для ДТ длиной 2 м, присоединенной к РГ, и скорости детонации тройной смеси $D \approx 2.8\text{ км/с}$. С частотой 5 Гц получены расчетные зависимости $m_{g, in}(t)$ и $T_{g, in}(t)$, (см. рисунок 6б). Выход частиц и газа $P_{g, out}$ осуществлялся через выпускной патрубок РГ (см. рисунки 6а и 6в)

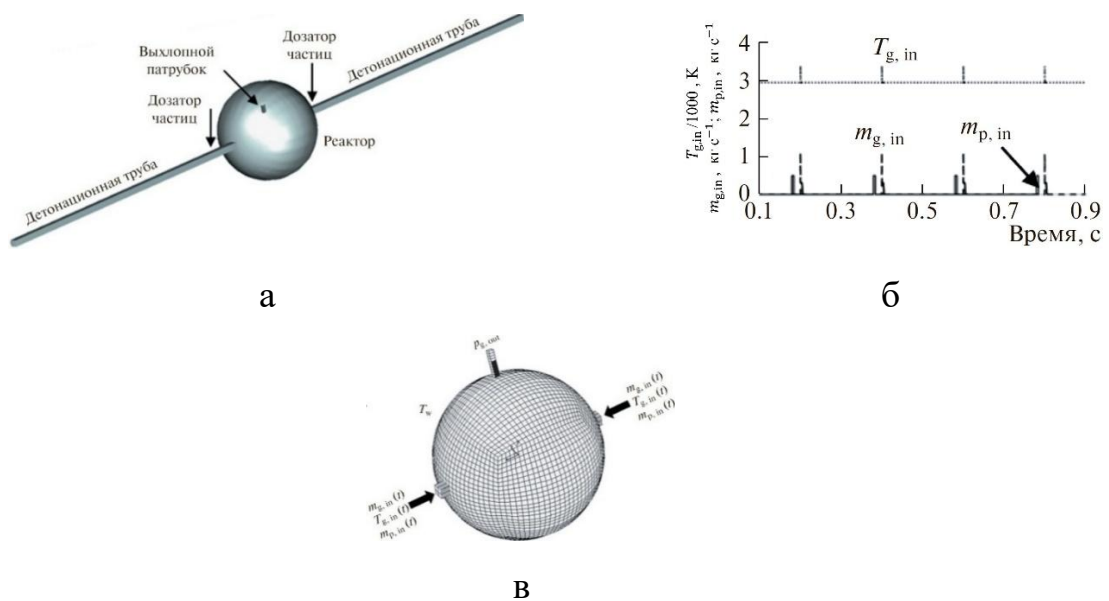


Рисунок 6: Расчет двухфазного течения в сферическом РГ [99]: а – расчетная схема; б – граничные условия; в – расчетная сетка

В реакторе частицы сырья взаимодействуют с УВ и струями ВГА, вовлекаясь в вихревые потоки, созданные столкновением струй из противоположных ИДП. Это вихревое движение формирует зону с ядром высокой температуры в центральной части РГ, в то время как температура стенок остается относительно низкой. На рисунке 7 показаны три рассчитанных мгновенных поля температуры и скорости в плоскости РГ, проходящей через ось патрубков, в моменты времени t_1 , t_2 и t_3 . Отсчет времени ведется от начала напуска струй ВГА в РГ с частотой 5 Гц, а временной интервал $t_3 - t_1$ равен около 100 мкс, что соответствует половине временного интервала между последовательными детонационными выстрелами. Видно, что частицы сырья циркулируют внутри реактора, периодически входя в зоны высоких температур и газифицируясь в присутствии ВГА. Периодическое возникновение интенсивных УВ при введении сверхзвуковых струй ВГА предотвращает агломерацию частиц. Внутри реактора поддерживается небольшое избыточное давление для исключения попадания атмосферного воздуха внутрь реактора. Продукты газификации непрерывно удаляются из реактора через выпускной коллектор.

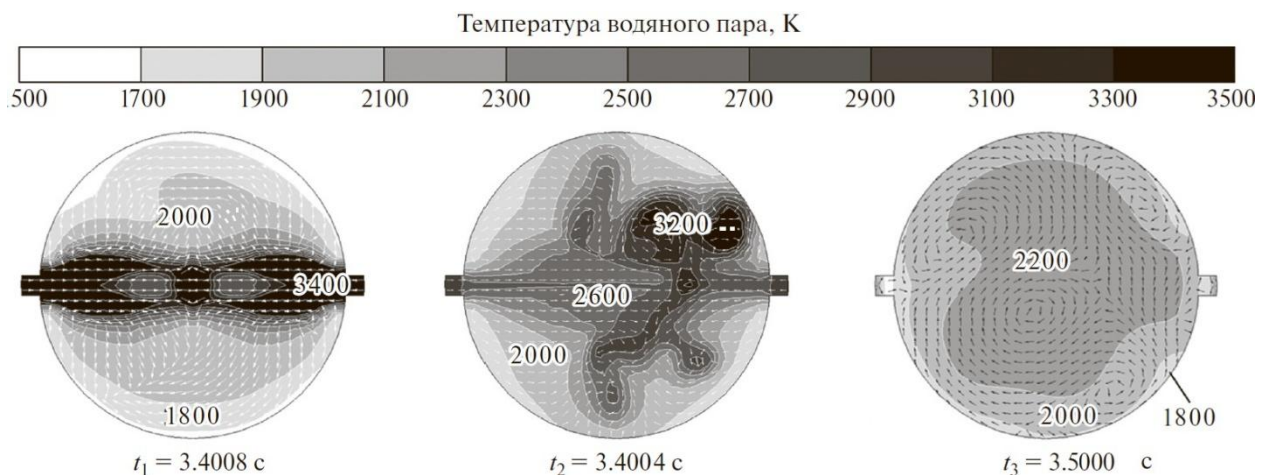


Рисунок 7 – Расчетные поля температуры и вектора скорости в сферическом РГ при инжектировании струй ВГА в реактор [99]

На рисунке 8 показаны рассчитанные временные характеристики мгновенных значений минимальной, среднемассовой и максимальной температур ВГА в реакторе и значения мгновенной температуры ВГА (точки) в окрестности каждой частицы. Повторяющиеся пики температуры соответствуют состояниям ВГА в ДВ, а участки снижения температуры вызваны расширением продуктов детонации и их охлаждением из-за взаимодействия со стенками реактора. Минимальные температуры наблюдаются у стенок реактора. Видно, что температура обтекающего частицы ВГА всегда выше, чем мгновенная минимальная температура в РГ. Это означает, что частицы в основном движутся вдали от стенок РГ.

На рисунке 9 показано, что при выходе УВ в РГ частицы в основном

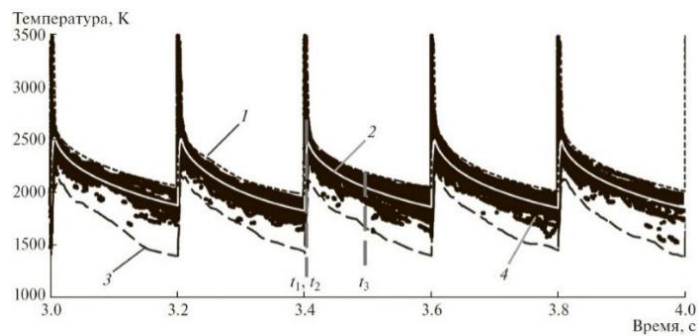


Рисунок 8 - Расчетные зависимости мгновенных значений температуры в РГ от времени [99]: кривая 1 - максимальная температура; кривая 2 - среднемассовая температура; кривая 3 - минимальная температура; точки 4 - температура ВГА, омывающего частицы. Вертикальные пунктирные прямые соответствуют временам t_1 , t_2 и t_3

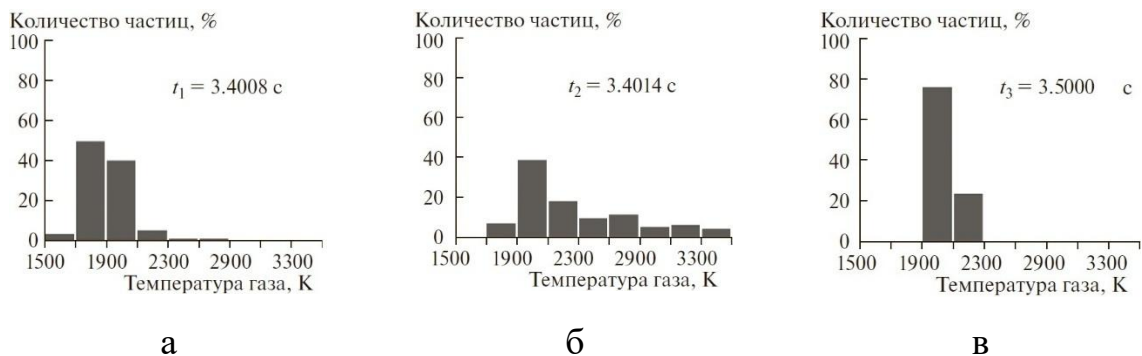


Рисунок 9 - Мгновенные функции распределения температуры ВГА в окрестности частиц в различные моменты времени [99]: а - $t_1=3.4008$ с; б - $t_2=3.4014$ с; в - $t_3=3.5000$ с

(97%) окружены ВГА с температурой 1700–2100 К. Через 0.6 мс после детонационного выстрела около 93% частиц контактируют с ВГА при 1900–3500 К, и через ≈ 100 мс после выстрела почти все частицы находятся в потоке ВГА с температурой 1900–2300 К. Непосредственно перед следующим выстрелом только 3% частиц контактируют с ВГА, имеющего температуру 1400–1500 К.

Из рисунка 10 следует, что максимальное и медианное времена пребывания частиц в РГ составляет 10–15 и ≈ 2 с соответственно. Оценки показывают, что более 80% частиц контактируют с ВГА с температурой выше 2000 К в течение не менее 1 с. В этих условиях частицы биомассы должны полностью газифицироваться. Действительно, времена испарения капель метилового эфира рапсового и подсолнечного масел ($C_{18}H_{34}O_2$) диаметром $d_p = 0.1$ и 1.0 мм даже при 1000 К составляют менее 10 мс и 1 с соответственно [100]. Используя данные [101], легко показать, что при температурах выше 2000 К скорости газофазного окисления органических веществ и сажи в среде H_2O и CO_2 высоки. Поэтому суммарная скорость реакции газификации ограничена скоростью термического разложения или испарения частиц.

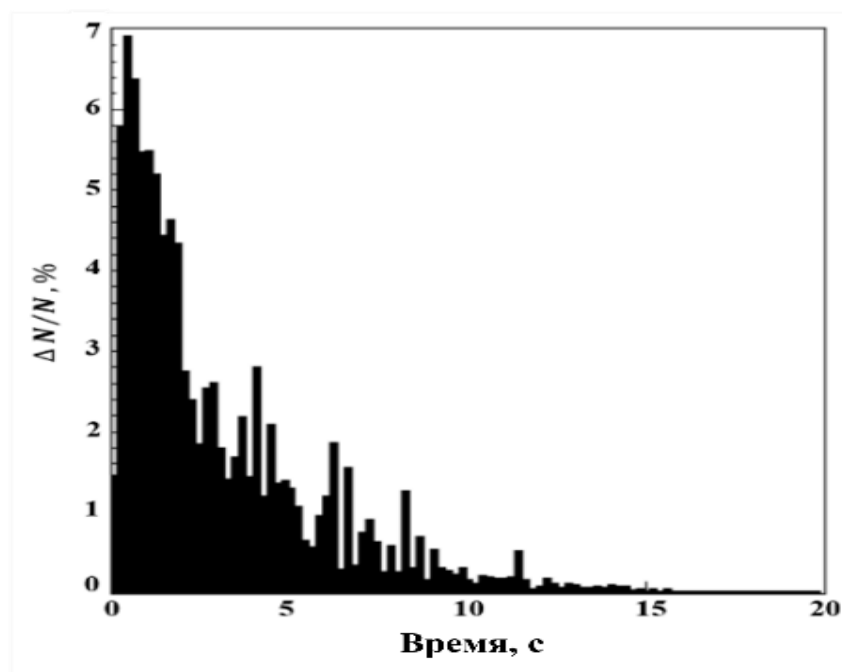


Рисунок 10 – Расчетная функция распределения времени пребывания частиц сырья в вихревом РГ [99], где N – число частиц, напущенных в РГ за один цикл, а ΔN – число покинувших РГ частиц с момента начала напуска ВГА

Обзор существующих методов беспламенной аллотермической некаталитической прямой газификации органических отходов (биомассы, иловых осадков, ТБО и др.) с помощью водяного пара и/или диоксида углерода для получения синтез-газа при атмосферном давлении показал следующее:

1) беспламенные методы газификации с помощью H_2O и CO_2 экологически привлекательны: их применение сопровождается значительно меньшими вредными выбросами в окружающую среду по сравнению с газификацией кислородом или воздухом;

2) по глубине конверсии углерода, содержанию смол и полукокса, а также по содержанию вредных побочных продуктов, наиболее перспективны методы плазменной и детонационной паровой газификации;

3) по сравнению с плазменными пушками, в ДП высокие температуры газификации (выше 2000–2200 °С) достигаются за счет детонации части получаемого синтез-газа, а не за счет энергозатратного газо-плазменного перехода, причем энергозатраты на получение детонации пренебрежимо малы.

2 Математическая модель и термодинамический анализ

2.1 Предварительные замечания

В работах [102,103] предложен новый метод газификации органического сырья в среде ВГА – ультраперегретой смеси водяного пара и диоксида углерода, получаемой в ИДП, которая представляет собой трубу с одним закрытым и другим открытым концом, соединенным с проточным РГ [48, 94, 103, 104]. Через закрытый конец ИДП заполняется смесью горючего, окислителя и (опционно) низкотемпературного водяного пара. После зажигания горючей смеси происходит переход горения в детонацию (ПГД), а в бегущей ДВ образуются продукты детонации, состоящие в основном из водяного пара и диоксида углерода. При выходе волны из ИДП в проточный РГ с органическим сырьем (например, углем), высокотемпературные продукты детонации расширяются и взаимодействуют с сырьем, вызывая его газификацию. Когда давление в ИДП снижается до давления в РГ, в нее подается новая порция горючей смеси и начинается следующий рабочий цикл.

С практической точки зрения наибольший интерес представляет возможность реализации такого метода газификации применительно к бурым углям с получением ГГ, состоящего в основном из водорода и монооксида углерода с примесями легких углеводородов (метан, этан, пропан и т.п.). Для эффективной реализации такого метода важно организовать циклическую работу с использованием части получаемого газа для генерации ВГА, т.е. обеспечить «самозапитку» ИДП для производства ВГА.

Цель математических моделей и расчетов, представленных в данной главе – определение мгновенных температур, воздействующих на сырье, при перепуске ВГА в РГ, определение термодинамического равновесного состава продуктов газификации бурого угля в среде ВГА и оценка доли получаемого ГГ для «самозапитки» ИДП.

Чтобы добиться поставленных целей, важно определить условия, при которых реализуется запуск ПГ, а именно: значения температуры и давления

газификации, а также выбор стартового топлива для получения первичного ВГА. Для этого проведены две серии термодинамических расчетов равновесных составов продуктов газификации угля в среде первичного ВГА при различных массовых соотношениях уголь–ВГА, температурах и давлениях газификации. В первой серии в качестве стартового топлива для получения первичного ВГА используется метан, а во второй – пропан.

2.2 Расчет полей температуры в РГ

Одна из главных задач при определении оптимальных условий для проведения ПГ заключается в оценке фактической температуры, при которой протекают эндотермические превращения сырья в синтез-газ по реакциям, приведенным в разделе 1.2. При экспериментальном исследовании ПГ практически невозможно разместить датчики температуры непосредственно в зоне реакции, в том числе из-за разрушительного действия ударных волн и ограничений по использованию термостойких (выше 1500 °С) датчиков. Кроме того, как будет показано в Главе 3, существенное влияние на процесс эндотермических превращений оказывают именно локальные мгновенные высокотемпературные вихревые зоны. В экспериментах, описанных в других главах диссертации, термопары устанавливались в охлаждаемых периферийных зонах РГ и в выходном газовом коллекторе, где температура газа всегда ниже температуры в зоне реакции. Кроме того, измеряемая термопарой температура является усредненной. Как было упомянуто ранее, для полной конверсии углерода, содержащегося в органическом сырье, необходимы температуры газификации на уровне 1500 °С. Чтобы проверить выполнение этого условия в используемом здесь методе газификации, были выполнены расчеты по методике, предложенной в работе [101].

2.3 Физико-математическая модель

Ниже приведено краткое описание физико-математической модели [101], используемой при выполнении расчетов полей температуры в охлаждаемом проточном РГ при периодической подаче в него высокотемпературных струй ВГА.

Течение вязкого сжимаемого газа описывается усредненными по Фавру трехмерными нестационарными уравнениями Навье–Стокса, энергии и неразрывности химических компонентов многокомпонентной смеси. Турбулентные потоки вещества, количества движения и энергии моделируются с помощью стандартной k – ε модели турбулентности для сжимаемых течений, где k — кинетическая энергия турбулентности; ε — ее диссипация [101]. Для простоты течение в РГ считается нереагирующим,

В дифференциальной форме все определяющие уравнения течения записываются следующим образом:

Уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho U_j) = 0, \quad (9)$$

где t — время; ρ — средняя плотность ВГА; U_j — локальная скорость на границе контрольного объема; x_j ($j = 1, 2, 3$) — декартовы координаты; j — индекс, соответствующий грани контрольного объема.

Уравнение сохранения импульса (уравнение Навье–Стокса):

$$\rho \frac{D U_i}{D t} = \rho \frac{\partial U_i}{\partial t} + \rho U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} = - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial U_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) \right], \quad (10)$$

где D/Dt — полная субстанциональная производная; U_i — i -я компонента вектора средней скорости; p — среднее давление; δ_{ij} — единичный тензор.

Уравнение сохранения энергии ($H = h + \frac{U^2}{2}$):

$$\rho \frac{D H}{D t} = \rho \frac{\partial H}{\partial t} + \rho U_j \frac{\partial H}{\partial x_j} = \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\tau_{ij} U_j) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right), \quad (11)$$

где H — средняя статическая энтальпия; λ — коэффициент молекулярной теплопроводности; T — средняя статическая температура; τ_{ij} — тензор вязких напряжений.

Уравнение неразрывности ВГА:

$$\rho \frac{D c}{D t} = \rho \frac{\partial c}{\partial t} + \rho U_j \frac{\partial c}{\partial x_j} = \rho r + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(D \frac{\partial c}{\partial x_i} \right), \quad (12)$$

где D — диффузионный перенос кинетической энергии турбулентности; C — массовая концентрация смеси; r — средний массовый источник.

Уравнение переноса для кинетической энергии турбулентности k :

$$\rho \frac{Dk}{Dt} = \rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho U_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = -\rho \overline{u'_i u'_j} \frac{\partial U_j}{\partial x_j} - \mu \overline{\left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_j} \right)^2} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \frac{\partial k}{\partial x_j} - \rho \overline{k u'_j} - \rho \overline{u'_i \delta_{ij}} \right), \quad (13)$$

где u'_i — i -я компонента вектора пульсационной скорости.

Уравнение переноса для диссипации турбулентной энергии ε :

$$\rho \frac{D\varepsilon}{Dt} = \rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho U_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = \left(C_{\varepsilon 1} P + C_{\varepsilon 3} G + C_{\varepsilon 4} k \frac{\partial U_k}{\partial x_k} - C_{\varepsilon 2} \varepsilon \right) \frac{\varepsilon}{k} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right), \quad (14)$$

где P — генерация турбулентности за счет изменения потока (работа сил турбулентных напряжений, связанная с изменением направлением движения или скорости потока, перекачка энергии из потока в энергию турбулентных пульсаций); ε — диссипация кинетической энергии турбулентности; значения эмпирических констант [101]: $C_{\varepsilon 1} = 1.44$; $C_{\varepsilon 2} = 1.92$; $C_{\varepsilon 3} = 0.80$; $C_{\varepsilon 4} = 0.33$; $\sigma_\varepsilon = 33$.

Система уравнений замыкается термическим и калорическим уравнениями состояния идеального газа:

$$P = \rho R T \sum_{l=1}^N \frac{Y_l}{W_l}, \quad (15)$$

$$H_l = H_l^0 + \int_{T^0}^T c_{p,l} dT, \quad (16)$$

где R — универсальная газовая постоянная; Y_l ($l = 1, \dots, N$) — средняя массовая доля l -го компонента в газовой смеси (N — полное количество компонентов в газовой смеси); W_l — молекулярная масса l -го компонента; $c_{p,l}$ — изобарная теплоемкость l -го компонента.

Все уравнения течения в общей форме можно записать для произвольного контрольного объема в общей форме:

$$\frac{d\Phi}{dt} = \int_A \dot{\gamma}_A dA + \int_V \rho \dot{\gamma}_m dV, \quad (17)$$

где $\Phi = \int_V \rho \phi dV$ – некоторый параметр, используемый в расчетах, например, масса, импульс, энергия; ϕ – удельное значение данного свойства (на единицу массы); $\dot{\gamma}_A$ – диффузионный поток на границе контрольного объема в единицу времени; $\dot{\gamma}_m$ – объемный источник ϕ в единицу времени и на единицу массы. Начальные и граничные условия в целом такие же, как в [101]. В отличие от [101] здесь варьируется рабочая частота ИДП, расход ВГА и температура стенки.

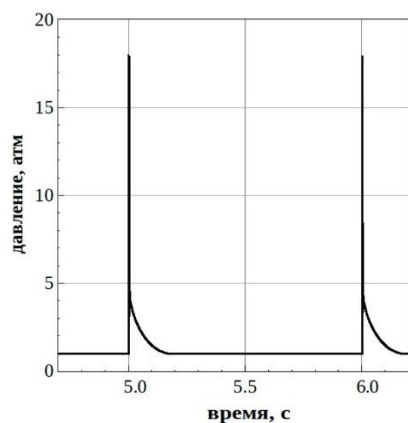
Расчет течения в РГ проводится с помощью вычислительной программы, разработанной в ФИЦ ХФ РАН [105,106]. Численный сеточный метод основан на конечно-объемной дискретизации уравнений течения с первым порядком аппроксимации по времени и вторым порядком по пространству с использованием пристеночных функций на твердых стенках. Расчетная сетка содержит 1 млн ячеек. При уменьшении среднего размера ячеек структура течения практически не изменяется.

2.4 Результаты газодинамических расчетов

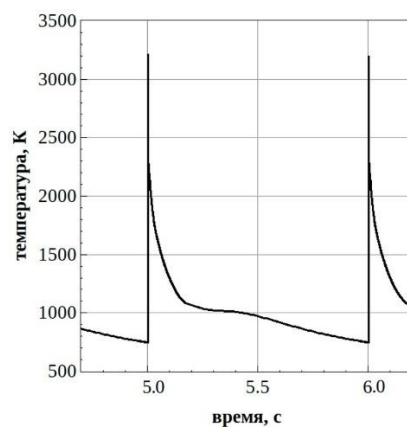
Трехмерные расчеты проведены для двух значений рабочей частоты ИДП (1 и 5 Гц), двух циклового расхода ВГА (1.6 и 8 г/цикл) и трех значений температуры стенки РГ (450, 650 и 800 К). Расчеты проводились до стабилизации среднецикловых значений температуры и давления в РГ. Предварительные исследования показали, что используемые расчетные сетки обеспечивают сеточную независимость получаемых результатов.

На рисунке 11 представлен пример динамики изменения давления и температуры ВГА на входе в РГ при рабочей частоте 1 Гц.

На рисунке 12 представлена динамика средней температуры газа в РГ при различных значениях температуры стенки и рабочей частоте ИДП 5 Гц. Видно, что изменение температуры стенки оказывает незначительное влияние как на максимальную среднемассовую температуру ВГА, так и на минимальную среднемассовую температуру, а также на средние цикловые значения температуры. Уменьшение температуры стенки приводит к несколько более быстрому падению среднемассовой температуры.



а



б

Рисунок 11 – Динамика изменения параметров на входе в РГ: а – давления; б – температуры

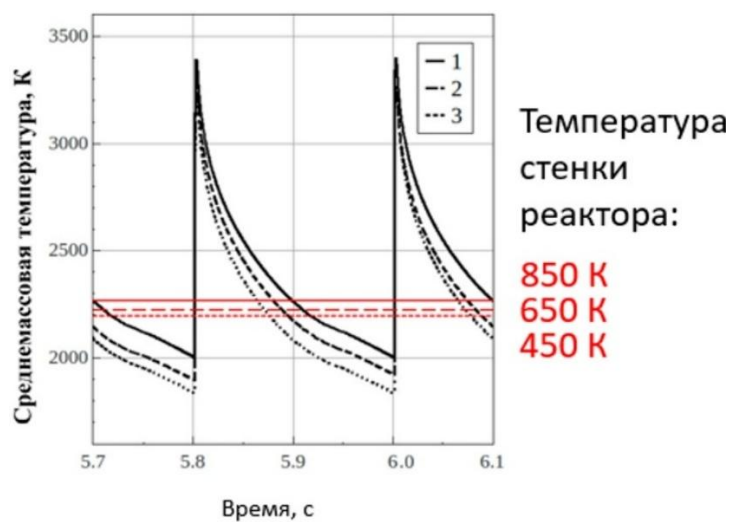


Рисунок 12 – Расчетные временные зависимости среднемассовой температуры в РГ при установившейся работе ИДП с частотой $f = 5$ Гц без подачи отходов ($P = 1$ атм) для различных значений температуры стенки реактора T_w : 1 – $T_w = 800$ К; 2 – $T_w = 650$ К; 3 – $T_w = 450$ К [102]

На рисунке 13 показана динамика средней и максимальной температуры газа в РГ при рабочей частоте 1 и 5 Гц при одинаковом секундном расходе ВГА и температуре стенки РГ (450 К). В этих условиях поток массы и энтальпии в РГ при изменении частоты не изменяется. Видно, что увеличение рабочей частоты и уменьшение массы ВГА, подаваемого в объем РГ за один импульс, приводит к более быстрому падению средней температуры газа в РГ (см. рисунок 13а). Значения максимальных температур при этом остаются одинаковыми (см. рисунок 13б). Таким образом, повышение рабочей частоты при сохранении секундного расхода ВГА не влияет на среднюю цикловую температуру, но позволяет более часто реализовывать в РГ условия с максимальной температурой ВГА.

На рисунке 14 показано влияние секундного расхода ВГА на среднюю и

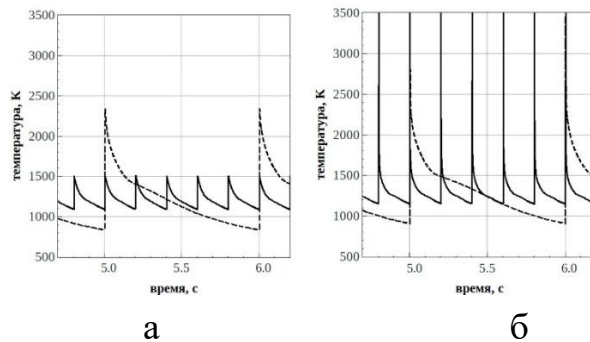


Рисунок 13 – Влияние частоты на температуру в РГ: а – средняя температура; б – максимальная. Сплошные кривые отвечают частоте 5 Гц, пунктирные – 1 Гц

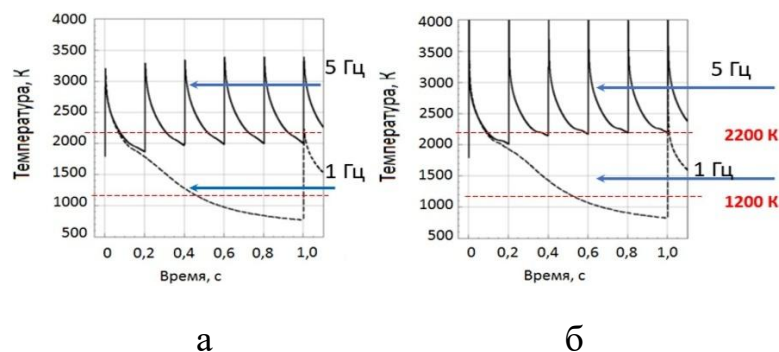


Рисунок 14 – Влияние расхода ВГА на его температуру в РГ при установившейся работе ИДП [102]: а - средняя температура; б - максимальная. Сплошные черные кривые отвечают частоте 5 Гц, пунктирные – 1 Гц. Красным пунктиром обозначены значения среднемассовой температуры 1200 и 2200 К. Температура стенок $T_w = 450$ К, давление $P = 1$ атм

максимальную температуру пара в РГ при увеличении рабочей частоты с 1 до 5 Гц при температуре стенки 450 К. Масса ВГА, подаваемого за один импульс, равна 8 г/цикл. В этом случае повышение рабочей частоты, а следовательно и секундного массового расхода ВГА, приводит к значительному росту средней температуры ВГА в РГ и времени существования высокотемпературного газа в объеме РГ. Расчеты теплового состояния РГ показывают, что при рабочей частоте 1 Гц условия для протекания высокотемпературных реакций газификации реализуются, но продолжительность существования высокотемпературных зон, требуемых для эффективной газификации сырья, составляет всего $\approx 5\%$ времени цикла. Увеличение рабочей частоты до 5 Гц приводит к повышению средней температуры газа в объеме РГ до уровня выше 1800 К, что при достаточном временном воздействии на органическое сырье гарантирует полную конверсию углерода в синтез-газ без рисков образования токсичных веществ.

Как отмечалось выше, газификация отходов происходит в основном вследствие протекания гетерогенных эндотермических реакций водяного газа, Будуара и гидрогазификации, а также газофазных реакций парового и сухого риформинга и реакции конверсии водяного газа. Скорость этих реакций сильно зависит от температуры ВГА. При какой же температуре протекают эти реакции и другие сопутствующие процессы, если учесть пилообразное изменение среднемассовой температуры в проточном РГ? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим рисунок 14б, на котором показаны расчетные временные зависимости максимальной температуры T_{max} в проточном РГ при установившейся работе ИДП с частотой $f = 1$ и 5 Гц без подачи отходов. Горизонтальными линиями показаны соответствующие осредненные по времени среднемассовые температуры 1200 и 2200 К. Рассмотрим сначала кривые для $f = 1$ Гц. В течение первой четверти цикла максимальная температура высокая: $1500 \text{ К} \leq T_{max} \leq 2300 \text{ К}$. Далее, во второй четверти цикла, она снижается до $1200 \text{ К} \leq T_{max} \leq 1500 \text{ К}$ и во второй половине цикла становится ниже 1200 К.

Если же рабочая частота ИДП повышается до $f = 5$ Гц, то $T_{max} > 2000$ К на протяжении всего цикла, а осредненная по времени температура еще выше: 2200 К.

Можно предположить, что при $f = 1$ Гц реакции газификации в основном протекают при высокой местной мгновенной температуре, например, в первой четверти цикла, а в остальное время цикла они протекают значительно медленнее. Если учесть, что среднее медианное время пребывания частиц отходов размером 0.1 или 1.0 мм в 100-литровом сферическом РГ составляет несколько секунд [99], то при частоте детонационных импульсов $f = 1$ Гц на быстрое протекание реакции газификации отводится лишь четверть времени пребывания. Поскольку за это время в высокотемпературные зоны попадают далеко не все частицы, то можно ожидать, что суммарная степень конверсии углерода, содержащегося в отходах, в этих условиях будет низкой. Напротив, при $f = 5$ Гц быстрому протеканию реакций газификации отводится практически все время цикла, и можно ожидать высокую степень конверсии углерода.

2.5 Составы угля и первичного газифицирующего агента

В таблице 1 приведен элементный состав угля. Кроме углерода в состав угля входят такие элементы как кислород, азот и сера. Будем в первом приближении считать, что они образуют негазифицируемый зольный остаток (золу), т.е. уголь представляет собой смесь газов и инертного зольного остатка (см. таблицу 2). Поскольку зольный остаток не газифицируется, в расчетах равновесного состава он

Таблица 1 – Элементный состав типового бурого угля (ТБУ)

С, масс%	Н, масс%	О, масс%	Н, масс%	С, масс%	μ_y , кг/кмоль
60.99	3.89	33.27	1.38	0.47	12.3

Примечание: μ_y - молекулярная масса ТБУ

Таблица 2 – Модельный состав угля

Ед. изм.	С	Н ₂	Зола
Массовые доли	0.610	0.039	0.351
Объемные доли	0.625	0.239	0.136

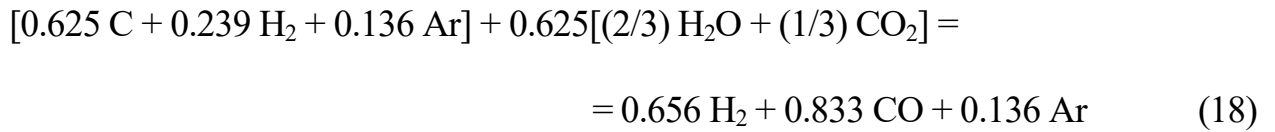
заменяется газообразным инертным элементом – аргоном, теплоемкость которого ($0.520 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$) близка к теплоемкости зольного остатка в ТБО ($\approx 0.722 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$).

Будем называть первичным ВГА продукты детонации стехиометрических кислородных смесей стартовых горючих – метана или пропана – после изоэнтропического расширения из точки ЧЖ до давления газификации. Параметры продуктов детонации можно определить, используя функции, реализованные в модулях Cantera [107] и SDToolbox [108]. В таблице 3 в качестве примера представлены расчетные значения параметров детонации в точке ЧЖ (скорость $D_{\text{ЧЖ}}$, давление $P_{\text{ЧЖ}}$ и температура $T_{\text{ЧЖ}}$), а также значения температуры T_{SP} , молекулярной массы μ_{SP} и состав (мольные доли X_{iSP}) продуктов детонации, расширенных до 0.1 МПа. Видно, что температура T_{SP} чрезвычайно высока: 2800–2900 К. Вследствие смешения ВГА с холодным углем и протекания эндотермических реакций газификации в смеси уголь–ВГА средняя температура продуктов газификации уменьшится до 1500–2000 К, а состав ВГА при таких температурах в основном будет представлен водяным паром и диоксидом углерода [13,109]. В дальнейшем для определенности будем считать, что температура продуктов газификации угля в ВГА равна 1500 или 2000 К, а первичный ВГА представлен смесью $(2/3) \text{ H}_2\text{O} + (1/3) \text{ CO}_2$ при использовании метана и смесью $(4/7) \text{ H}_2\text{O} + (3/7) \text{ CO}_2$ при использовании пропана в качестве стартового горючего.

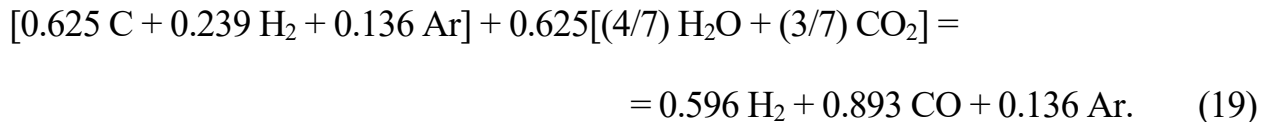
Таблица 3 – Параметры детонации стехиометрических кислородных смесей метана и пропана в точке ЧЖ и продуктов детонации после изоэнтропического расширения до давления 0.1 МПа

Стартовое горючее	$D_{\text{ЧЖ}}$, м/с	$P_{\text{ЧЖ}}$, МПа	$T_{\text{ЧЖ}}$, К	T_{SP} , К	μ_{SP} , кмоль/кг	Состав ВГА							
						X_{H_2}	$X_{\text{H}_2\text{O}}$	X_{CO}	X_{CO_2}	X_{O_2}	X_{OH}	X_{O}	X_{H}
метан	2390	2.97	3724	2870	21.78	0.052	0.482	0.126	0.165	0.069	0.066	0.019	0.024
пропан	2358	3.66	3825	2899	24.80	0.044	0.397	0.162	0.203	0.081	0.066	0.023	0.024

Стехиометрический состав смеси уголь–ВГА определяется из брутто-реакций газификации угля в среде ВГА, образованного при детонации стехиометрических кислородных смесей метана:



и пропана:



Из уравнений реакций следует, что для обоих рассматриваемых стартовых горючих стехиометрическое соотношение уголь–ВГА $\varphi_{st} = 0.625$.

Состав смеси уголь–ВГА задается коэффициентом избытка угля φ или массовым соотношением уголь–ВГА m , которые определяются следующим образом. Состав смеси уголь–ВГА записывается как

$$v_c [0.625 \text{ C} + 0.239 \text{ H}_2 + 0.136 \text{ Ar}] + v_a [(X_{\text{H}_2\text{O}}) \text{ H}_2\text{O} + (X_{\text{CO}_2}) \text{ CO}_2], \quad (20)$$

где v_c и v_a – количества молей угля и ВГА, X_{CO_2} и $X_{\text{H}_2\text{O}}$ – объемные доли диоксида углерода и водяного пара соответственно. При газификации угля продуктами детонации метанокислородной смеси $X_{\text{CO}_2} = (1/3)$, $X_{\text{H}_2\text{O}} = (2/3)$, а пропанокислородной смеси – $X_{\text{CO}_2} = (3/7)$, $X_{\text{H}_2\text{O}} = (4/7)$. Значения коэффициента избытка угля и массовое соотношение уголь–ВГА определяются как

$$\varphi = \varphi_{st} v_c / v_a, \quad (21)$$

$$m = \varphi \mu_c / \mu_a, \quad (22)$$

где μ_a – молекулярная масса ВГА.

2.6 Методика расчета равновесного состава продуктов газификации

Равновесный состав продуктов газификации угля в среде ВГА определяется с помощью пакета Cantera [107]. Расчет проводится в рамках следующих упрощающих допущений:

1. Смесь уголь–ВГА гомогенная.
2. Равновесные продукты могут быть в газовой и конденсированной фазах.

3. Конденсированная фаза углерода – графит.

Для вычисления термодинамических и теплофизических свойств веществ используются базы данных [107]:

- для газовой фазы - gri30.yaml;
- для конденсированной фазы - graphite.yaml.

Расчет равновесного состава продуктов газификации производится с использованием функции `equilibrate` ('TP', solver='auto', max_steps=1000), которая моделирует протекание реакций в изотермическом РГ постоянного давления (T , $P=\text{const}$).

2.7 Результаты расчета равновесного состава генераторного газа

На рисунке 15 представлены результаты расчетов равновесного состава ГГ в зависимости от массового соотношения m уголь–ВГА для двух различных стартовых составов ВГА при температурах продуктов газификации $T = 1500$ и 2000 К и давлениях газификации $p = 0.1, 1.0$ и 2.5 МПа. В ходе расчета m задается изменением коэффициента избытка угля φ в диапазоне от 0.5 до 2.0. Здесь приняты следующие дополнительные обозначения: C_{gr} – конденсированный углерод (графит); X_{H_2} , X_{CO} , X_{CO_2} , X_{H_2O} , X_{CH_4} , $X_{C_{gr}}$ – объемные доли водорода, оксида углерода, диоксида углерода, водяного пара, метана и графита соответственно.

Максимальное количество ГГ образуется при температуре продуктов газификации 2000 К, $m = 0.74$ (метан) и $m = 0.68$ (пропан). Получаемый газ – это влажный газ, содержащий водяной пар, а также зольный остаток и конденсированный углерод. При увеличении m повышается выход конденсированного углерода (до 25 об%), что требует дополнительных технологических операций по очистке влажного газа. Кроме того, вследствие образования конденсированной фазы уменьшается объемная доля основных компонентов газа – водорода и монооксида углерода, т.е. фактически уменьшается масса сухого ГГ. При уменьшении m возрастают объемные доли водяного пара и диоксида углерода, что не только снижает массу сухого газа, получаемого при

газификации, но и ухудшает энергетические показатели сухого газа вследствие высокого (до 10 об.%) содержания диоксида углерода. Последнее в конечном счете должно привести к увеличению расхода сухого газа для «самозапитки» ИДП. После сепарации конденсированной фазы – воды, зольного остатка и конденсированного углерода – получается сухой ГГ, имеющий более высокую энергетическую ценность.

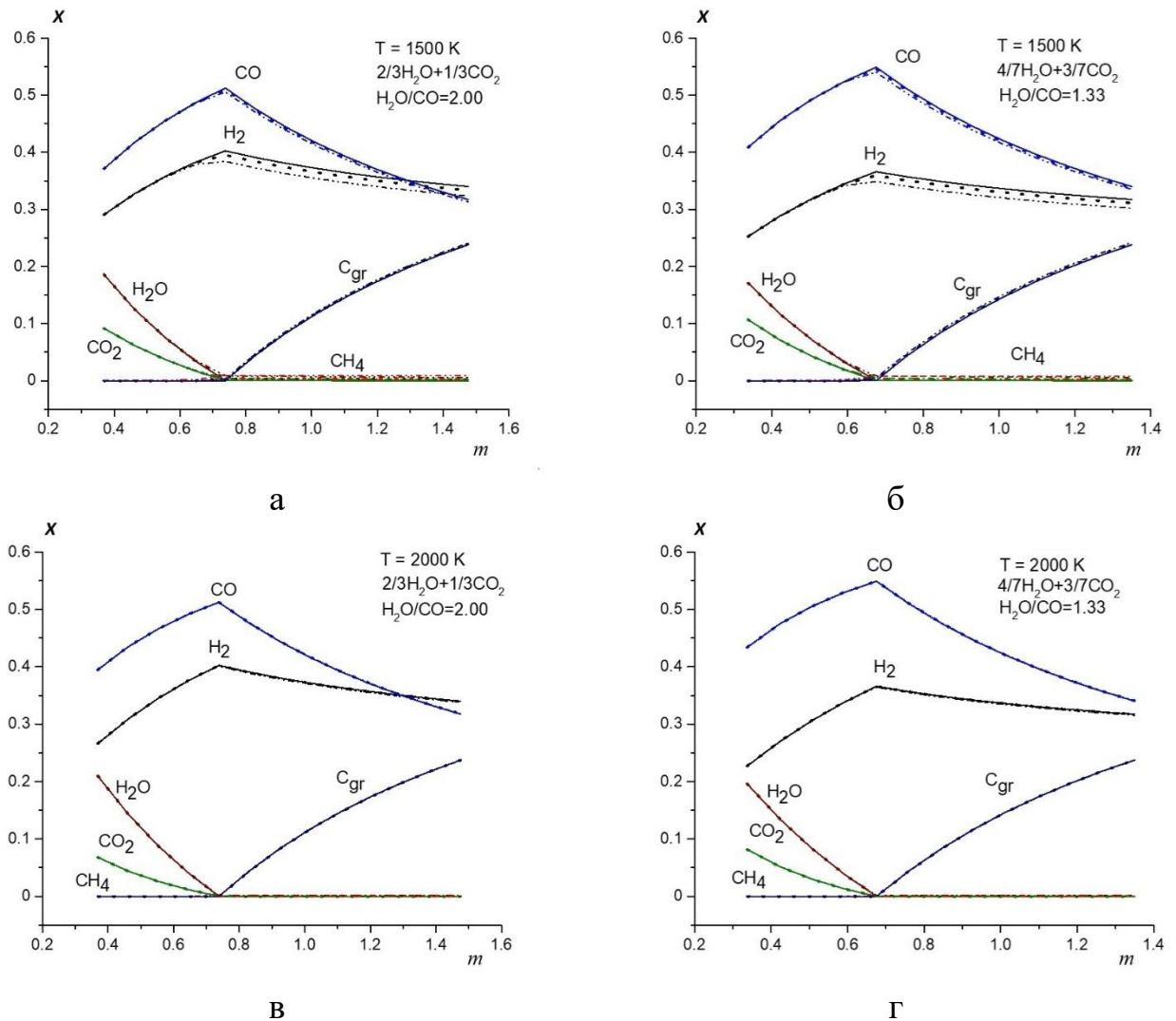


Рисунок 15 – Равновесные составы продуктов газификации угля в среде первичного ВГА в зависимости от массового соотношения m уголь–ВГА при различных значениях температуры и давления продуктов газификации [110]: а, в – первичный ВГА – продукты детонации стехиометрической метанокислородной смеси; б, г – пропанокислородной смеси. Сплошные кривые отвечают давлению 0.1 МПа, точечные – 1.0 МПа, пунктирные с точками – 2.5 МПа

2.8 Оценка доли генераторного газа для «самозапитки» ИДП

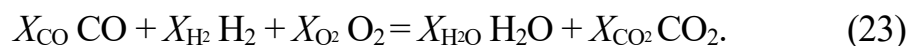
Для практической реализации нового метода газификации угля в среде ВГА необходимо обеспечить «самозапитку» ИДП получаемым газом и выяснить, какая доля получаемого газа пойдет на «самозапитку». С учетом результатов расчетов в разделе 2.4 для решения этой задачи выбраны конкретные начальные параметры:

- стартовое топливо – метан;
- начальные температура и давление горючей смеси, поступающей в ИДП, равны 300 К и 0.1 МПа;
- температура продуктов газификации – 2000 К;
- давление газификации – 0.1 МПа.

2.8.1 Расчетный алгоритм

А) Определение параметров ВГА

Переход от работы ИДП на стартовом топливе к работе на получаемом газе подразумевает постепенную замену стартового топлива на получаемый газ. Очевидно, что в процессе такой замены равновесный состав, температура и давление ВГА в ИДП будут изменяться от цикла к циклу. Состав продуктов детонации стехиометрической кислородной смеси сухого газа, полученного на предыдущем цикле, определяется из уравнения



На стартовом (нулевом) цикле в качестве топлива используется метан. Равновесный состав продуктов ВГА определяется при помощи функций, реализованных в модулях Cantera [107] и SDToolbox [108].

Б) Выбор наилучшего состава смеси уголь–ВГА

Будем считать наилучшим такой состав смеси уголь–ВГА, при котором суммарная объемная доля водорода и монооксида углерода в сухом газе максимальна. Для оценки доли сухого газа, идущего на «самозапитку», дополнительно определяются следующие параметры:

Удельная масса сухого газа m_{gd} :

$$m_{gd} = (m + 1) \left[1 - \frac{\sum_{j=1}^n \mu_{sj} X_{sj}}{\mu_{gw}} \right], \quad (24)$$

где μ_{sj} и X_{sj} – молекулярная масса и объемная доля j -й конденсированной фазы (зольный остаток, конденсированный углерод, вода), μ_{gw} – молекулярная масса влажного ГГ.

Удельная масса сухого газа для «самозапитки» ИДП (получение ВГА для реализации следующего цикла) $m_{gd,r}$:

$$m_{gd,r} = \frac{1}{\left[1 + \frac{0.5\mu_{O_2}}{\sum_{j=1}^n \mu_j X_j} \right]}, \quad (25)$$

где μ_j и X_j – молекулярная масса и объемная доля j -го газообразного компонента в сухом газе.

Удельная масса кислорода для «самозапитки» ИДП (получение ВГА для реализации следующего цикла) $m_{O_2,r}$:

$$m_{O_2,r} = m_{gd,r} \left[\frac{0.5 \cdot \mu_{O_2}}{\sum_{j=1}^n \mu_j X_j} \right]. \quad (26)$$

В) Определение доли сухого газа η_i для «самозапитки» ИДП в i -м цикле:

$$\eta_i = \frac{[m_{gd,r}]_i}{[m_{gd}]_{i-1}} 100\%. \quad (27)$$

Для оценки энергетической ценности сухого газа определяется его низшая теплота сгорания H_u [107]. Расчеты по пп. А – В повторяются до установления доли сухого газа для «самозапитки» ИДП. Под установлением понимается межцикловое отличие получаемой доли не более 1% в трех последовательных циклах.

2.8.2 Определение параметров ВГА

В таблице 4 представлены результаты расчета параметров ВГА в шести последовательных циклах «самозапитки» ИДП, которых оказалось достаточно для того, чтобы работа пушки с «самозапиткой» горючим газом вышла на установившийся режим. Данные в первой строке таблицы 4 (0-й цикл) показывают, что ВГА в основном содержит водяной пар и диоксид углерода (суммарно не менее 97 об.%). Поэтому для последующих циклов газификации угля в среде ВГА используется приведенный состав ВГА, содержащий только эти вещества.

2.8.3 Определение равновесного состава сухого газа

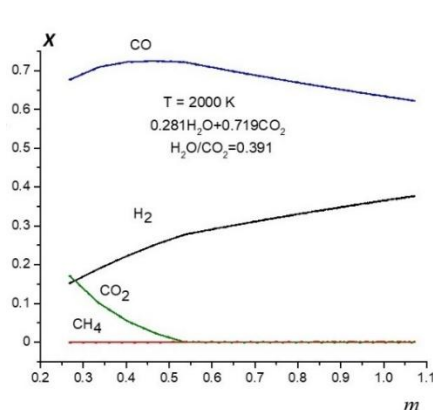
Термодинамические расчеты равновесного состава выполнены при температуре продуктов газификации 2000 К и давлении 0.1 МПа. Состав смеси уголь–ВГА, как и в разделе 2.4, варьируется изменением массового соотношения m . На рисунке 16 представлены результаты расчета газификации угля в среде ВГА после установления процесса в шести последовательных циклах с «самозапиткой» ИДП. При $m > 0.53$ получаемый сухой газ фактически состоит только из монооксида углерода и водорода и какие-либо примеси практически отсутствуют, тогда как при $m < 0.53$ в получаемом сухом газе присутствует диоксид углерода (см. рисунок 16а). Генераторный газ с максимальной низшей теплотой сгорания (14.6 МДж/кг) получается при $m = 1.08$ (см. рисунок 16б).

Таблица 4 – Параметры ВГА в шести последовательных циклах с «самозапиткой» ИДП горючим газом [110]

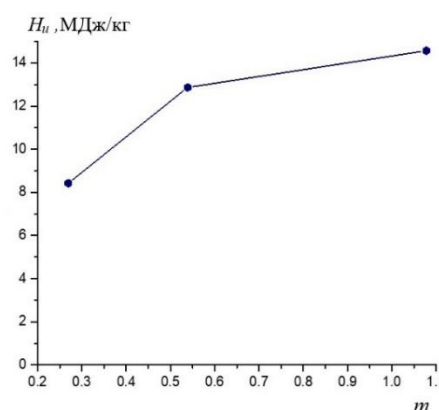
№ цикла	Состав сухого газа		Состав ВГА					
	X_{CO}	X_{H_2}	X_{H_2}	X_{H_2O}	X_{CO}	X_{CO_2}	X_{O_2}	$X_{H_2O} + X_{CO_2}$
0	1.000*	0.000	0.003	0.659	0.007	0.325	0.004	0.984
1	0.560	0.440	-	0.440	-	0.560	-	1.000
2	0.655	0.345	-	0.345	-	0.655	-	1.000
3	0.695	0.305	-	0.305	-	0.695	-	1.000
4	0.712	0.288	-	0.288	-	0.712	-	1.000
5	0.719	0.281	-	0.281	-	0.719	-	1.000

Примечание: стартовое топливо – метан (0-й цикл)

На рисунке 17 показаны расчетные зависимости абсолютной и относительной массы сухого газа в продуктах газификации. Видно, что абсолютная масса получаемого сухого газа максимальна при $m = 0.53$ – 1.08 .



а



б

Рисунок 16 – Сухие продукты газификации угля в среде ВГА [110]:
а – равновесный состав; б – низшая теплота сгорания после выхода на установившиеся значения по объемному содержанию водорода и монооксида углерода

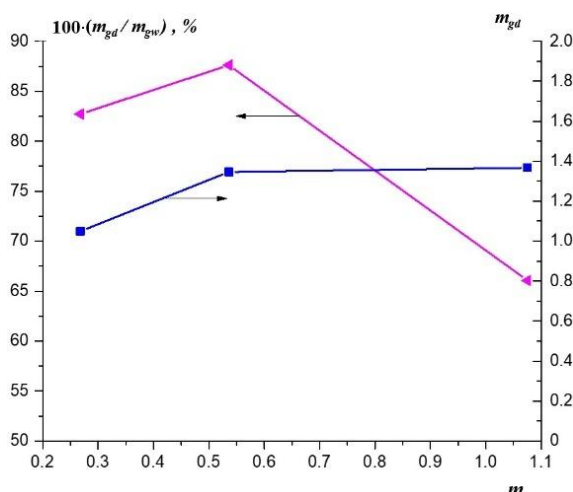


Рисунок 17 – Расчетные зависимости абсолютной массы сухого газа, получаемого из 1 кг угля и 1 кг ВГА, и отношения массы сухого газа m_{gd} к массе влажного газа m_{gw} от массового соотношения m уголь–ВГА при температуре продуктов газификации 2000 К и давлении 0.1 МПа после выхода на установившиеся значения по объемному содержанию водорода и монооксида углерода [110]

Если учесть, что при $m = 0.53$ низшая теплота сгорания газа на 12% меньше, чем при $m = 1.08$, а при увеличении m массовая доля сухого газа уменьшается, то при $m = 0.53$ энергетическая эффективность газификации угля приблизительно на 40% выше, чем при $m = 1.08$, т.е. энергия, получаемая при газификации 1 кг угля, при $m = 0.53$ на 40% больше, чем при $m = 1.08$.

В таблице 5 представлены результаты расчетов для оценки массовой доли сухого газа для «самозапитки» ИДП в предположении, что смесь уголь–ВГА стехиометрическая, а температура и давление продуктов газификации равны 2000 К и 0.1 МПа соответственно. Низшая теплота сгорания получаемого газа составляет 12.8 МДж/кг. Расчетное значение массовой доли сухого газа для «самозапитки» пушки составляет приблизительно 42%. При таких условиях из 1 кг угля можно получить 2.51 кг ГГ.

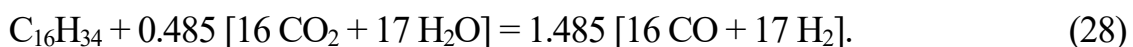
Таблица 5 – Характеристики сухого газа для стехиометрического состава уголь-ВГА [110]

№ цик ла	Состав ВГА		m	Состав влажного ГГ		Состав сухого ГГ		μ_{gd} , кмол ь/кг	m_{gd}	$m_{gd,r}$	$m_{O_2,r}$	η , %	H_u , МДж/ кг
	X_{CO_2}	X_{H_2O}		X_{CO}	X_{H_2}	X_{CO}	X_{H_2}						
0	0.330	0.670	0.735	0.5125	0.4027	0.5600	0.4400	16.6	1.477	-	-	-	15.85
1	0.560	0.440	0.604	0.5997	0.3156	0.6552	0.3448	19.1	1.391	0.5086	0.4914	34.5	13.92
2	0.655	0.345	0.562	0.6362	0.2791	0.6951	0.3049	20.1	1.363	0.5433	0.4584	39.1	13.24
3	0.695	0.305	0.546	0.6516	0.2638	0.7119	0.2881	20.5	1.353	0.5564	0.4436	40.8	12.98
4	0.712	0.288	0.539	0.6581	0.2572	0.7190	0.2810	20.7	1.348	0.5617	0.4383	41.5	12.87
5	0.719	0.281	0.536	0.6608	0.2546	0.7219	0.2781	20.8	1.347	0.5639	0.4361	41.7	12.83

2.9 Термодинамический расчет для жидких отходов

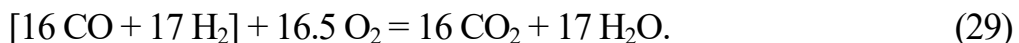
Метод оценки процентного отбора газа на «самозапитку» ИДП, описанный в предыдущем разделе, можно применить к любым органическим отходам. Продемонстрируем это на примере отработанного машинного масла. В качестве физического и химического суррогатов масел часто выбирают н-гексадекан [109].

Формальная запись реакции ВТГ $C_{16}H_{34}$ в среде водяного пара и диоксида углерода с полной конверсией углерода в СО такова:



Из записи реакции (28) следует, что с помощью 1 кг ВГА можно газифицировать 0.46 кг жидких углеводородных отходов (ЖУО) и получить синтез-газ с отношением $H_2/CO=1.06$ с содержанием водорода 51.5 об.% сух. и СО 48.5 об.%сух. В работе [109] проведено сравнение этих результатов с результатами термодинамических расчетов. Полученные из (28) значение отношения H_2/CO и состав синтез-газа идеально согласуются с термодинамическими расчетами.

Оценим теперь количество получаемого синтез-газа, используемого для «самозапитки» ИДП. Для производства ВГА в левой части реакции (28) необходимо затратить определенные количества получаемого синтез-газа и кислорода, которые можно определить из уравнения реакции:



Из уравнения (29) следует, что для производства 1 кг ВГА необходимо затратить 0.48 кг синтез-газа и 0.52 кг кислорода. Используя результаты анализа уравнения (28), получаем, что для газификации 0.46 кг ЖУО необходимо затратить 0.48 кг синтез-газа и 0.52 кг кислорода. В результате газификации получается $0.46+0.48+0.52 = 1.46$ кг синтез-газа, т.е. на «самозапитку» ИДП уходит 32.8% получаемого синтез-газа. Этот результат идеально согласуется с термодинамическим расчетом [109].

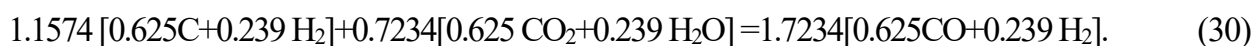
2.10 Обсуждение результатов

Результаты термодинамических расчетов позволяют сформулировать следующие рекомендации по целевым значениям основных параметров ПГ угля в среде ВГА:

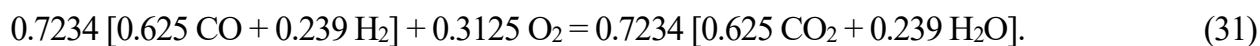
1. Соотношение уголь-ВГА предпочтительно выбирать стехиометрическим: $m = 0.53$;
2. Температура продуктов газификации должна быть на уровне 2000 К;
3. Давление газификации практически не влияет на равновесный состав получаемого ГГ и может быть на уровне 0.1 МПа.

Сухой газ, получаемый при таких условиях газификации угля, имеет отношение $H_2/CO = 0.385$ и низшую теплоту сгорания 12.8 МДж/кг, что обеспечивает возможность «самозапитки» ИДП. Массовая доля сухого газа, необходимого для «самозапитки» пушки, не превышает 42%. Полученное значение массовой доли газа для «самозапитки» ИДП согласуется с аналитической оценкой на основе массового баланса. Действительно, ПГ угля с «самозапиткой» пушки получаемым газом можно описать двумя брутто-реакциями:

реакцией газификации угля в среде ВГА:



и реакцией производства ВГА при детонации кислородной смеси ГГ в пушке:



Из уравнения (30) видно, что для газификации 1.1574 кмоль угля необходимо 0.7234 кмоль ВГА. При этом образуется 1.7234 кмоль (30.98 кг) газа, из которых, как следует из уравнения реакции (31), 0.7234 кмоль (13.01 кг) нужно затратить на получение ВГА для реализации следующего цикла. Следовательно, массовая доля газа для «самозапитки» пушки приблизительно равна 42%.

Следует отметить, что термодинамический расчет не учитывает неравновесный характер процессов, а также необратимые потери на теплообмен. Например, при расчете рабочего цикла двигателя внутреннего сгорания термодинамический КПД цикла отличается не менее чем на 30-50% от КПД действительного цикла, получаемого с учетом потерь на теплообмен. Поэтому для уточнения полученной оценки доли газа, используемой на «самозапитку» ИДП, необходимо провести эксперимент.

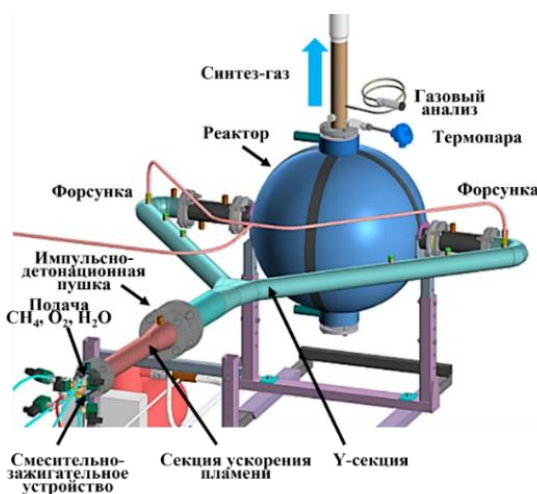
3 Поиск наилучших условий газификации

3.1 Базовая экспериментальная установка

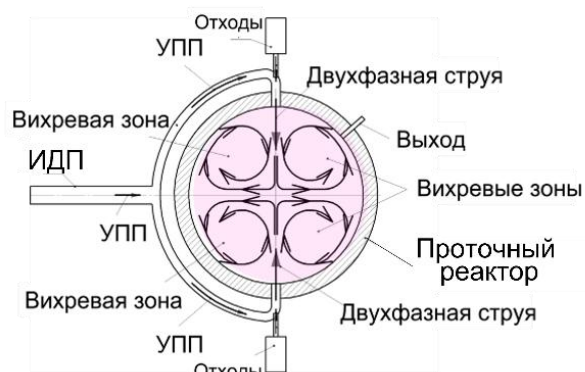
На рисунке 18а показана схема базовой экспериментальной установки (БЭУ), называемой детонационным конвертером отходов (ДКО) [13, 102, 111]. ДКО спроектирован на основе многомерных газодинамических расчетов, описанных в [99]. Конвертер состоит из двух основных узлов: ИДП в виде трубы с Y-образной концевой секцией (далее – «Y-секция») и проточного РГ сферической формы, сообщающихся между собой.

ИДП – это охлаждаемая труба с внутренним диаметром 50 мм и толщиной стенки 2.5 мм, выполненная из нержавеющей стали. Труба включает три секции: смесительно-зажигающее устройство (СЗУ), секцию ускорения пламени длиной 0.9 м и Y-секцию с разветвлением трубы на два рукава с внутренним диаметром 50 мм и длиной 1.4 м каждый.

Реактор установки имеет объем 100 литров, является проточным и выполнен из стали марки Ст.10 с секционированной рубашкой жидкостного охлаждения. Конструкция РГ выдерживает случайный внутренний взрыв с максимальным избыточным давлением взрыва метано-кислородной смеси ≈ 14 атм. Внутренняя поверхность проточного РГ, показанная на рисунке 18б, выполнена так, чтобы в РГ не образовывались застойные зоны, в которых отходы могли бы накапливаться.



а



б

Рисунок 18 – ДКО [102]: а – схема БЭУ; б – структура течения в проточном РГ

Реактор оборудован четырьмя фланцами. К двум диаметрально противоположным горизонтальным фланцам присоединены рукава Y-секции ИДП. Нижний – технологический – фланец предназначен для загрузки порций твердых отходов, удаления твердого минерального остатка, визуальной инспекции и др. К верхнему фланцу через устройство-сепаратор присоединена выхлопная магистраль для отвода газообразных продуктов газификации (генераторного газа). Устройство-сепаратор в виде перфорированной трубки диаметром 40 мм с отверстиями диаметром 4 мм, прикрытыми экраном для предотвращения попадания частиц жидких и твердых отходов в выхлопную магистраль.

ИДП с частотой $f \geq 1$ Гц подает в проточный РГ встречные сверхзвуковые струи ВГА – ультраперегретой смеси водяного пара и диоксида углерода с температурой выше 2200 К, содержащей до 80 об. % H_2O и до 20 об. % CO_2 . ВГА образуется как продукт импульсной детонации смеси метан–кислород, разбавленной низкотемпературным водяным паром. Встречные сверхзвуковые струи ВГА образуют в проточном РГ мощные вихревые зоны, в которых циркулируют и газифицируются частицы измельченных отходов (см. рисунок 18б). Образующийся ГГ непрерывно вытекает из РГ через выходное отверстие. Чтобы исключить подсос атмосферного воздуха, в проточном РГ поддерживается небольшое избыточное давление (до 0.1–0.3 атм). Система охлаждения ИДП и РГ поддерживает температуру стенок в диапазоне 373–415 К.

Горячий ГГ поступает из РГ в трубчатый холодильник, в котором происходит его сушка, закалка и охлаждение до 40 °С. Далее газ поступает в циклон, в котором происходит тонкая сепарация конденсированной и газовой фаз: водяной конденсат и минеральные остатки удерживаются в резервуаре в нижней части циклона и периодически сливаются, а поток сухого ГГ разветвляется: одна его (малая) часть поступает в систему газоанализа, а другая – на диффузионную факельную горелку, оборудованную системой пламегашения с водяным орошением.

Система газоанализа состоит из линии подготовки проб, в которой происходит конденсация паров, фильтров тонкой очистки (стандартные автомобильные топливные фильтры) и трех стеклянных колб с дизельным топливом, соединенных последовательно. В колбах ГГ барботируется через дизельное топливо, достигая высокой степени очистки от минеральных примесей, сажи, смол и других высокомолекулярных соединений, и поступает на датчики проточного газоанализатора MRU VARIO SYNGAS PLUS. Газоанализатор регистрирует объемные концентрации H_2 , CO, CO_2 , C_xH_y , O_2 и N_2 . Концентрация H_2O в газе оценивается по массе конденсата. Погрешность измерения концентраций составляет $\approx 5\%$. Данные о составе газа отображаются на экране и записываются в блоке памяти газоанализатора.

Одни из важнейших систем ДКО – системы безопасности и управления. Они включает датчики и исполнительные устройства. При нормальной работе ДКО быстросрабатывающие обратные клапаны и огнепреградители на магистралях подачи метана, кислорода и водяного пара препятствуют проскоку пламени вверх по магистралям. Для повышения надежности зажигания в СЗУ установлены две свечи зажигания. Пропуск зажигания или детонации в ИДП, вообще говоря, приводит к тому, что в проточный РГ поступает порция взрывчатой смеси, способной взорваться внутри РГ с повышением давления. Опасность разрушительного внутреннего взрыва значительно возрастает при нескольких последовательных пропусках зажигания или детонации. Для мониторинга пропуска зажигания используются датчик давления, установленный на входе в РГ: если избыточное давление ниже порогового значения, ИДП продувается низкотемпературным водяным паром. Для мониторинга пропуска детонации используются две пары ИЗ, установленных в левом и правом рукавах Y-секции ИДП. По показаниям зондов определяются мгновенные скорости распространения ДВ. Если регистрируется пропуск детонации, ИДП продувается низкотемпературным водяным паром. Чтобы обеспечить внутренне присущую безопасность рабочему процессу при пропусках детонации, целесообразнее регулировать степень заполнения рукавов ИДП

взрывчатой смесью: они должны заполняться так, чтобы фронт пламени «накрывал» весь заряд взрывчатой смеси до того, как он поступит в проточный РГ. Для мониторинга давления и температуры в проточном РГ используются пьезодатчик давления и термопара, установленные в выхлопной магистрали сразу за устройством-сепаратором. Для мониторинга температуры охлаждающей жидкости в рубашках охлаждения ИДП и проточного РГ используются термодатчики. ДКО размещен в 20-футовом морском контейнере и оснащен всеми необходимыми вводами (электричество, кислород, метан, вода), коробом утилизации ГГ с диффузионной газовой горелкой и системой пламегашения, а также линиями связи для дистанционного управления рабочим процессом.

Смесительно-зажигающее устройство снабжено смесительной головкой с коллекторами подачи метана, кислорода и низкотемпературного водяного пара, а также двумя стандартными свечами зажигания с энергиями зажигания ≈ 100 мДж. Каждый коллектор оснащен огнепреградителем, управляемым электромагнитным клапаном и обратным клапаном. Метан и кислород подаются в СЗУ под давлением из топливного и кислородного ресиверов, которые сообщаются с метановым моноблоком и криоцилиндром жидкого кислорода (объем 400 л) соответственно. Низкотемпературный водяной пар подается в СЗУ для образования инертной «пробки» между горячими продуктами детонации предшествующего рабочего цикла и свежей топливной смесью нового цикла, чтобы предотвратить паразитное зажигание. Пар подается из промышленного электропарогенератора ЭПГ-100 через теплоизолированную магистраль. Парогенератор имеет производительность до 50 кг/час с максимальной температурой пара 150 °С. Высоковольтное напряжение (30 кВ) на свечи зажигания СЗУ подается с модуля зажигания.

Секция ускорения пламени предназначена для обеспечения быстрого ПГД и формирования установившейся ДВ в метано-кислородной смеси. В этой секции видимая скорость пламени возрастает от нескольких метров в секунду до ≈ 2.4 км/с. В конце секции ускорения пламени установлен коллектор подачи низкотемпературного водяного пара, оснащенный

огнепреградителем, управляемым электромагнитным клапаном и обратным клапаном. Низкотемпературный водяной пар подается из электропарогенератора ЭПГ-100 через теплоизолированную магистраль для формирования тройной смеси «метан–кислород–водяной пар» в Y-секции ИДП.

Y-секция ИДП предназначена для раздвоения ДВ, сформированной в секции ускорения пламени, и гарантированного формирования в рукавах двух установившихся ДВ в тройной смеси «метан–кислород–водяной пар», приходящих синхронно в проточный РГ. В конце каждого рукава предусмотрено размещение форсунок с коллекторами диаметром 6 мм и длиной 3 м для непрерывной подачи жидких отходов с расходом до 10 г/с из резервуара объемом 6 л под избыточным давлением азота/воздуха от 1 до 4 атм. Кроме того, в конце каждого рукава предусмотрена возможность установки шнековых податчиков измельченных твердых отходов с регулировкой оборотов на основе частотного преобразователя. В периодических ДВ как жидкие, так и твердые отходы подвергаются тонкой аэродинамической фрагментации и поступают в проточный РГ вместе со сверхзвуковыми струями продуктов детонации.

3.2 Процедура проведения эксперимента

Работа ДКО включает три последовательные стадии: пусковой режим, установившийся тепловой режим и режим отключения. В пусковом режиме ни водяной пар, ни отходы в ДКО не подаются, но производится мониторинг изменяющегося теплового состояния конструкции и состава охлажденных продуктов детонации. Пусковой режим переходит в установившийся тепловой режим, когда температура теплоносителя в рубашках охлаждения ИДП и проточного РГ выходит на заданный постоянный уровень (110–140 °C), а состав охлажденных продуктов детонации перестает изменяться во времени. Время выхода концентраций газовых компонентов на установившиеся значения определяется не только тепловым состоянием ДКО, но и скоростью

отклика сенсоров, скоростью замещения газа в объеме РГ и скоростью продувки пробоотборной магистрали. С учетом этих факторов время выхода ДКО на установившийся тепловой режим составляет около 5 мин. После выхода ДКО на установившийся тепловой режим в него можно дополнительно подавать водяной пар и отходы: в этом случае газоанализатор будет показывать состав получаемого синтез-газа. В режиме отключения сначала прекращается подача отходов, затем последовательно подача метана, кислорода и водяного пара. Для отработки нового метода газификации и всех систем ДКО, включая систему безопасности, первые серии экспериментов проводились без разбавления метано-кислородной смеси низкотемпературным водяным паром при частоте детонационных импульсов $f = 1$ Гц. Продукты детонации метано-кислородной смеси сами содержат значительное количество водяного пара: равновесная концентрация H_2O в продуктах детонации стехиометрической метано-кислородной смеси составляет 65 об.%.

При рабочей частоте $f = 1$ Гц время заполнения объема ИДП горючей смесью составляет 0.4 с, а массовый расход горючей смеси (и продуктов детонации) приблизительно равен 10 г/с. В процессе заполнения контролируются давление подачи кислорода и метана, а также их массовый расход. По соотношению массовых расходов определяется средний коэффициент избытка горючего Φ в смеси. Погрешность определения Φ оценивается в 5%. По завершении заполнения происходит зажигание смеси с последующим ПГД, формированием установившейся ДВ и ее раздвоением в Y-секции ИДП.

Процесс распространения ДВ по ИДП контролируется с помощью восьми ИЗ, установленных вдоль трубы (см. рисунок 19): два зонда (1 и 2) в конце секции ускорения пламени и по 3 зонда в каждом рукаве ИДП (3, 5, 7 и 4, 6, 8 соответственно). Из рисунка 20 видно, что ДВ в обоих рукавах ИДП распространяются синхронно. Зная расстояние между зондами и интервал времени между приходом фронта ДВ на соседние зонды, можно определить скорость детонации. На рисунках 19 и 20 показано изменение скорости детонации по длине ИДП.

Разброс скорости, показанный вертикальными отрезками, относится к цикловой неидентичности детонационных импульсов. Горизонтальная штриховая линия соответствует термодинамической скорости детонации ЧЖ при $\Phi=1.00$. Превышение этой скорости на начальном участке ИДП связано с пересжатым режимом при ПГД. Снижение этой скорости на конце ИДП связано с неполным заполнением трубы и с разбавлением взрывчатой смеси продувочным водяным паром. На участке от 500 до 1100 мм скорость детонации приблизительно постоянна.

3.3 Эксперименты без подачи отходов

Цель экспериментов без подачи отходов – определить химический состав продуктов детонации метано-кислородных смесей с разным значением Φ : $0.90 \leq \Phi \leq 1.80$. По сути, в экспериментах с $\Phi > 1.00$ в ИДП должна происходить автотермическая высокотемпературная пароуглекислотная конверсия метана, причем водяной пар и диоксид углерода – это продукты окисления части метана. В этом случае проточный РГ играет роль «холодильника», замораживающего состав продуктов детонации при их

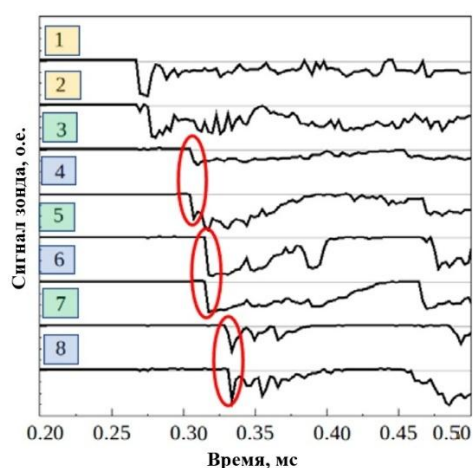


Рисунок 19 — Пример записей ИЗ в одном рабочем цикле [102]

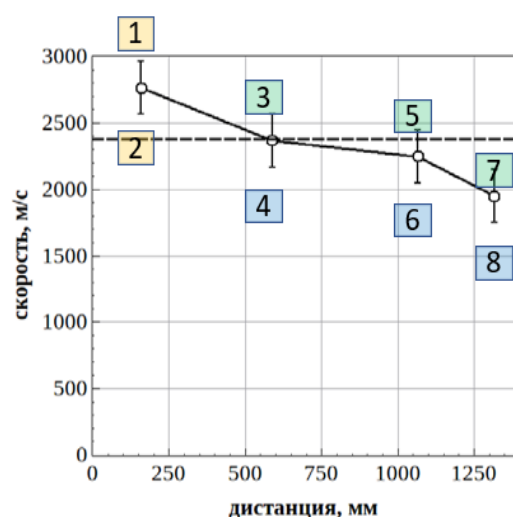


Рисунок 20 — Средняя скорость детонации на измерительных базах в нескольких рабочих циклах [102]

быстром расширении из трубы в объем. Эта идея стала основой патента [112].

На рисунке 21 представлен пример первичных записей изменения состава сухих охлажденных продуктов детонации при ступенчатом изменении коэффициента избытка горючего Φ от значения 0.91 до 1.40 в одном эксперименте. В данном эксперименте ДКО был предварительно выведен на установившийся тепловой режим. Видно, что при изменении Φ изменяются и концентрации H_2 , CO , CO_2 и O_2 (концентрация CH_4 равна нулю).

На рисунке 22 показаны измеренные зависимости установившихся значений концентраций этих веществ от Φ . Видно, что при $\Phi < 1.00$ в охлажденных продуктах детонации помимо H_2O (не регистрируется газоанализатором) и CO_2 (регистрируется) имеется значительное количество O_2 (до 15 об.%). Однако при $\Phi > 1.00$ концентрация O_2 уменьшается до нуля. При этом концентрация H_2 монотонно возрастает, концентрация CO выходит на постоянный уровень ≈ 40 об.%, а концентрация CO_2 снижается. При $\Phi = 1.80$ охлажденные продукты детонации в основном содержат H_2 (≈ 50 об.%), CO (≈ 40 об.%) и CO_2 (≈ 10 об.%). Соотношения H_2/CO и CO/CO_2 в получаемом синтез-газе приблизительно равны 1.25 и 4.00.

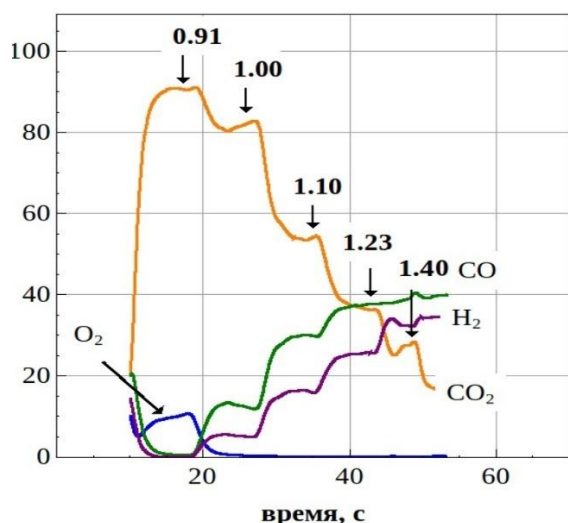


Рисунок 21 – Изменение состава сухих охлажденных продуктов детонации смеси CH_4/O_2 при ступенчатом изменении Φ ($f = 1$ Гц, $P \approx 1$ атм) [102]

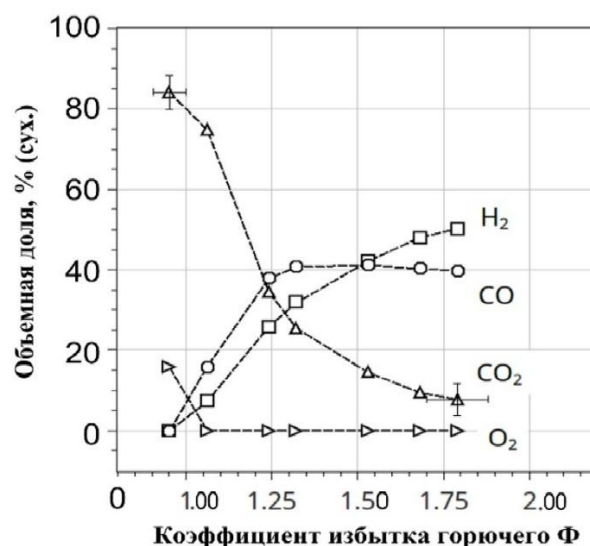


Рисунок 22 – Измеренный состав сухих охлажденных продуктов детонации смеси CH_4/O_2 при различных Φ ($f = 1$ Гц, $P \approx 1$ атм) [102]

Для сравнения измеренных концентраций H_2 , CO , CO_2 и O_2 с «замороженным» составом продуктов детонации метано-кислородных смесей, быстро расширенных в проточном РГ до $P = 1$ атм были проведены термодинамические расчеты ($P - T$ задача) при различных температурах «заморозки» состава: от 1400 до 2600 К. При этом температура заморозки состава продуктов детонации при их быстром расширении в проточный РГ заранее неизвестна. Выяснилось, что расчетный и измеренный составы сухих продуктов детонации хорошо согласуются между собой при температуре заморозки, равной 2200 К. Сравнение измеренных и расчетных составов при температуре 2200 К и давлении $P = 1$ атм показано на рисунке 23, а на рисунке 24 показан расчетный состав продуктов детонации с учетом водяного пара. Расчетные концентрации H_2O и CO_2 при $\Phi = 1.00$ равны 65 об.% и 30 об.%, а при $\Phi \rightarrow 3.00$ они уменьшаются до ≈ 10 об.% и ≈ 1 об.% соответственно.

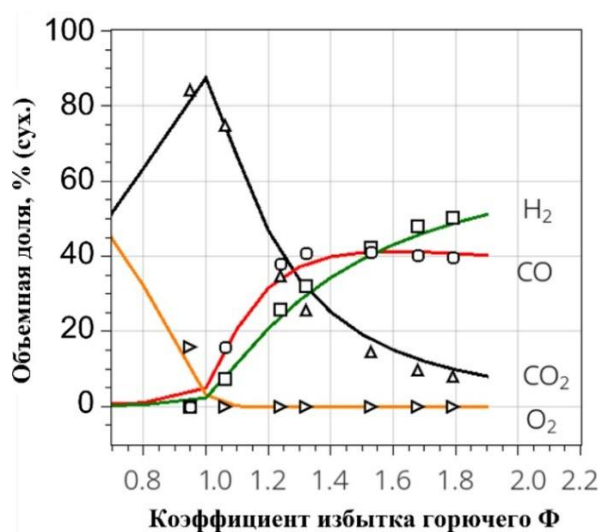


Рисунок 23 – Зависимости измеренных (символы) и расчетных (кривые) концентраций сухих охлажденных продуктов детонации смеси CH_4/O_2 от коэффициента избытка горючего. Расчет проведен для температуры «заморозки» состава 2200 К [103]

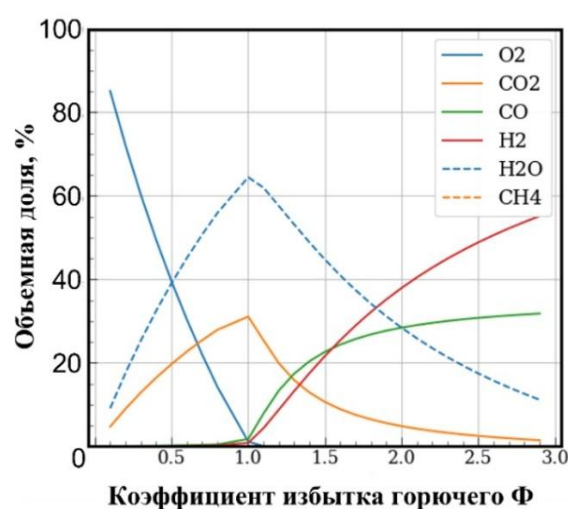


Рисунок 24 – Расчетные составы продуктов детонации смесей CH_4/O_2 с различными значениями Φ при температуре «заморозки» состава 2200 К ($f = 1$ Гц, $P = 1$ атм) [103]

3.4 Газификация жидких и твердых отходов

Ниже представлены результаты экспериментов, проведенных отдельно с жидкими и твердыми органическими отходами – отработанным машинным маслом и древесными (березовыми) опилками соответственно – при работе ИДП с частотой $f = 1$ Гц на метано-кислородной смеси с $\Phi = 1.15$. Такое значение Φ выбрано исходя из того, что в продуктах детонации полностью отсутствует свободный кислород (см. рисунок 23).

3.4.1 Жидкие отходы

Жидкие отходы непрерывно подавались в проточный РГ с помощью форсунок, установленных в конце каждого рукава Y-секции ИДП. Средний диаметр капель жидкости в свободной струе, измеренный следовым методом [113], составил около 100 мкм. Массовый расход жидкости изменялся от $G = 0$ до 3 г/с. Продолжительность эксперимента составляла 10–15 мин. Максимальное избыточное давление в проточном РГ было 2.5 атм.

Порция твердых отходов массой от 2 до 3 кг загружалась в предварительно прогретый проточный РГ через нижний (технологический) фланец. Начальная влажность опилок 25–30 мас.%. Размеры частиц: 1–9 мм. Продолжительность эксперимента составляла 15–20 мин. Температура газов в проточном РГ, измеряемая термопарой, установленной в выхлопной магистрали за устройством-сепаратором, в рассматриваемых экспериментах достигала 900 К.

В таблице 6 приведен элементный состав жидких отходов – отработанного машинного масла, используемого в работе.

Таблица 6 – Элементный состав отработанного машинного масла [114]

Отходы	C	H	N	$\sum$ эл., %
Отработанное машинное масло	86.34	13.44	следы	99.78

Примечание: Анализатор CHNS/O PE 2400 Series II (Perkin Elmer, США); точность определения CHN <0.30% абс.

На рисунке 25 показаны зависимости измеренных установившихся значений концентраций H_2 , CO , CO_2 и CH_4 в получаемом ГГ от массового расхода жидких отходов G (концентрация O_2 равна 0). Состав ГГ при $G = 0$ соответствует составу сухих охлажденных продуктов детонации метано-кислородной смеси с $\Phi = 1.15$ (см. рисунок 23). Несмотря на относительно низкую осредненную по времени среднемассовую температуру газификации (≈ 1200 K), при $G > 0$ концентрации H_2 , CO , CO_2 и CH_4 в получаемом ГГ отличаются от их значений при $G = 0$. Видно, что концентрации H_2 , CO и CH_4 выросли от 15 об.%, 25 об.% и 0 об.% при $G = 0$ до 35 об.%, 40 об.% и 10 об.% соответственно при $G > 0$, тогда как концентрация CO_2 уменьшилась от 60 об.% до 30 об.%. Таким образом, соотношения H_2/CO и CO/CO_2 в получаемом ГГ приблизительно равны 0.9 и 1.3. Суммарная объемная доля горючих газов (H_2 , CO , и CH_4) в получаемом ГГ повысилась от 40 об.% при $G = 0$ до 85 об.% при $G > 0$. Эти изменения вызваны протеканием реакций газификации.

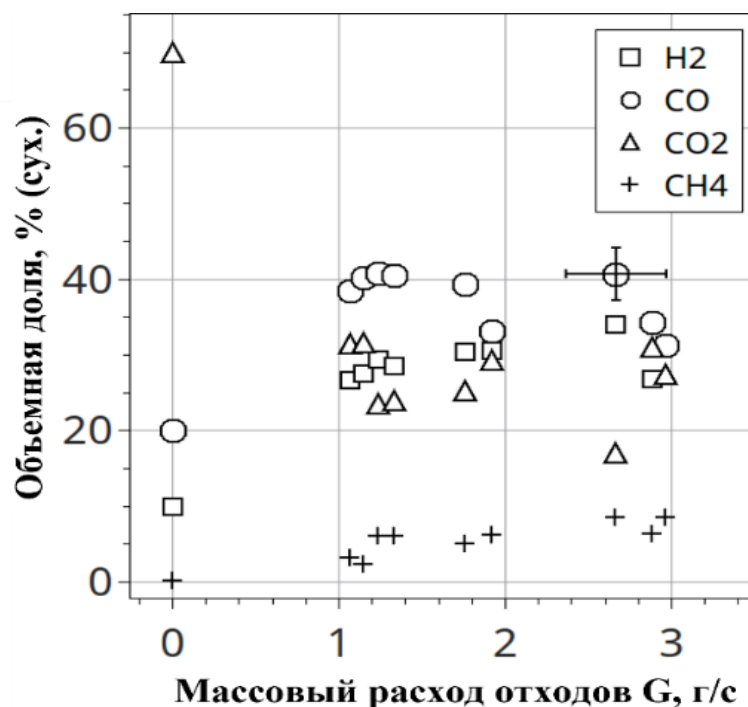


Рисунок 25 – Измеренная зависимость состава сухих охлажденных продуктов газификации жидких отходов от их массового расхода ($f = 1$ Гц, $P \approx 1$ атм)
[102]

3.4.2 Твердые отходы

В отличие от экспериментов с жидкими отходами, в которых жидкость подавалась в РГ непрерывно, эксперименты с твердыми отходами проводились по другой схеме: в РГ загружалась большая порция отходов, которые газифицировались в течение длительного периода времени. При этом и температура газов в проточном РГ, и состав получаемого ГГ, начиная с определенного момента времени, выходили на установившиеся уровни. Через некоторый период работы ДКО состав получаемого ГГ начинал снова изменяться, что свидетельствовало о завершении ПГ вследствие убыли сырья. В качестве примера на рисунке 26 представлены первичные записи изменения состава сухого охлажденного ГГ в процессе эксперимента. Момент времени «0» соответствует началу отбора получаемого ГГ в газоанализатор.

В таблице 7 приведен элементный состав твердых отходов – древесных опилок, используемых в работе.

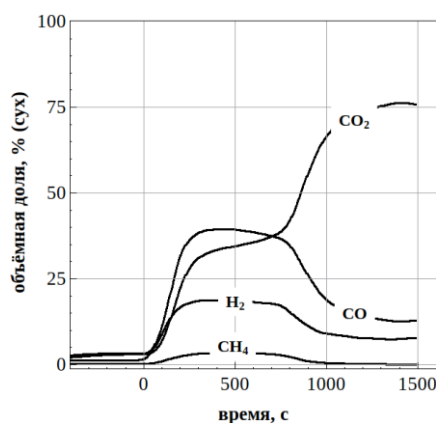


Рисунок 26 – Первичные записи изменения состава сухого охлажденного ГГ в процессе эксперимента с твердыми отходами (опилками): $f = 1$ Гц, $P \approx 1$ атм [102]

Таблица 7 – Элементный состав древесных опилок [104]

С %	Н %	Н %	зола, %	О %
48.78	5.85	0.11	0.54	44.72

Видно, что концентрации H_2 , CO , CO_2 и CH_4 выросли до установившихся значений в 20 об.%, 40 об.%, 35 об.% и 5 об.% соответственно. Соотношения H_2/CO и CO/CO_2 в получаемом ГГ приблизительно равны 0.50 и 1.15. Суммарная объемная доля горючих газов в получаемом ГГ (H_2 , CO и CH_4) повысилась до 65 об.%. Эти изменения вызваны протеканием реакций газификации. Состав получаемого ГГ хорошо воспроизводился от эксперимента к эксперименту.

3.5 Влияние объема реактора

БЭУ была спроектирована для работы в импульсно-частотном режиме генерации струй ВГА, получаемых с помощью детонационного горения метано- или пропано-кислородной смеси с рабочей частотой 5 Гц в соответствии с газодинамическими и термодинамическими расчетами, представленными в Главе 2. Однако такой режим работы БЭУ не соответствовал существующим ограничениям экспериментальной площадки лаборатории детонации ФИЦ ХФ РАН. В частности, имеющийся в наличии испаритель жидкого кислорода и накопительные емкости не могли обеспечить необходимой производительности работы БЭУ, достижимой при цикловом детонационном горении смеси с рабочей частотой 5 Гц. Кроме того, повысить производительность БЭУ до желаемого значения (100 кг отходов / час) не позволяла необходимость утилизации получаемого ГГ. Первые эксперименты показали, что при производительности менее 30% от желаемой получалось большое количество горючего газа, который при сгорании на диффузионной горелке образовывал пламенный конус высотой более 1 м. Работа экспериментальной установки на сниженной рабочей частоте (1 Гц) предполагает малое время пребывания газифицируемого сырья при температурах в среде ВГА выше 2200 К. Среднемассовая температура сырья при таком процессе оказывается меньше 1200 К вследствие разбавления ВГА охлажденными газами предыдущих циклов. Поэтому было решено провести экспериментальные исследования по возможности улучшения выхода и

состава ГГ при пониженной рабочей частоте установки. Для этого предложено уменьшить объем РГ, что должно было привести к повышению среднемассовой температуры в РГ.

3.5.1 Установка с уменьшенным реактором

На рисунке 27 представлена схема ДКО с измененным РГ. В отличие от БЭУ, в которой ДКО состоит из ИДП в виде круглой трубы с Y-секцией и сферического проточного РГ, здесь реактор цилиндрический, а ИДП с Y-секцией остается той же. ИДП с частотой $f \geq 1$ Гц генерирует и подает в проточный РГ встречные УВ и сверхзвуковые струи ВГА – ультраперегретого водяного пара и диоксида углерода [13, 109].

Встречные УВ и сверхзвуковые струи ВГА образуют в проточном РГ мощные вихревые зоны, в которых циркулируют и газифицируются частицы измельченных отходов. Получаемый ГГ непрерывно вытекает из РГ через выпускную трубу. Чтобы исключить подсос атмосферного воздуха, в проточном РГ поддерживается небольшое избыточное давление (обычно 0.1–0.3 атм). Поскольку в новой версии установки рубашка охлаждения РГ отсутствует, стенка РГ разогревается до красного свечения (см. вставку на рисунке 27). Уменьшение объема РГ и отмена водяного охлаждения повысили средний уровень температуры ВГА в РГ и, следовательно, эффективность процесса и качество получаемого газа [103].

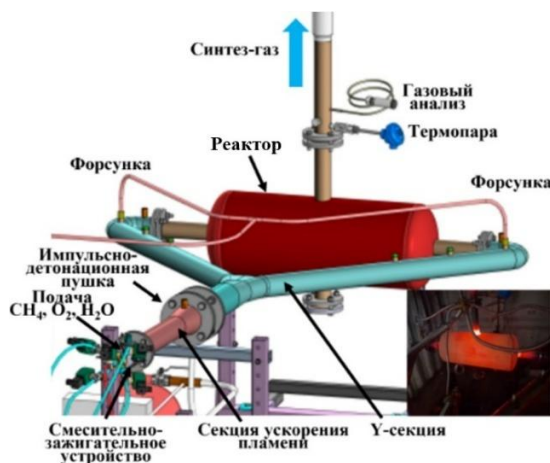


Рисунок 27 – Схема ДКО с ИДП и цилиндрическим 40-литровым РГ [103]

3.5.2 Схема и условия экспериментов

Работа новой установки включает два режима: пусковой и установившийся. В пусковом режиме в ДКО не подаются ни водяной пар, ни отходы, но отслеживаются изменения теплового состояния ИДП и проточного РГ, а также состава сухих охлажденных продуктов детонации. Пусковой режим переходит в установившийся режим, когда температура воды в рубашках охлаждения достигает заданного постоянного уровня (110–140 °С), а состав сухих охлажденных продуктов детонации перестает изменяться во времени. Выход установки на установившийся режим занимает около 5 мин. После того как ДКО выходит на рабочий режим в него можно дополнительно подавать водяной пар и отходы: в этом случае газоанализатор показывает состав получаемого ГГ.

Проведено две серии опытов: изучали газификацию отработанного машинного масла и древесных (березовых) опилок в среде ВГА при атмосферном давлении. В таблице 8 приведены морфологические и элементные составы отходов. Все опыты проводились при рабочей частоте ИДП $f = 1$ Гц без разбавления газокислородной смеси низкотемпературным водяным паром. Каждый эксперимент повторялся не менее трех раз для сбора данных о воспроизводимости результатов по среднему значению и разбросу этого значения от опыта к опыту.

Таблица 8 – Морфологический и элементный составы отходов [103]

Морфологический состав	Влажность	Летучие*	Связанный углерод	Зольность
Отработанное машинное масло, мас. %	5%	-	-	0.7%
Опилки, мас. %	10–30%	78.0%	21.5%	0.5%
Элементный состав	С	Н	Н	О
Отработанное машинное масло, мас. %	85.3	10.9	0.1	0.4
Опилки, мас. %	48.7	6.4	0.1	44.5

* Условия пиролиза: нагрев со скоростью 20 °С/мин до 600 °С, выдержка 30 мин, естественное охлаждение.

Ниже представлено сравнение результатов экспериментов при работе ИДП на смеси природного газа с кислородом с $\Phi = 1.10$ (100-литровый РГ) и 1.15 (40-литровый РГ). Такие значения Φ выбраны, чтобы в продуктах детонации свободный кислород отсутствовал.

Жидкие отходы непрерывно подавались в проточные РГ с помощью распылительных форсунок, расположенных на концах патрубков Y-секции ИДП. Как и ранее, средний диаметр капель жидкости в свободной струе, измеренный следовым методом [113–116], составил около 100 мкм. В периодических ДВ струи жидких отходов претерпевали тонкую аэродинамическую фрагментацию с образованием тумана микрокапель размером ≈ 10 мкм. Массовый расход жидкости варьировался от $G = 0$ до 14 г/с. Порции твердых отходов массой 2–3 кг загружались в проточные РГ через нижние фланцы. Начальная влажность опилок изменялась от 10 до 30 мас.%. Частицы опилок имели исходные размеры от 1 до 9 мм.

3.5.3 Газификация жидких отходов в 100- и 40-литровых реакторах

На рисунке 28 сравниваются изменения во времени температуры газа, измеренной термопарой в выходных трубах 100- и 40-литрового РГ. Момент времени «0» соответствует началу подачи жидких отходов в РГ с $G = 2$ г/с (РГ 100 л) и 4 г/с (РГ 40 л).

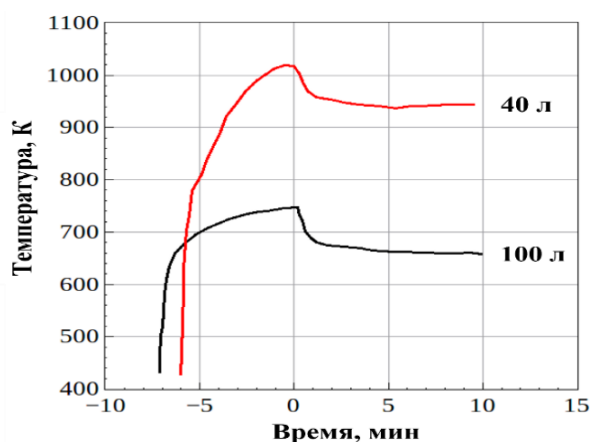


Рисунок 28 – Зависимости температуры газа, измеренной термопарой в выходных трубах 100- и 40-литрового РГ с ИДП, работающей с частотой $f = 1$ Гц [104]. Момент времени «0» соответствует началу подачи отработанного масла в РГ с $G = 2$ г/с (РГ 100 л) и 4 г/с (РГ 40 л), $P \approx 0.1$ МПа

После начала подачи отходов в выходных трубах обоих РГ наблюдается падение температуры на 80–90 К за счет фазового перехода и эндотермических реакций газификации (от 750 до 660 К в 100-литровом РГ и от 1020 до 940 К в 40-литровом РГ) с последующим периодом установления температуры, соответствующим установившейся газификации в РГ. Отметим, что температуру получаемого газа не следует путать с температурой газификации, поскольку реакции газификации протекают внутри РГ при высоких локальных мгновенных температурах УПП, генерируемых в ИДП. Как упоминалось выше, при $f = 1$ Гц максимальная локальная мгновенная температура ВГА внутри РГ в течение первой четверти цикла достигает 1500–2300 К. Темные и светлые символы на рисунке 29 показывают установившиеся значения объемных долей H_2 , CO , CO_2 и CH_4 в ГГ, измеренные в 100- и 40-литровом РГ соответственно в зависимости от массового расхода жидкости G (объемная доля O_2 равна нулю). Составы ГГ при $G = 0$ соответствуют составам сухих охлажденных продуктов детонации смеси природного газа с кислородом с $\Phi = 1.10$ и $\Phi = 1.15$. Объемные доли H_2 , CO , CO_2 и CH_4 в ГГ при $G > 0$ отличаются от их значений при $G = 0$ даже при малых

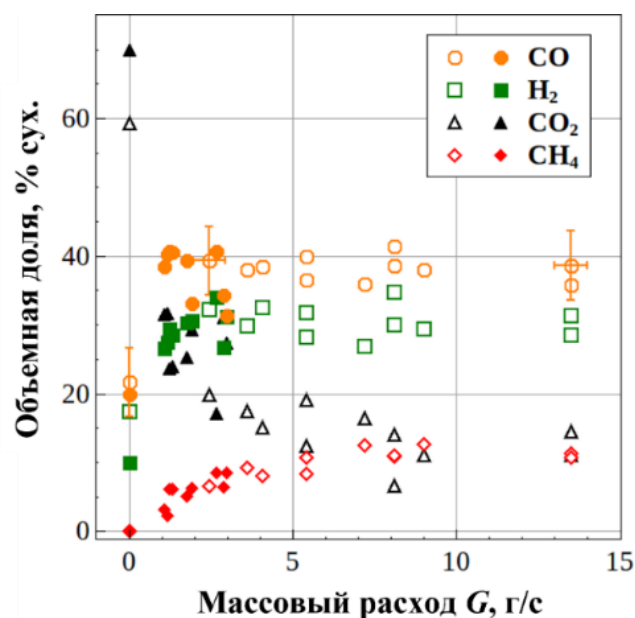


Рисунок 29 – Измеренные составы сухого охлажденного ГГ, полученного аллотермической газификацией отработанного машинного масла, в зависимости от массового расхода жидкости ($f = 1$ Гц, $P \approx 0.1$ МПа) в 100-литровом (темные символы) и 40-литровом (светлые символы) РГ [104]. Погрешности измерений показаны только для значений G , близких к предельным

значениях G , когда ГГ сильно разбавлен продуктами детонации. Это является следствием протекания реакций газификации.

В 100-литровом РГ установившиеся значения объемных долей H_2 , CO и CH_4 увеличились с 10, 20 и 0 об. %сух. при $G = 0$ до 30–35, 30–40 и 6–10 об. %сух. при $G = 3$ г/с соответственно, а объемная доля CO_2 уменьшилась с 70 до 20–30 об. %сух. При $G > 3$ г/с в выхлопной системе были обнаружены остатки масла. Это означает, что при $G > 3$ г/с условия эксперимента в 100-литровом РГ при частоте импульсов 1 Гц не обеспечивают полной газификации масла. В 40-литровом РГ установившиеся значения объемных долей H_2 , CO и CH_4 увеличились с 17, 22 и 0 об. %сух. при $G = 0$ до 30–35, 35–42 и 10–12 об. %сух. при $G = 13.5$ г/с соответственно, а объемная доля CO_2 уменьшилась с 60 до 7–10 об. %сух. Интересно, что при замене 100-литрового РГ на 40-литровый РГ остаточное масло в выхлопной системе было обнаружено только при $G > 13.5$ г/с, что указывает на улучшение условий газификации сырья в 40-литровом РГ, вызванное повышенной локальной мгновенной температурой и средней по времени среднemasсовой температурой УПП. В экспериментах по газификации жидких отходов не было обнаружено побочных продуктов конденсированной фазы, таких как смолы и полукоксы, а также твердых минеральных остатков.

Максимальный разброс измеренных значений установившихся объемных долей H_2 и CO от опыта к опыту составил ± 5 об. % для обоих РГ. Суммарная объемная доля горючих газов (H_2 , CO и CH_4) в ГГ увеличилась с 30 об. %сух. при $G = 0$ до 75–89 об. %сух. при $G = 3$ г/с для 100-литрового РГ и с 39 об. %сух. до 75–89 об. %сух. при $G = 13.5$ г/с для 40-литрового РГ. Установившиеся значения отношений H_2/CO и CO_2/CO в ГГ составили примерно 0.8 и 0.5 для 100-литрового РГ по сравнению с 0.9 и 0.2 для 40-литрового РГ. Эти цифры показывают, что в ДКО с 40-литровым РГ качество ГГ оказалось несколько выше, а загрязнение ГГ остаточным CO_2 несколько ниже, чем в ДКО со 100-

литровым РГ вследствие более высокой температуры газификации в 40-литровом РГ.

3.5.4 Газификация твердых отходов в 100- и 40-литровых реакторах

В отличие от опытов с жидкими отходами, опыты с твердыми отходами проводились по схеме порционной загрузки в холодный проточный РГ, и запускалась работа ДКО. Ударные волны и сверхзвуковые струи ВГА обеспечивали распыление и движение частиц, а также протекание гетерогенных и гомогенных реакций газификации по всему объему РГ. Через какое-то время состав ГГ временно устанавливался на определенном уровне, а затем, по истечении некоторого периода начинал опять изменяться, что свидетельствовало о завершении ПГ вследствие выработки сырья.

На рисунке 30 сравниваются изменения во времени температуры, измеренной термопарой в выходных трубах 100- и 40-литрового РГ. Видно, что температура ГГ, истекающего из РГ, постепенно возрастает до ≈ 700 К в 100-литровом РГ и до ≈ 900 К в 40-литровом РГ до тех пор, пока все сырье не газифицируется (см. стрелки на рисунке 30), а затем увеличивается до ≈ 750 К и ≈ 1000 К соответственно, когда запас сырья в РГ истощается.

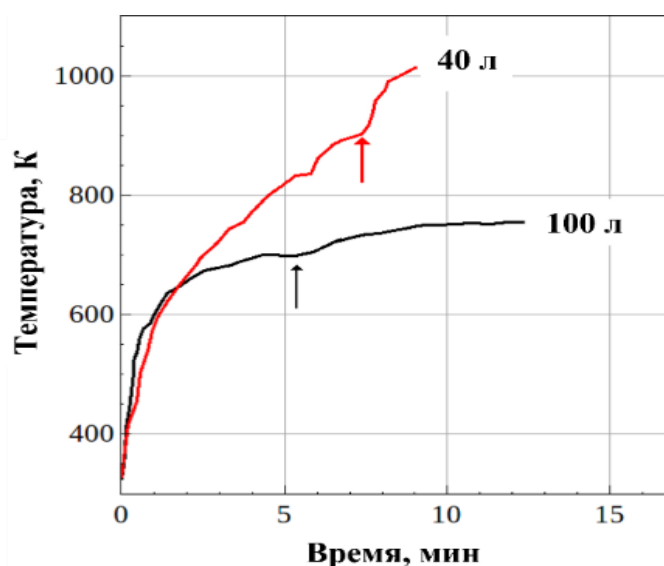


Рисунок 30 – Временная зависимость температуры ГГ, измеренной термопарой в выходной трубе 100- и 40-литрового РГ с ИДП, работающей с частотой $f = 1$ Гц [104]. Момент времени «0» соответствует началу опыта в холодном РГ, загруженном порцией древесных опилок массой 2 кг

Газификация отходов в рассматриваемых экспериментах протекает при локальных мгновенных температурах УПП, значительно превышающих температуру ГГ, измеряемую термопарой. В обоих РГ время газификации одинаковых порций сырья оказалось примерно равным: около 5–7 мин при загрузке порции в 2 кг. Положительный эффект более высокой температуры газификации в 40-литровом РГ компенсируется отрицательным эффектом меньшей суммарной теплоемкости газа, определяющей протекание эндотермических реакций газификации на поверхности частиц, распределенных по всему объему РГ.

На рисунке 31 показана измеренная динамика изменения состава сухого охлажденного ГГ во времени, соответствующая опыту на установке с 40-литровым РГ. Между показаниями термопары и газоанализатора имеется определенная временная задержка, вызванная разными временами отклика. Состав получаемого ГГ устанавливается через ≈ 5 мин после начала опыта и сохраняется в течение ≈ 3 мин, после чего ПГ завершается из-за отсутствия сырья.

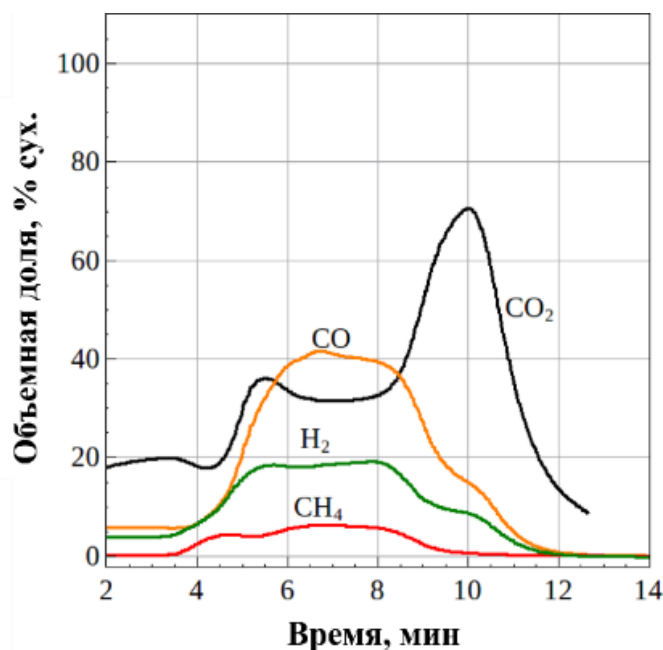


Рисунок 31 – Измеренная временная зависимость состава сухого охлажденного ГГ, полученного аллотермической газификацией 2- килограммовой порции древесных опилок в 40-литровом РГ при $f = 1$ Гц и $P \approx 0.1$ МПа [103]

На рисунке 32 показаны установившиеся значения объемных долей H_2 , CO , CO_2 и CH_4 в ГГ, полученные в 100- и 40-литровом РГ при работе ИДП с частотой $f = 1$ Гц на смеси природного газа с кислородом с $\Phi = 1.10$ и 1.15 соответственно.

В обоих РГ объемные доли H_2 , CO , CO_2 и CH_4 достигли установившихся значений 17–19, 39–41, 31–34 и 3–6 об.%сух. соответственно. Приблизительно такой же состав ГГ получался и воспроизводился от опыта к опыту не только при одинаковых, но и при различных загрузках отходов (2 или 3 кг сырья). При этом установившиеся составы ГГ были сходными для опилок с разным преобладающим размером частиц от 1 до 9 мм и влажностью от 10 до 30 мас.%. УВ и сверхзвуковые струи ВГА способствовали быстрому распылению слежавшихся порций влажных опилок, вторичному дроблению частиц, вовлечению исходной влаги в ПГ за счет интенсивных вихревых течений в РГ, а также короткому времени пребывания газа.

Максимальный разброс измеренных установившихся значений объемных долей H_2 и CO от опыта к опыту составил ± 5 об.%сух. Установившиеся значения отношений H_2/CO и CO_2/CO в полученном ГГ составили примерно 0.5 и 0.8. Суммарная объемная доля горючих газов в ГГ (H_2 , CO и CH_4) увеличилась с 30 до 65 об.%сух. в 100-литровом РГ и с 40 до 65 об.%сух. в 40-литровом РГ.

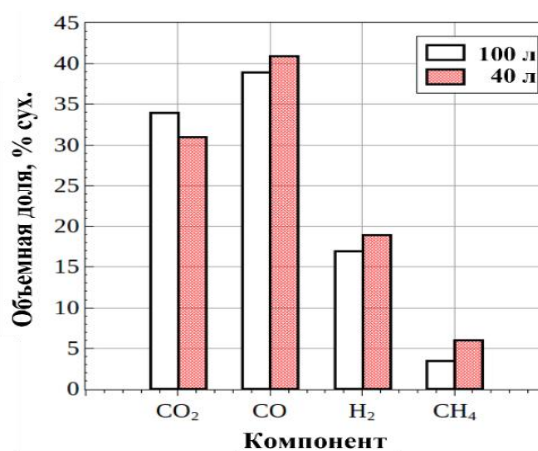


Рисунок 32 – Измеренные установившиеся составы сухого охлажденного ГГ, полученного аллотермической газификацией древесных опилок в 100- и 40-литровом РГ при $f = 1$ Гц и $P \approx 0.1$ МПа [103]

3.6 Влияние параметров ИДП и времени пребывания сырья в реакторе

Исследования проведены на ДКО с проточным РГ объемом 40 л, но вместо ИДП объемом 15 л использовались две пары ИДП суммарным объемом в приблизительно в 6.0 и в 4.5 раз меньше: 2.4 и 3.2 л. Основная цель исследований состояла в поиске таких конструктивных и режимных параметров установки, при которых продукты газификации содержали бы минимальное количество CO_2 при работе установки с частотой 1 Гц. Основные задачи исследований: (1) определить минимальное отношение между расходами ВГА и жидкого органического сырья, при котором достигается полная (100%) конверсия отходов в ГГ, а также (2) определить влияние места подачи жидкого органического сырья и (3) времени пребывания сырья в РГ на состав получаемого ГГ.

3.6.1 Установка с двумя ИДП

На рисунке 33 показана схема нового ДКО, который состоит из двух соосных одинаковых ИДП (ИДП-1 и ИДП-2), присоединенных с разных сторон к проточному РГ. Жидкие отходы подаются из единого ресивера в обе ИДП в виде тонких струй под давлением вытесняющего газа (азота). Место подачи жидких отходов в ИДП может изменяться: либо в конце трубы перед входом в РГ, либо в центральной части трубы.

Как и ранее, каждая ИДП представляет собой трубу с одним открытым и другим закрытым концом. Открытый конец трубы сообщается с РГ. Закрытый конец трубы оборудован патрубками для подачи горючего и кислорода из соответствующих коллекторов с регулирующей арматурой. В рассматриваемых

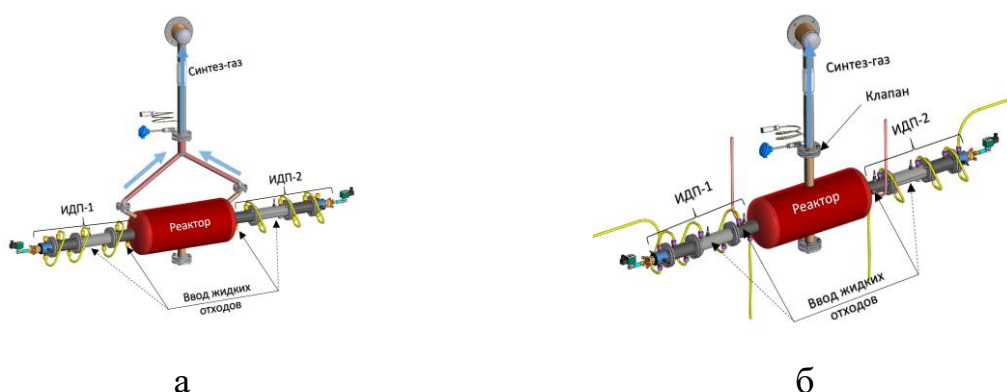


Рисунок 33 – ДКО с двумя ИДП [114]: а – бесклапанная схема; б – клапанная схема

опытах реагирующая смесь не разбавлялась водяным паром, поэтому рабочий цикл ИДП начинался с частичного заполнения трубы небольшой пробкой горючего длиной L с последующей одновременной подачей компонентов реакционной смеси: горючего и кислорода. После воспламенения горючей смеси свечой зажигания, ускорения пламени и ПГД полученная ДВ распространялась по горючей смеси со скоростью выше ≈ 2000 м/с, превращая ее в продукты детонации (ВГА), состоящие в основном из H_2O и CO_2 с высокими значениями температуры и давления. При переходе в пробку горючего газа ДВ преобразовывалась в мощную, но затухающую УВ, которая сжимала и разогревала горючий газ до высоких значений температуры и давления. После выхода УВ в РГ ударно-сжатая пробка горючего газа и продукты детонации расширялись в РГ в виде высокоскоростной (в среднем, со скоростью выше 1000 м/с) струи. При снижении давления в ИДП до атмосферного через патрубки на закрытом конце ИДП подавалась новая пробка горючего газа с последующей подачей обоих компонентов смеси: горючего и кислорода. После полного заполнения ИДП срабатывала свеча зажигания, и начинался следующий рабочий цикл.

В процессе заполнения реакционная смесь ни при каких обстоятельствах не должна контактировать с ВГА, что гарантируется применением пробки холодного горючего газа. В противном случае реакционная смесь может воспламениться от ВГА, что приведет к нарушению рабочего цикла. Подразумевается также, что через открытый конец ИДП может выходить только ВГА, т. е. реакционная смесь не может выйти через него без воздействия ДВ или УВУ. Средние параметры выходящей струи ВГА (температура, состав, скорость и др.) определяются составом смеси и длиной пробки L .

Эксперименты, описанные в [114], проводились с использованием четырех схем ДКО (см. рисунок 34):

Схема 1: Бесклапанная, 2 ИДП диаметром 50 мм и длиной 0.63 м (суммарный объем 2.4 л). Два варианта подачи: 1а и 1б.

Схема 2: Клапанная, 2 ИДП диаметром 50 мм и длиной 0.63 м (суммарный объем 2.4 л). Два варианта подачи: 2а и 2б.

Схема 3: Бесклапанная, 2 ИДП диаметром 50 мм и длиной 0.82 м (суммарный объем 3.2 л). Вариант 3.

Схема 4: Клапанная, 2 ИДП диаметром 50 мм и длиной 0.82 м (суммарный объем 3.2 л). Вариант 4.

Схема 1а:

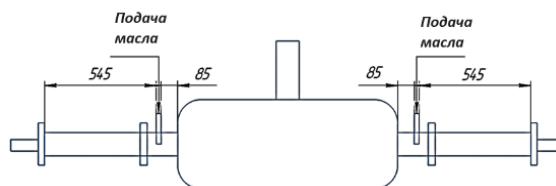


Схема 1б:

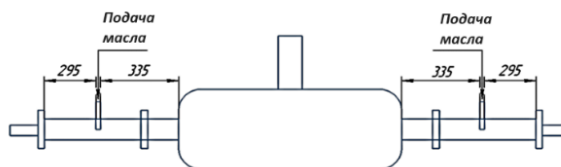


Схема 2а:

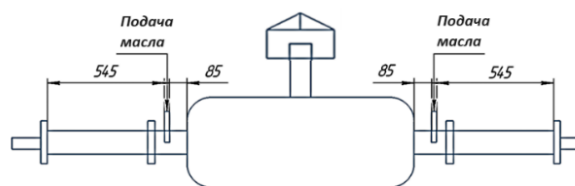


Схема 2б:

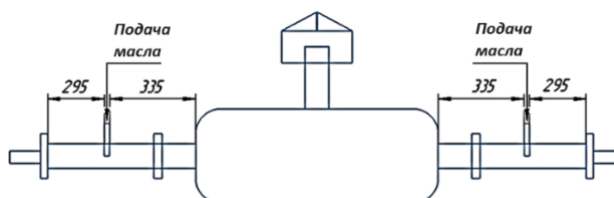


Схема 3:

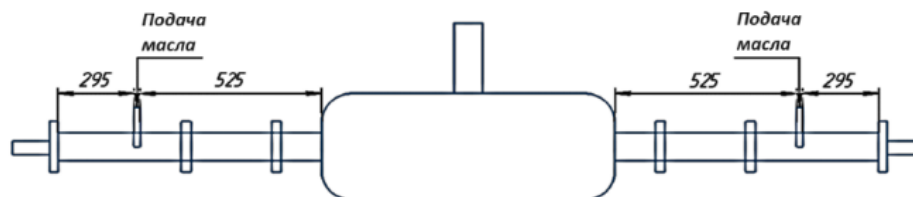


Схема 4:

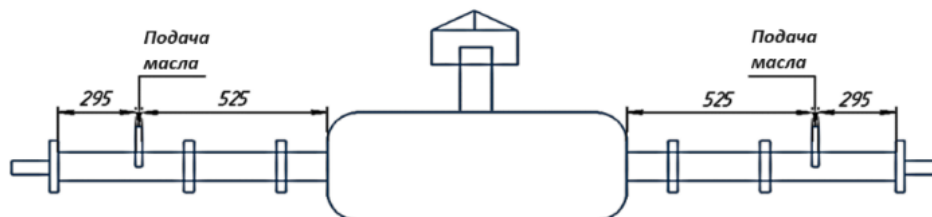


Рисунок 34 – Экспериментальные схемы с применением различных ИДП и мест подачи отработанного машинного масла [114]

В бесклапанных схемах 1 и 3 сырье подается в ДКО непрерывно, а продукты газификации отбираются из торцевых зон РГ через стальные трубки диаметром 8 мм. В клапанных схемах 2 и 4 сырье подается в ДКО порционно, а продукты газификации отбираются из центральной выходной трубы РГ, оборудованной периодически открываемым пневматическим клапаном. Клапан используется для увеличения времени пребывания сырья в РГ: он открывается после трех последовательных детонационных импульсов и закрывается перед следующим детонационным импульсом. Когда клапан открывается, подача сырья в ДКО прерывается. В схемах 1 и 2 сырье подается либо в конце (см. рисунок 34: 1а и 2а), либо в центральной части ИДП (см. рисунок 34: 1б и 2б). В схемах 3 и 4 сырье подается только в центральной части ИДП.

В экспериментах измерялись расходы компонентов сырья и горючей смеси через ИДП, температура и состав продуктов газификации, а также давление в РГ и температура его стенки. В качестве горючего для ИДП использовался природный газ (содержание метана 96%). Его расход варьировался от 0 до 0.6 г/с и определялся по падению давления в контрольном объеме за период измерения. В качестве окислителя для ИДП использовался кислород, подача которого изменялась от 0 до 3 г/с и определялась аналогично природному газу. Относительная ошибка составляла 15%. Ошибка измерения расхода сырья не превышала 10%. Состав продуктов детонации и продуктов газификации определялся с помощью газоанализаторов VARIO plus «Syngas» (ошибка $\pm 2.5\%$) и Кристалл 2000М Термотек (ошибка $\pm 0.0001\%$). Температура продуктов газификации и температура стенки РГ измерялась с помощью термопар Овен ДТПН286М +1200С (ошибка $\pm 5^\circ\text{C}$), а давление в РГ с помощью датчика Курант-ДИ 60 атм с собственной частотой колебаний 10 кГц (ошибка $\pm 0.5\%$).

Обе ИДП во всех экспериментах работали с частотой 1 Гц. Основной варьируемый параметр – суммарный расход сырья (отработанного машинного

масла) изменялся от 0 до 3.2 г/с. Состав горючей смеси, образуемой в ИДП, был близким к стехиометрическому. Суммарное измеренное объемное содержание CO_2 в сухих продуктах детонации такой смеси достигало 95%, а оставшиеся 5% в основном приходились на CO и H_2 .

На рисунке 35 показаны типичные записи избыточного давления и температуры стенки РГ в экспериментах на ДКО бесклапанной (см. рисунок 35а) и клапанной (см. рисунок 35б) схем. Видно, что в ДКО обеих схем давление пульсирует, однако в ДКО бесклапанной схемы среднее давление остается постоянным и близким к атмосферному, а в ДКО клапанной схемы оно сначала постепенно возрастает в течение трех детонационных импульсов, а затем спадает до атмосферного значения. Температура стенки РГ в обоих примерах поддерживается постоянной на уровне 600–700 °С.

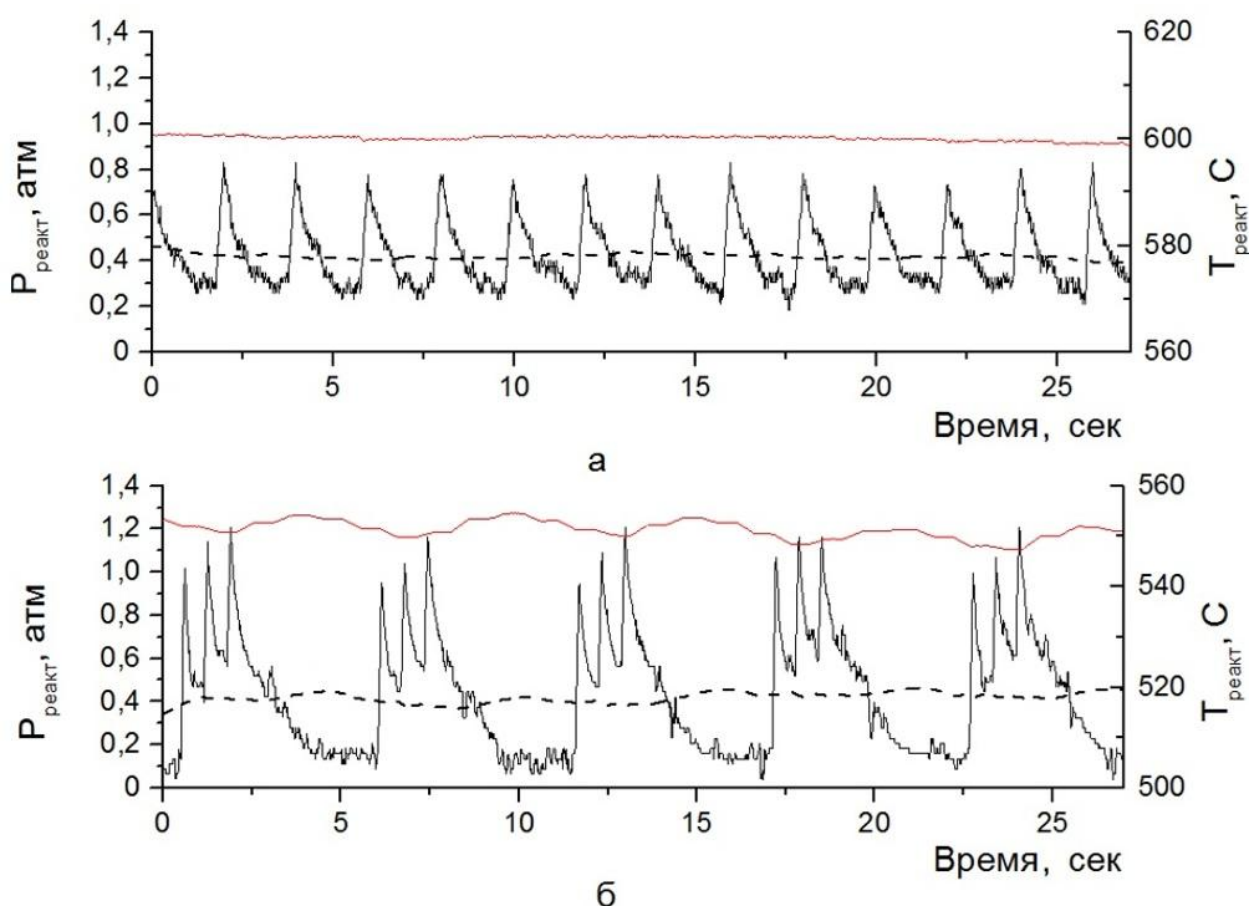


Рисунок 35 – Типичные записи температуры стенки РГ (сплошные красные кривые) и избыточного давления (сплошные черные кривые) в экспериментах на ДКО [114]: а – бесклапанной; б – клапанной схем. Черные штриховые кривые соответствуют среднему избыточному давлению в РГ

На рисунке 36 показаны типичные записи газоанализатора VARIO в экспериментах на ДКО при выходе на установившийся рабочий режим с последующим отключением ИДП. Моменты выхода на режим и отключения ИДП показаны стрелками. В обоих случаях продолжительность работы ДКО превышала 15 мин. Видно, что содержание свободного кислорода в продуктах газификации в установившемся рабочем режиме равно нулю, а содержание CO_2 стремится к 6–8 об.%. Содержание горючих газов достигает 92–94 об.%, причем содержание H_2 и CO достигает 28 об.% и 38 об.% в ДКО бесклапанной схемы (см. рисунок 36а) и 32 об.% и 40 об.% в ДКО клапанной схемы (см. рисунок 36б) соответственно. Поскольку газоанализатор VARIO не обладает селективностью по горючим углеводородам, отличным от CH_4 , эти соединения представлены в виде C_xH_y . Применение газового хроматографа Кристалл 2000М позволяет определить состав C_xH_y : в основном состоят из C_2H_4 (до 51%), C_2H_6 (до 36%) и C_3H_8 (до 13%). Другие соединения не обнаружены, т.е. смолы отсутствуют полностью.

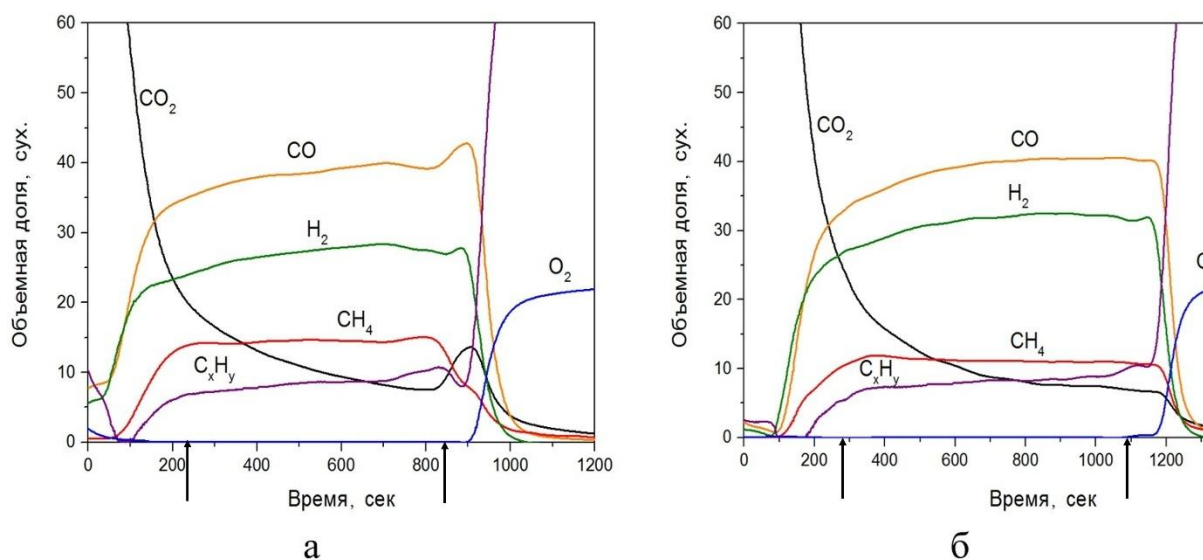


Рисунок 36 – Типичные записи газоанализатора в экспериментах на ДКО при выходе на установившийся рабочий режим с последующим отключением ИДП [114]: а – бесклапанной; б – клапанной схем

3.6.2 Влияние точки подачи сырья

В таблице 9 и на рисунке 37 представлены результаты экспериментов: расход отходов G_w , расход горючего (природного газа) G_f , отношение $\theta = G_f/G_w$, характеризующее экономичность ПГ в виде количества горючего, необходимого для газификации единицы массы сырья, температура стенки РГ T , а также состав сухих продуктов газификации CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , O_2 и C_xH_y в об. %сух.

Таблица 9 – Результаты экспериментов по газификации отработанного машинного масла в ДКО, выполненных по бесклапанной (1а, 1б) и клапанной (2а, 2б) схемам, при подаче отходов вблизи (85 мм) и на удалении (355 мм) от входа ИДП в РГ [114]

№ схемы	Положение подачи, мм	Расход отходов, G_w , г/с	Расход топлива, G_f , г/с	θ	T , °C	CO_2	CO	H_2	CH_4	O_2	C_xH_y
1а	85	2.70	0.53	0.20	580	13.4	36.0	26.2	12.7	0	11.4
1б	355	3.24	0.55	0.17	600	9.0	39.5	27.9	14.5	0.35	8.7
2а	85	1.90	0.32	0.17	550	12.3	38.0	27.4	11.6	0.10	10.7
2б	355	1.35	0.36	0.26	570	10.0	43.0	30.6	10.2	0	6.2

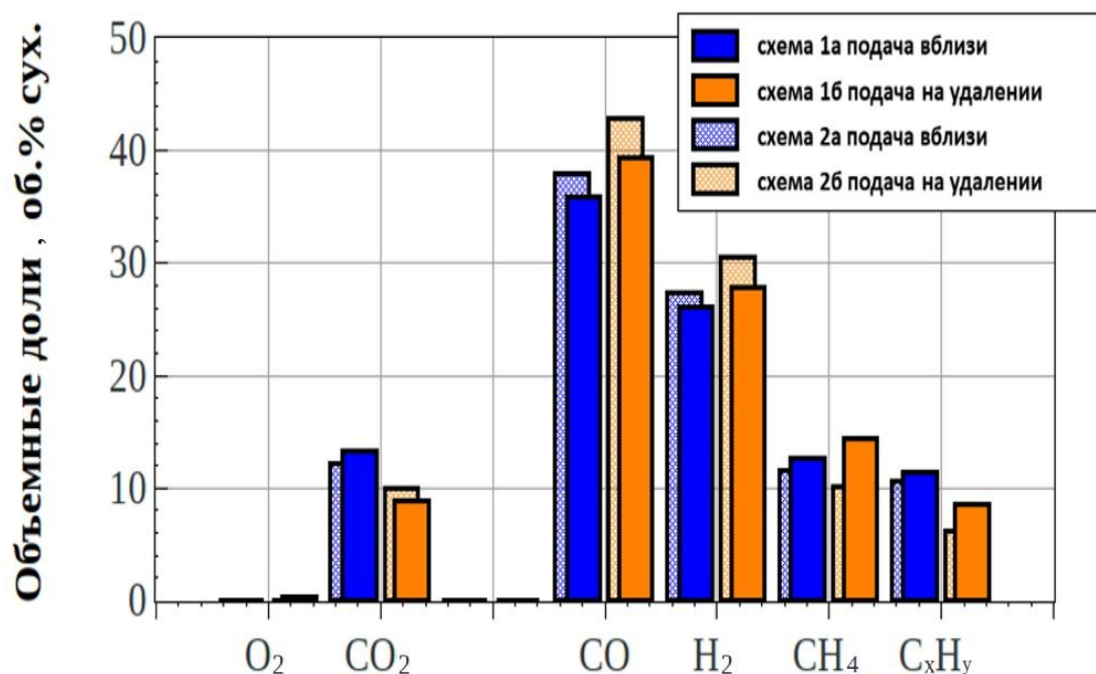


Рисунок 37 – Состав сухих продуктов газификации отработанного машинного масла в ДКО, выполненных по бесклапанной (схема 1, сплошная заливка) и клапанной (схема 2, неполная заливка) схемам, при подаче отходов вблизи (85 мм) и на удалении (355 мм) от входа ИДП в РГ [114]

Для определения влияния точки подачи сырья на ПГ использовались ДКО, выполненные по бесклапанной схеме 1 и клапанной схеме 2. Место подачи сырья располагалось на расстоянии либо 85 мм, либо 335 мм от входа ИДП в РГ. Если отсчитывать расстояния от закрытого конца ИДП, то точки подачи сырья находились на расстояниях 545 и 295 мм соответственно.

На основании данных таблицы 9 и рисунка 37 можно сделать следующие выводы:

1. Повышение времени пребывания отходов в РГ за счет применения клапана, как и ожидалось, приводит к увеличению выхода целевых продуктов газификации (H_2 и CO) и уменьшению выхода CO_2 , CH_4 и C_xH_y . В клапанной схеме выходы H_2 и CO достигают 31 и 43 об.-%сух. соответственно, а выходы CO_2 , CH_4 и C_xH_y уменьшаются до 10, 10 и 6 об.-%сух. соответственно, т.е. максимальный выход горючих газов достигает 90 об.-%сух.

2. Подача отходов на удалении от входа ИДП в РГ повышает выход целевых продуктов газификации (H_2 и CO) и снижает выход CO_2 . Что касается CH_4 и C_xH_y , то удаление точки подачи отходов от РГ оказывает разнонаправленное влияние на их выход: выход CH_4 увеличивается, а выход C_xH_y уменьшается. Полученные результаты, по-видимому, объясняются тем, что удаленная подача отходов в ИДП приводит к увеличению времени пребывания отходов при высокой температуре ВГА в бегущей ДВ и большему продвижению реакции газификации с уменьшением концентраций CO_2 и C_xH_y .

3. В ДКО с короткими ИДП достигнуто максимальное отношение $\theta = G_f/G_w \approx 0.17$, т.е. на 1 г природного газа, затраченного на получение УПП, удалось газифицировать 6 г отработанного машинного масла.

3.6.3 Влияние длины (объема) ИДП

Для определения влияния длины (объема) ИДП на ПГ использовались ДКО, выполненные по бесклапанным схемам 1 и 3 и клапанным схемам 2 и 4, с ИДП диаметром 50 мм и объемом 2.4 и 3.2 л. Место подачи сырья располагалось на расстоянии 295 мм от закрытого конца ИДП. Если отсчитывать расстояния от

выхода ИДП в РГ, то точки подачи сырья находились на расстояниях 335 и 525 мм соответственно.

В таблице 10 и на рисунке 38 представлены результаты экспериментов по расходу отходов G_w , расходу горючего (природного газа) G_f , по отношению $\theta = G_f/G_w$, характеризующему экономичность ПГ, температуре стенки РГ T , а также по составу сухих продуктов газификации CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , O_2 и C_xH_y в об. % сух.

Таблица 10 – Результаты экспериментов по газификации отработанного машинного масла в ДКО, выполненных по бесклапанной (1б, 3) и клапанной (2б, 4) схемам с ИДП разной длины, при подаче отходов на расстоянии 295 мм от закрытого конца ИДП [114]

№ схемы	Расход отходов, G_w , г/с	Расход топлива, G_f , г/с	θ	T , °C	CO_2	CO	H_2	CH_4	O_2	C_xH_y
1б	3.24	0.55	0.17	600	9.0	39.5	27.9	14.5	0.4	8.7
2б	1.35	0.36	0.26	570	10.0	43.0	30.6	10.2	0	6.2
3	1.98	0.71	0.36	620	8.5	42.8	34.5	8.7	0	5.5
4	2.18	0.36	0.16	490	7.2	40.6	33.2	10.4	0.3	8.3

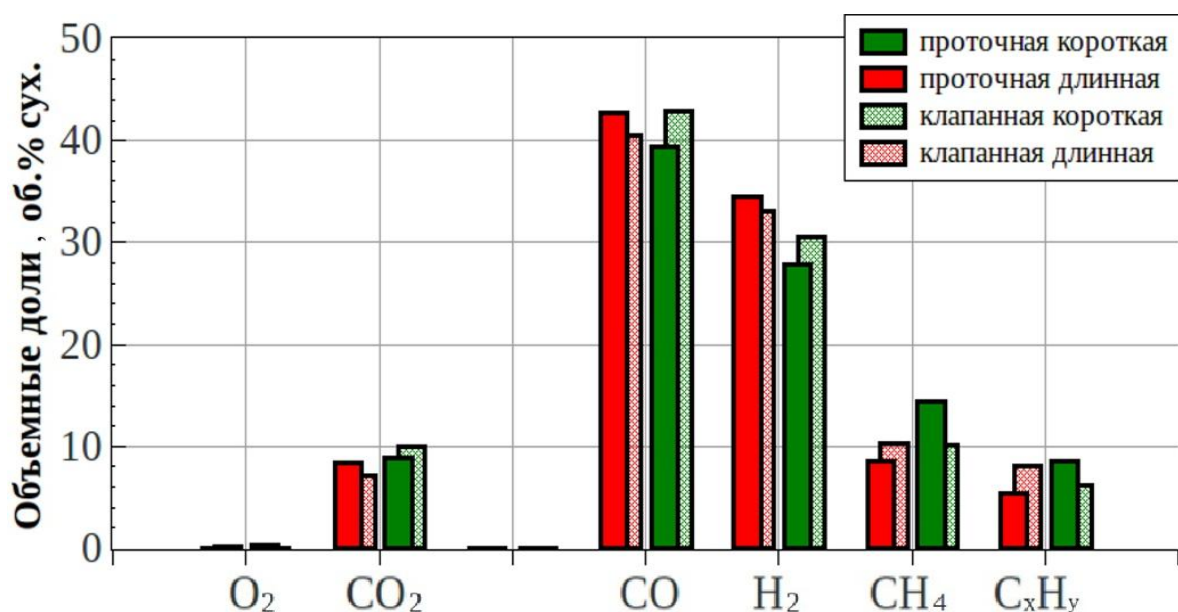


Рисунок 38 – Составы сухих продуктов газификации отработанного машинного масла в ДКО, выполненных по бесклапанной (схемы 1 и 3, сплошная заливка) и клапанной (схемы 2 и 4, неполная заливка) схемам с ИДП разной длины, при подаче отходов на удалении 295 мм от закрытого конца ИДП [114]

На основании данных таблицы 10 и рисунка 38 можно сделать следующие выводы:

1. Повышение времени пребывания отходов в РГ за счет применения ИДП большей длины приводит к увеличению выхода целевых продуктов газификации (H_2 и CO) и уменьшению выхода CO_2 , CH_4 и C_xH_y . В ДКО бесклапанной схемы 3 выхода H_2 и CO достигают 35 и 43 об.-%сух. соответственно, а выходы CO_2 , CH_4 и C_xH_y уменьшаются до 8, 8 и 5 об.-%сух. соответственно, т.е. максимальный выход горючих газов достигает 92 об.-%сух.

2. Повышение времени пребывания отходов в РГ за счет применения ИДП большей длины и клапана, приводит к снижению выхода CO_2 до 7 об.-%сух. и увеличению максимального выхода горючих газов до 93 об.-%сух. При этом выход целевых продуктов газификации (H_2 и CO) несколько снижается (до 34 и 40 об.-%сух.), а выходы CH_4 и C_xH_y несколько увеличиваются (до 10 и 8 об.-%сух.) по сравнению с бесклапанной схемой.

3. Применение клапана в схеме ДКО с короткой ИДП приводит к увеличению выхода и целевых продуктов газификации (H_2 и CO), и CO_2 , но к уменьшению выхода CH_4 и C_xH_y . Выходы H_2 и CO возрастают с 27 и 39 об.-%сух. до 31 и 43 об.-%сух. соответственно, выход CO_2 увеличивается с 9 до 10 об.-%сух., а выходы CO_2 , CH_4 и C_xH_y уменьшаются с 15 и 8 об.-%сух. до 10 и 6 об.-%сух. соответственно. Максимальный выход горючих газов достигает 90 об.-%сух.

4. В отличие от схемы ДКО с короткой ИДП, применение клапана в схеме ДКО с длинной ИДП приводит к снижению и выхода целевых продуктов газификации (H_2 и CO) и CO_2 , но к увеличению выхода CH_4 и C_xH_y . Выходы H_2 и CO снижаются с 35 и 43 об.-%сух. до 33 и 40 об.-%сух. соответственно, выход CO_2 снижается с 8 до 7 об.-%сух., а выходы CH_4 и C_xH_y увеличиваются с 8 и 5 об.-%сух. до 10 и 8 об.-%сух. соответственно. Максимальный выход горючих газов достигает 93 об.-%сух.

5. Как и в ДКО с короткими ИДП, в ДКО с длинными ИДП достигнуто максимальное отношение $\theta = G_f/G_w \approx 0.16$, т.е. на 1 г природного газа,

затраченного на получение УПП, удалось газифицировать 6.1 г отработанного машинного масла.

3.6.4 Влияние времени пребывания сырья в ИДП

Применение ИДП разной длины с разными местами подачи отходов позволяет проследить влияние времени пребывания сырья в ИДП на характеристики ПГ в бесклапанных схемах ДКО. Видно, что минимальное время пребывания сырья в ИДП достигается при использовании схемы 1 с короткой ИДП и подачей сырья вблизи входа ИДП в РГ. Максимальное время пребывания сырья в ИДП фиксируется при использовании схемы 3 с длинной ИДП и подачей сырья вдали от входа ИДП в РГ. Наконец, некоторое промежуточное время пребывания сырья в ИДП получается при использовании схемы 1 с короткой ИДП и с подачей сырья вдали от входа ИДП в РГ.

На рисунке 39 представлены составы сухих продуктов газификации отработанного машинного масла в ДКО, выполненных по соответствующим бесклапанным схемам с разными временами пребывания сырья в ИДП: минимальным (1), промежуточным (2) и максимальным (3). Видно, что с увеличением времени пребывания отходов в ИДП содержание CO_2 в продуктах газификации уменьшается, а выход горючих газов увеличивается. При этом выход целевых продуктов газификации (H_2 и CO) увеличивается, а выход CH_4 и C_xH_y уменьшается.

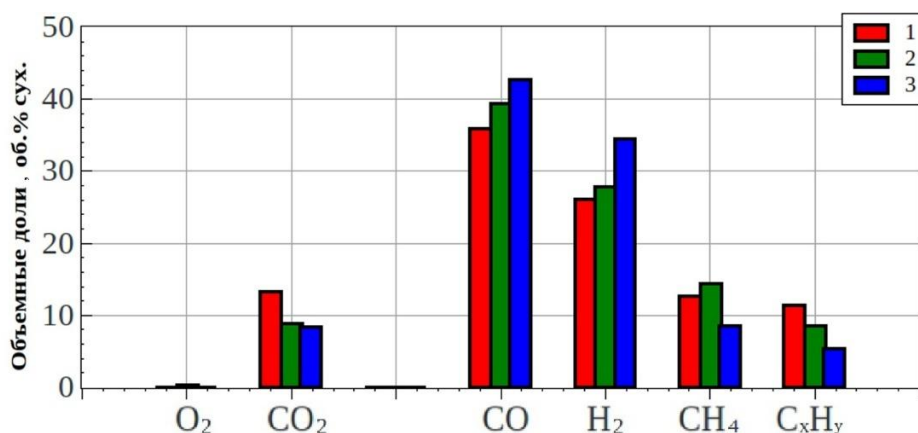


Рисунок 39 – Составы сухих продуктов газификации отработанного машинного масла в ДКО, выполненных по бесклапанным схемам с разными временами пребывания сырья в ИДП [114]: 1 – минимальным; 2 – промежуточным; 3 – максимальным

3.6.5 Влияние времени пребывания сырья в реакторе

Поскольку время пребывания сырья в ИДП значительно меньше, чем в РГ, применение бесклапанных и клапанных схем ДКО позволяет проследить влияние времени пребывания сырья в РГ на характеристики ПГ. Если в бесклапанной схеме ДКО продукты газификации вытекали свободно из РГ, то в ДКО клапанных схем истечение продуктов газификации из РГ происходило лишь после трех рабочих циклов ИДД, т.е. время пребывания сырья в РГ было значительно больше.

На основании данных сводных гистограмм по всем экспериментам, указанных на рисунке 40 можно сделать следующие выводы:

1. В бесклапанных и в клапанных схемах ДКО увеличение времени пребывания сырья в ИДП приводит к снижению выхода CO_2 в продуктах газификации и увеличению выхода целевых продуктов газификации (H_2 и CO).
2. Увеличение времени пребывания сырья в РГ за счет применения клапанной схемы приводит к незначительному снижению выхода CO_2 (максимум на 2 об. %сух.) и незначительному повышению выходов H_2 и CO (максимум на 3 об. %сух.).
3. Время пребывания сырья в ИДП оказывает значительно большее влияние на состав продуктов газификации, чем время пребывания сырья в РГ. Это вызвано тем, что и мгновенная, и средняя температура ВГА в бегущей ДВ значительно выше, чем в РГ.

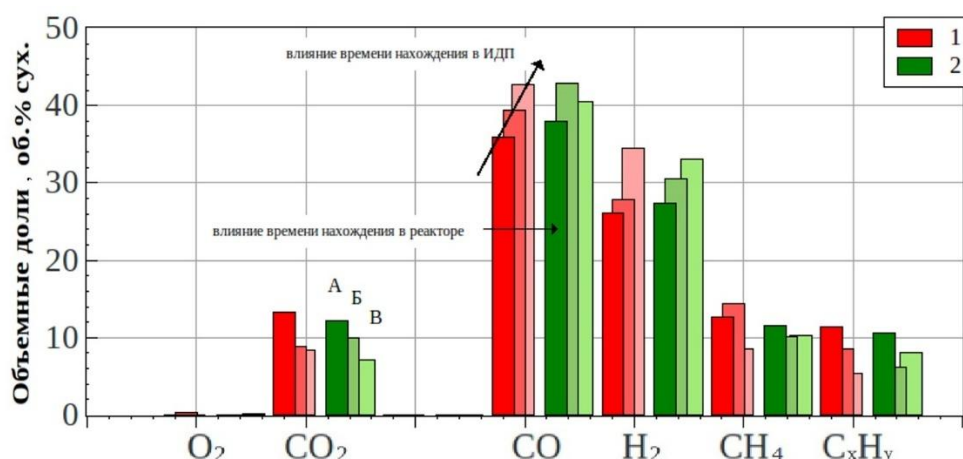


Рисунок 40 – Составы сухих продуктов газификации отработанного машинного масла в бесклапанных (1) и клапанных (2) ДКО [114]: А – выполненных по схеме 1 с подачей сырья вблизи входа в РГ; Б – по схеме 1 с подачей сырья вдали от входа в РГ; В – по схеме 3 с подачей сырья вдали от входа в РГ

3.6.6 Эффективность процесса газификации

В качестве показателей эффективности ПГ предложено использовать три параметра:

$$\theta = G_f / G_w, \quad (32)$$

$$\zeta = \frac{W_t - W_r}{W_{w0} - W_w}, \quad (33)$$

$$\eta = 1 - \frac{W_r}{W_t}, \quad (34)$$

где W_t – теоретическое количество воды, получаемое при детонации стехиометрической горючей смеси в ИДП в течение всего процесса (определяется по брутто-формуле полного окисления такой смеси и по времени работы ДКО), W_r – количество воды, остающейся после процесса (определяется визуально по высоте водяного столба в отстойнике после охлаждения продуктов газификации), W_{w0} – суммарные затраты сырья в течение всего процесса, W_w – остатки непрореагировавшего сырья в конденсате (определяются визуально по высоте слоя масла над водяным столбом в отстойнике после охлаждения продуктов газификации). Показатель θ характеризует экономичность ПГ, показатель ζ – количество ВГА, необходимого для газификации единицы массы сырья, а показатель η – степень использования ВГА в процессе газификации. Отметим, что показатели θ и ζ связаны между собой.

Для оценки значений этих показателей используются эксперименты на ДКО бесклапанных схем 1 и 3. В экспериментах варьируются расходы сырья G_w и природного газа G_f , а также определяются суммарные затраты сырья W_{w0} и остатки непрореагировавшего сырья W_w в конденсате. Оказалось, что в отсутствие подачи сырья ($G_w = 0$) масса воды, сконденсированной из продуктов детонации, примерно соответствует ее массе, рассчитанной по брутто-формуле, т.е. $W_r \approx W_t$ и $\eta \approx 0$. Подача сырья в ИДП приводит к уменьшению массы конденсата и увеличению показателя η . В идеальном

случае показатель η должен стремиться к 1 ($\eta \rightarrow 1$, т.е. в ПГ должен участвовать весь ВГА, образованный в ДВ. Наличие конденсата, а также остатки непрореагировавшего или частично прореагировавшего сырья массой W_w указывают на несовершенство рабочего процесса в ДКО и недостаточного времени пребывания сырья в РГ.

В таблицах 11 и 12 приведены значения показателей эффективности ПГ θ , ζ и η , полученные на ДКО бесклапанной схемы 1б (см. таблицу 11) и 3 (см. таблицу 12). Видно, что в ДКО бесклапанной схемы 3 показатели эффективности ПГ оказываются выше: на газификацию единицы массы сырья требуется использовать меньше природного газа (0.17-0.28 вместо 0.20-0.40) и меньше водяного пара (0.24-0.26 вместо 0.35-0.70), а степень использования водяного пара в целом выше: 0.40-0.58 вместо 0.33-0.49.

Таблица 11 – Экспериментальные значения показателей эффективности ПГ, полученные на ДКО бесклапанной схемы 1б [114]

№ опыта	Расход сырья, G_w , г/с	Расход топлива, G_f , г/с	W_{w0} , г	W_t , г	W_r , г	W_w , г	θ	ζ	η
1	0.64	0.64	1440	1500	1000	0	0.40	0.35	0.33
2	1.63	0.51	1440	1275	750	0	0.31	0.36	0.41
3	2.17	0.53	1800	1125	550	400	0.24	0.41	0.49
4	2.70	0.53	2200	940	200	1150	0.20	0.70	0.79

Таблица 12 – Экспериментальные значения показателей эффективности ПГ, полученные на ДКО бесклапанной схемы 3 [114]

№ опыта	Расход сырья, G_w , г/с	Расход топлива, G_f , г/с	W_{w0} , г	W_t , г	W_r , г	W_w , г	θ	ζ	η
1	1.60	0.55	1000	660	400	0	0.28	0.26	0.40
2	1.43	0.55	1200	620	330	0	0.23	0.24	0.47
3	3.24	0.55	2500	950	400	400	0.17	0.26	0.58

3.7 Обсуждение результатов

Один из важнейших результатов, полученных экспериментально, заключается в том, что при снижении установившейся средней температуры стенки РГ до 490–570 °С по сравнению с [13,103], где температура газа на выходе из РГ достигала ≈ 700 °С, содержание H_2 , CO , CH_4 и CO_2 в получаемом ГГ при тех же расходах жидких отходов и при рабочей частоте 1 Гц во всех экспериментах практически не меняется. Это объясняется тем, что величина температуры газификации (максимальной температуры продуктов детонации смеси природный газ – кислород после расширения до 0.1 МПа) в экспериментах на лабораторных установках, рассмотренных в данной главе модификаций, сохраняется на том же уровне (выше 2000 °С). Существенное изменение составов наблюдается в экспериментах при различных соотношениях ВГА-сырье, в качестве которого выступают твердые отходы – древесные опилки, кофейный жмых, бурый уголь; жидкие отходы – отработанное машинное масло. Для имитации переработки газообразных отходов (например, свалочного газа) используется процесс автотермической конверсии метана в среде ВГА (см. рисунок 41).

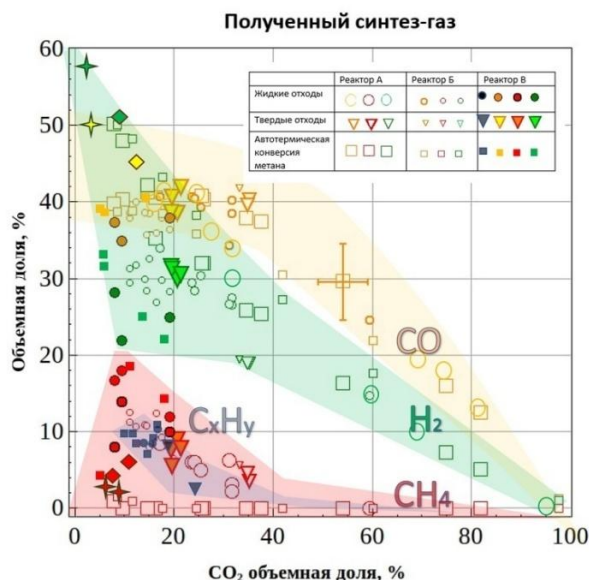


Рисунок 41 – Сравнение составов ГГ, полученного во всех экспериментах, с литературными данными [103]: с метано-кислородными смесями без подачи отходов (квадраты), а также с подачей жидких (кружки) и твердых (треугольники) отходов, в одинаковых условиях ($f = 1$ Гц, $P \approx 1$ атм). Большие светлые символы соответствуют 100-литровому РГ, малые светлые символы – 40-литровому РГ, кресты – плазменным реакторам [88,117], ромбы – газификации топлива из твердых отходов [88]

Получена высокая степень согласованности результатов с расчетными результатами для отходов в соответствующих агрегатных состояниях при различных температурах в РГ. Для обобщения результатов также добавлены литературные данные по составу ГГ, полученного ВТГ органических отходов с использованием электроразрядной плазмы [88,117].

В работах [88, 117] для паровой/ CO_2 -газификации древесных опилок, пиролизного масла и топлива из отходов применялся плазмотрон с гибридной водогазовой стабилизацией электрической дуги, причем средняя температура и давление процесса составили 1150–1350 К и 0.1 МПа, что близко к среднему значению температуры и давления в наших экспериментах.

Для масла полученные объемные доли H_2 , CO и CH_4 в ГГ составили 58, 33 и 4,9 об.% соответственно при объемной доле CO_2 4 об.% [88]. Для древесных опилок объемные доли H_2 , CO и CH_4 в ГГ составили 42–43, 44–49 и 1.3–1.7 об.% соответственно при объемной доле CO_2 4.7–7.2 об.% [85]. Для топлива из отходов, содержащего 47 мас.% пластика, 24 мас.% древесины и бумаги, 10 мас.% текстиля и 18 мас.% других органических материалов, объемные доли H_2 , CO и CH_4 в ГГ составили 41–50, 44–41 и 5–3 мас.% соответственно при объемной доле CO_2 9.4–6.5 об.% [19].

Из рисунка 41 видно, что с уменьшением доли CO_2 доли H_2 и CO в ГГ увеличиваются, причем доля H_2 стремится к 60 об.%сух., а доля CO достигает плато при ≈ 40 об.%сух. По объемным долям H_2 и CO состав ГГ, образуемого в ДКО при $f = 1$ Гц и $P \approx 0.1$ МПа, практически не зависит от объема РГ и типа органического сырья – природного газа, жидкого отработанного масла или древесных опилок – несмотря на то, что конверсия природного газа происходит в ДВ при высоких температурах за относительно короткое время (несколько миллисекунд), а жидкие и твердые отходы газифицируются в проточных РГ при значительно более низких локальных мгновенных температурах, но в течение значительно большего времени (секунды). Первое является причиной того, что объемная доля CH_4 в ГГ, получаемом при

конверсии природного газа, равна нулю, а второе является причиной того, что объемная доля CH_4 в ГГ, получаемом при газификации жидких и твердых отходов, отлична от нуля и достигает ≈ 12 об. %сух. Данные [88, 116] удовлетворительно согласуются с нашими экспериментальными данными.

Чтобы объяснить сходство составов ГГ, получаемого в РГ разных объемов (100 и 40 л) из разного органического сырья (природный газ, жидкое отработанное масло, древесные опилки) при различных свойствах твердых отходов (масса загружаемой порции, размер частиц, влажность), можно рассмотреть соответствующие реакции газификации из главы 1. Как отмечалось выше, скорости этих реакций сильно зависят от температуры ВГА, а степень их продвижения зависит от времени пребывания газовой и конденсированной фаз в проточных РГ.

Равновесные расчеты газификации органических отходов показывают [65] следующее. При температуре ≈ 900 К углерод и кислород существуют в виде CO_2 , смол и полукокса. При температуре выше ≈ 1200 К доступный кислород реагирует в основном с углеродом с образованием CO и CO_2 , а не с H_2 с образованием H_2O , а CO_2 в присутствии углерода распадается до CO . Наконец, при температуре выше ≈ 1800 К смолы и полукоксы полностью превращаются в ГГ, содержащий в основном H_2 и CO . Тот факт, что в опытах по газификации жидких и твердых отходов не было обнаружено побочных продуктов конденсированной фазы, таких как смолы, полукоксы и минеральные остатки, можно объяснить двумя причинами. Во-первых, используемое сырье (отработанное машинное масло и древесные опилки) содержало мало золы, которая могла накапливаться в виде микрочастиц конденсированной фазы на внутренних поверхностях коллекторов, присоединенных к РГ. Во-вторых, локальные мгновенные температуры ВГА были высокими (выше 2000 К), а время пребывания сырья в РГ было достаточно продолжительным (до 15 с [102, 113, 115]). Природный газ и отработанное масло содержат сопоставимые количества углерода (≈ 95 и ≈ 85 мас. % соответственно), а древесные опилки –

≈ 49 мас.% углерода и ≈ 45 мас.% кислорода. Поэтому неудивительно, что составы ГГ при конверсии природного газа и газификации отработанного масла близки друг к другу. Что касается древесных опилок, то при высоких локальных мгновенных температурах ВГА связанный кислород, имеющийся в древесине, в основном реагировал с углеродом с образованием СО, причем количество СО в продуктах газификации опилок было таким же высоким, как и в продуктах конверсии природного газа и газификации отработанного масла. Свойства древесных опилок, такие как масса порции, гранулометрический состав и влажность, для исследуемого метода газификации оказались гораздо менее значимыми, чем для других методов вследствие того, что УВ и сверхзвуковые струи ВГА способствуют быстрому первичному дроблению слежавшихся порций влажных опилок, вторичному дроблению частиц, быстрому испарению влаги, а также короткому времени пребывания газов в реакторах.

Следуя [102,113], можно предположить, что увеличение частоты работы ИДП от 1 до 5 Гц при прочих равных условиях приведет к значительному увеличению средних скоростей указанных реакций, так что содержание H_2 и СО в получаемом ГГ будет стремиться к 60 и 40 об.%сух. соответственно, а содержание CH_4 и CO_2 будет стремиться к нулю.

Другой важнейший результат, полученный экспериментально, состоит в том, что определяющую роль в ПГ отработанного машинного масла 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 на несколько порядков быстрее.

4 Апробация нового метода газификации на различных органических отходах

4.1 Предварительные замечания

В предыдущих главах подробно представлено развитие нового метода газификации органических отходов с помощью ВГА. Для повышения эффективности и глубины переработки органических отходов проведены поисковые исследования на лабораторном стенде. Для отработки ПГ использовались достаточно гомогенные и известные по морфологическому составу модельные отходы – каменный уголь, отработанное машинное масло, древесные опилки. В дополнение к указанным отходам новый метод газификации успешно применен к переработке пробных порций байкальского лигнина, пластика, шелухи семян подсолнечника [104, 118–120]. В данной главе рассматриваются конкретные прикладные задачи – газификация нефтешламов/нефтекокса [121–125] и газификация отходов печатных плат (ОПП). При газификации нефтеотходов требовалось добиться полной утилизации сырья, а при газификации ОПП, описанной в [126], – полной газификации только органической части сырья с максимальным 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 конкретным видам сырья.

4.2 Газификация отходов нефтяной промышленности и отходов печатных плат

Для проведения экспериментов по газификации нефтешламов, нефтекокса, а также переработки ОПП используется экспериментальная установка, состоящая из ИДП, вертикального РГ и системы очистки отходящих газов. ИДП присоединяется тангенциально к РГ у его днища, а труба для отвода отходящих газов выходит из верхней крышки РГ (см. рисунок 42).

ИДП представляет собой цилиндрическую трубу внутренним диаметром 50 мм, длиной 900 мм и объемом 1.8 л, снабженную СЗУ, рубашкой охлаждения и портами для установки ИЗ, с помощью которых измеряется скорость детонации. В качестве горючей смеси в ИДП используется околостехиометрическая метанокислородная смесь с коэффициентом избытка горючего, близким к единице. ИДП работает в частотном режиме с рабочей частотой 1 Гц, при которой средний расход метанокислородной смеси составляет 3.5–4.0 г/с. Скорость детонации в ИДП определяется с помощью двух ИЗ, расположенных на расстоянии 250 мм друг от друга.

РГ представляет собой 40-литровый объем, изготовленный из стандартного газового баллона. Верхний фланец РГ используется для загрузки твердых отходов (нефтекокса) и удаления отходящих газов. Жидкие отходы (нефтешламы), подаются в РГ непрерывно через ИДП перед самым входом в РГ. Для этой цели спроектирован и изготовлен специальный поршневой подачик

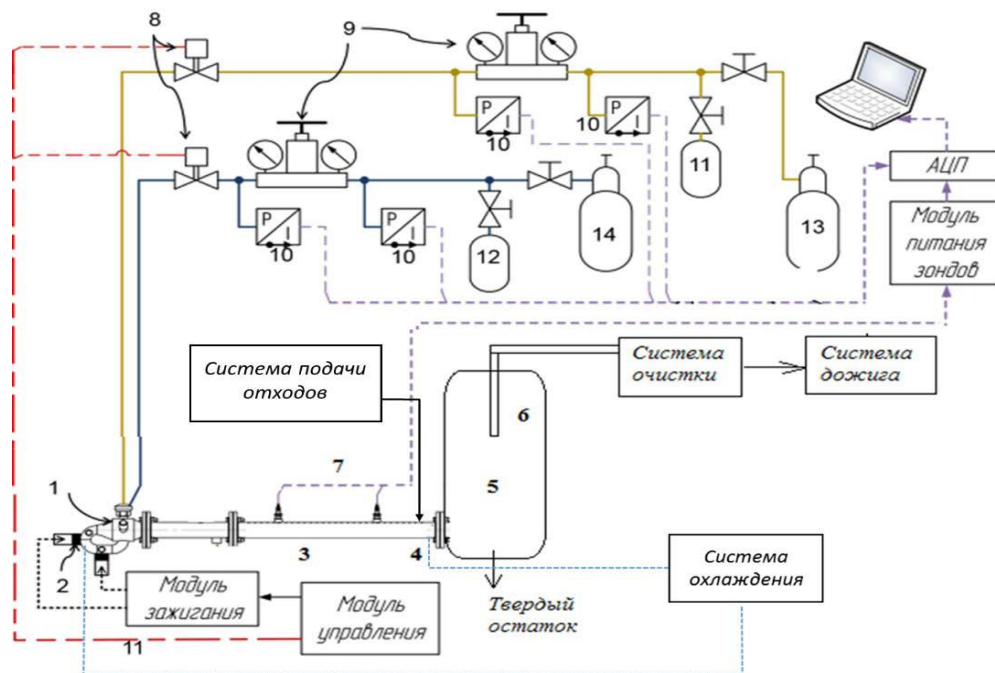


Рисунок 42 – Схема экспериментальной установки [125]: 1 — СЗУ, 2 — свечи зажигания, 3 — рабочая секция ИДП, 4 — система охлаждения, 5 — РГ, 6 — система отбора газов, 7 — ИЗ, 8 — клапаны кислородной и топливной магистралей, 9 — редукторы, 10 — датчики давления, 11 — ресивер кислорода, 12 — ресивер метана (природного газа), 13 — источник кислорода, 14 — моноблок метана (природного газа)

объемом 2 л. Твердые отходы (порошок нефтекокса) либо ОПП загружаются в РГ до опыта в виде порции массой 1 кг. Нефтекоксы в некоторых экспериментах смешиваются с нефтешламом в массовом соотношении 1:1 и смесь подается в РГ в виде пасты с помощью поршневого податчика через ИДП перед самым входом в РГ.

На стенках РГ предусмотрены порты для установки датчика давления и термопары. На рисунке 43 показаны примеры записей температуры стенок РГ и температуры газа в верхней части РГ. Видно, что после выхода на рабочий режим эти температуры приблизительно одинаковы.

Отходящий газ вытекает из РГ через центральный канал диаметром 15 мм, проходящий через верхний фланец и углубленный в РГ на 300 мм относительно верхнего фланца. Состав продуктов газификации контролируется газоанализатором MRU Syngas (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.

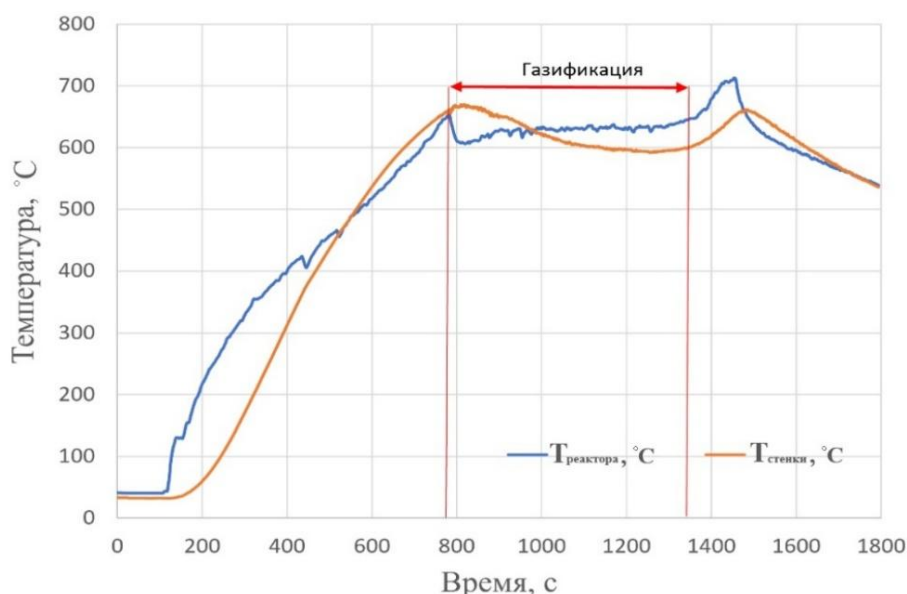


Рисунок 43 – Примеры записей температуры стенок РГ и температуры газа в верхней части РГ [125]

В качестве примера на рисунке 44 показаны записи газоанализатора в опыте с газификацией резервуарного нефтешлама. В этом опыте в податчик загружено 1440 г жидких отходов. Полная продолжительность ПГ составляет около 800 с (средний расход отходов 2.5 мл/с), причем установившийся процесс продолжался приблизительно 420 с. В конце ПГ отходящий газ содержит 33 об.% H_2 , 40.4 об.% CO , 15.6 об.% CO_2 , 7.2 об.% CH_4 , 3.8 об.% C_xH_y (поскольку газоанализатор VARIO не обладает селективностью по горючим углеводородам, отличным от CH_4 , эти соединения представлены в виде N_2) и 0% O_2 , т.е. отходящий газ на 84.4% состоит из горючего газа. Средняя температура стенки РГ в этом опыте достигает 600 °С, а среднее избыточное давление в РГ 0.35 атм. Масса твердого минерального остатка, извлеченного через нижний фланец РГ по завершению эксперимента, составляет 100 г.

Система очистки отходящего газа состоит из трех циклонов, секции охлаждения газа и диффузионной горелки для сжигания продуктов газификации и визуального контроля за рабочим процессом. Отходящий газ сначала проходит через большой циклон объемом 5 л и малый циклон объемом 2 л, в которых отсеиваются твердые частицы, а затем поступает в секцию охлаждения газа и в третий малый циклон для сбора конденсата.

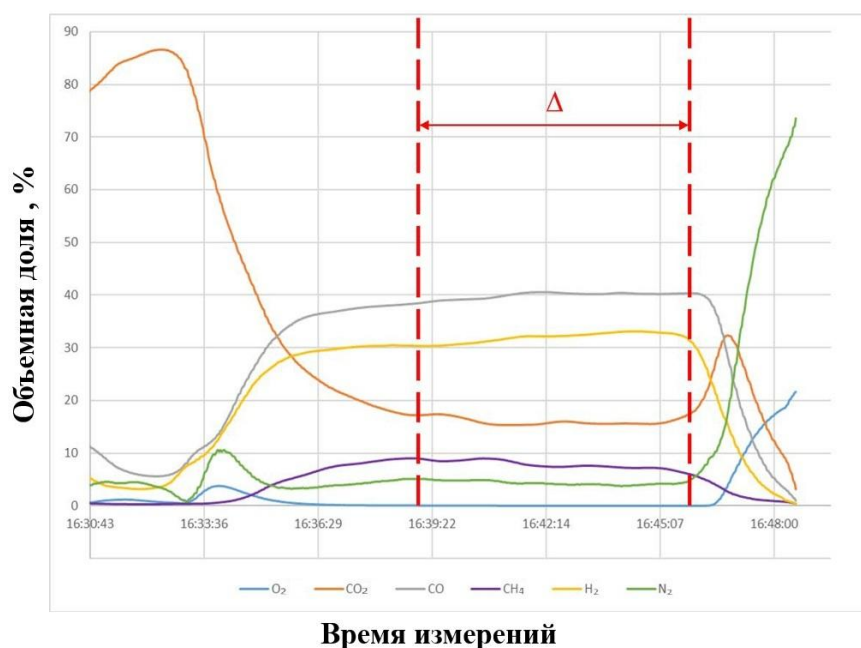


Рисунок 44 – Пример записи газоанализатора в эксперименте с жидким нефтешламом [125]. Величина Δ – интервал времени установившегося ПГ

4.3 Газификация нефтеотходов

В России ежегодно образуется более 3 млн т нефтеотходов. Всего по России накоплено более 7.5 млн т. Объем нефтесодержащих отходов постоянно растет: на тысячу тонн сырой нефти приходится 1-5 тонны нефтешламов [121]. Поэтому газификация нефтешламов – одна из возможностей демонстрации нового метода.

В работе используются три типа нефтеотходов: грунтовый нефтешлам, резервуарный нефтешлам и нефтекокс. Грунтовый нефтешлам – это неоднородная вязкая черная жидкость со слабым запахом углеводородов, с включениями сгустков, земли и воды (см. рисунок 45а). Плотность нефтешлама 1.00–1.15 г/см². Происхождение данного сырья – открытое грунтовое хранение. Резервуарный нефтешлам – это черная жидкость, похожая на краску (см. рисунок 45б), менее вязкая и более однородная, чем грунтовый нефтешлам, с сильным запахом легких углеводородов. Плотность резервуарного нефтешлама 0.90–0.95 г/см². Нефтекокс – темно-серый порошок в основном с частицами размером 100–1000 мкм, но с имеющимися включениями крупных агрегатов размером до 10–15 мм (см. рисунок 45в). Насыпная плотность нефтекокса зависит от размера фракции и составляет в среднем 1.00–1.10 г/см².

Образцы рассматриваемых отходов 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. Результаты элементного анализа образцов исследуемых нефтеотходов представлены в таблице 13. Точность



а



б



в

Рисунок 45 – Фотографии нефтеотходов [124]: а – грунтовый нефтешлам; б – резервуарный нефтешлам; в – нефтекокс

определения состава лучше 0.30% абс. Обращает внимание высокое содержание углерода (77 – 85 %(вес.)) и серы (2.1 – 3.5 %(вес.)) в отходах, а также отсутствие золы в резервуарном нефтешламе.

В таблице 14 показаны данные по высшей теплоте сгорания Q_s отходов. Высшая теплота сгорания резервуарного нефтешлама на 24% выше, чем у грунтового нефтешлама, а значение Q у нефтекокса на 12% больше, чем у резервуарного нефтешлама.

По данным измерений ИК-спектров, а также ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров рассматриваемые жидкие нефтешламы представляют собой смеси разветвленных алифатических углеводородов с небольшим количеством ароматических углеводородов, содержат большое количество углерода (77–85 мас.%) и серы (2.1–3.5 мас.%) и имеют высшую теплоту сгорания на уровне 28–36 МДж/кг.

Таблица 13 – Результаты элементного анализа образцов исследуемых нефтеотходов [125]

№	Отходы	C ^a ,%	H ^a ,%	N ^b ,%	S ^b ,%	зола ^a , %	$\Sigma_{эл.}$,%
1	Грунтовой нефтешлам	76.63	11.15	до 0.50 ^d	3.28	8.43	99.90
2	Резервуарный нефтешлам	84.96	11.98	0.56	2.14	—	99.64
3	Нефтекокс	82.38	3.88	1.00	3.53	7.00	97.79

^aМетод экспресс-гравиметрии;

^bметод Дюма-Прегля-Коршун [125,127];

^cвизуальное титрование;

^dанализы проведены после сушки безводным сульфатом натрия и фильтрации на фильтре Шотта ПОР111;

^eна ИК сигналах атомы азота в пробе не обнаружены, они содержатся в следовых количествах, либо практически отсутствуют.

Таблица 14 – Высшие теплоты сгорания Q_s исходных отходов [125]

№	Отходы	Q_s^a , МДж/кг
1	Грунтовой нефтешлам	27.7±0.1
2	Резервуарный нефтешлам	36.41±0.01
3	Нефтекокс	40.8±0.4

^aМетод бомбовой калориметрии

4.4 Газифицирующий агент

Чтобы получить представление о параметрах ГА, получаемого с помощью детонации стехиометрической метанокислородной смеси, проведен термодинамический расчет. Расчетная скорость детонации ЧЖ оказалась равной 2380 м/с (число Маха $M_{чж} = 6.74$). Температура, давление и плотность продуктов детонации в состоянии ЧЖ составили 3700 К, 29.4 бар и 2 кг/м³ соответственно. Температура продуктов детонации, расширенных до начального давления $P_0 = 1$ бар, равна 2852 К. В таблице 15 представлен состав продуктов детонации, расширенных до начального давления $P_0 = 1$ бар.

4.4.1 Процедура проведения экспериментов

Газификация нефтеотходов проводится по следующей методике. Если используются жидкие отходы (нефтешламы), то сначала запускается система регистрации, система охлаждения отходящего газа и все системы ИДП. Далее запускается циклическая работа ИДП с частотой 1 Гц без подачи отходов. Работа без отходов продолжается до тех пор, пока средняя температура верхней части РГ не достигает 600 °С. По достижении этой температуры запускается поршневой податчик жидких отходов, который подает нефтешлам в ИДП с расходом 2–3 г/с. Средняя температура верхней части РГ при этом достигает 550–600 °С.

Если используются твердые (сыпучие) отходы (нефтекокс), то перед запуском всех систем в РГ загружается порция отходов массой 1 кг. Такой вариант переработки не является оптимальным, поскольку вследствие низкой начальной температуры отходов и их большой массы ПГ сопровождается разогревом всей массы отходов и, следовательно, протекает при более низких средних температурах, чем при

Таблица 15 – Расчетный состав продуктов детонации стехиометрической метанокислородной смеси, расширенных до начального давления $P_0 = 1$ бар [125]

Вещество	H ₂ O	CO ₂	CO	H ₂	O ₂	O, H, OH
Содержание, об. %	48	17	12	6	7	10

непрерывной подаче. Поэтому температура при переработке нефтекокса возрастает от комнатной температуры до 500 °С со средним значением около 370 °С. Следует подчеркнуть, что реакции газификации в любом случае протекают при мгновенных локальных температурах расширенных продуктов детонации метанокислородной смеси, которые превышают 2000 °С, однако ввиду пространственной неоднородности отходов в РГ 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 необходимо компенсировать созданием жидкой пасты – смеси просеянного нефтекокса с жидким резервуарным нефтешламом, и подавать поршневым податчиком так же, как жидкий нефтешлам. Такой подход намного эффективнее, чем разовая загрузка в РГ большой порции сыпучего нефтекокса.

4.4.2 Сравнение экспериментальных данных с термодинамическим расчетом

В таблице 16 представлены результаты экспериментов. В таблице приняты следующие обозначения: M_0 – исходная масса отходов, m – масса зольного остатка, q – расход отходов, c – время газификации, T_r – температура стенки РГ. Кроме того, в

Таблица 16 – Результаты экспериментов по газификации нефтеотходов [124]

№	Отходы	M_0 , г	m^* , г	m/M_0	q , г/с	c , с	T_r , °С	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C _x H _y	O ₂	Q^{**} , МДж/ м ³	Q' , МДж/ кг
1	Г.нефтешлам	1680	150	0.09	3.1	550	630	19.6	36.2	28.8	9.0	6.0	0	15.1	14.7
8	Г.нефтешлам	1840	30	0.08	3.7	500	530	13.5	39.8	31.3	9.0	6.3	0	16.0	16.7
3	Р.нефтешлам	1520	0	–	2.2	690	630	13.1	40.6	32.1	8.5	5.4	0.2	15.4	16.3
4	Р.нефтешлам	1520	–	–	2.6	580	620	11.8	39.7	31.1	11.0	6.5	0	16.8	17.9
6	Р.нефтешлам	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	3.0	13.3	13.5
5	Нефтекокс	1000	400	0.40	–	720	370	19.2	42.1	29.0	5.6	2.0	2.0	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.

таблице указаны измеренные объемные доли компонентов отходящего газа, а также объемная и массовая высшая теплота сгорания получаемого газа.

В проведенных экспериментах расходы отходов и ВГА составляют 2.0–3.0 и 3.5–4.0 г/с соответственно, т.е. массовое отношение «отходы/ВГА» варьируется от 0.50 до 0.85. Сухие продукты газификации содержат 80–90 об.% горючего газа (негорючий компонент – диоксид углерода). Типичный мольный 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 РГ $T_r = 600\text{--}630\text{ }^\circ\text{C}$. Высшая теплота сгорания сухих газообразных продуктов газификации 12–18 МДж/кг.

Обращает на себя внимание тот факт, что по окончании ПГ всех исследованных нефтеотходов зольные остатки в РГ не обнаруживаются: они извлекаются из циклонов. Это означает, что ПГ сопровождается уносом массы из РГ 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 грунтового нефтекокса (до 70%). При использовании жидкой пасты резервуарный нефтешлам – нефтекокс (1:1) унос массы из РГ снижается до 14–15%. Газификация же жидких нефтеотходов сопровождается уносом массы на уровне 7–10%.

Термодинамическая модель ПГ нефтеотходов подробно описана в главе 2 и [122]. Как и в эксперименте, в предложенной модели в ИДП подается горючее и окислитель, которые, смешиваясь, заполняют трубу. Далее, после зажигания по смеси бежит ДВ, 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 ДВ в РГ продукты детонации расширяются до 0.1 МПа и охлаждаются. Отходы, подаваемые в РГ, подвергаются термохимическому воздействию продуктов детонации и превращаются в газ, который непрерывно истекает из РГ, 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 н-гексадекан ($C_{16}H_{34}$), который часто используется в качестве физического и химического суррогатов тяжелых нефтяных топлив и смазочных масел [123]. Отходы поступают в РГ 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 комплекса Cantera [107] (для определения термодинамических параметров и состава получаемого ГГ) и программного модуля SDToolbox [108] (для определения параметров продуктов детонации) 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 $S, P = \text{const}$ (S – энтропия). 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 РГ при постоянном давлении 0.1 МПа (задача $H, P = \text{const}$) и определяются термодинамически равновесные состав и температура получаемого газа.

На рисунке 46 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 была 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 СО (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 РГ.

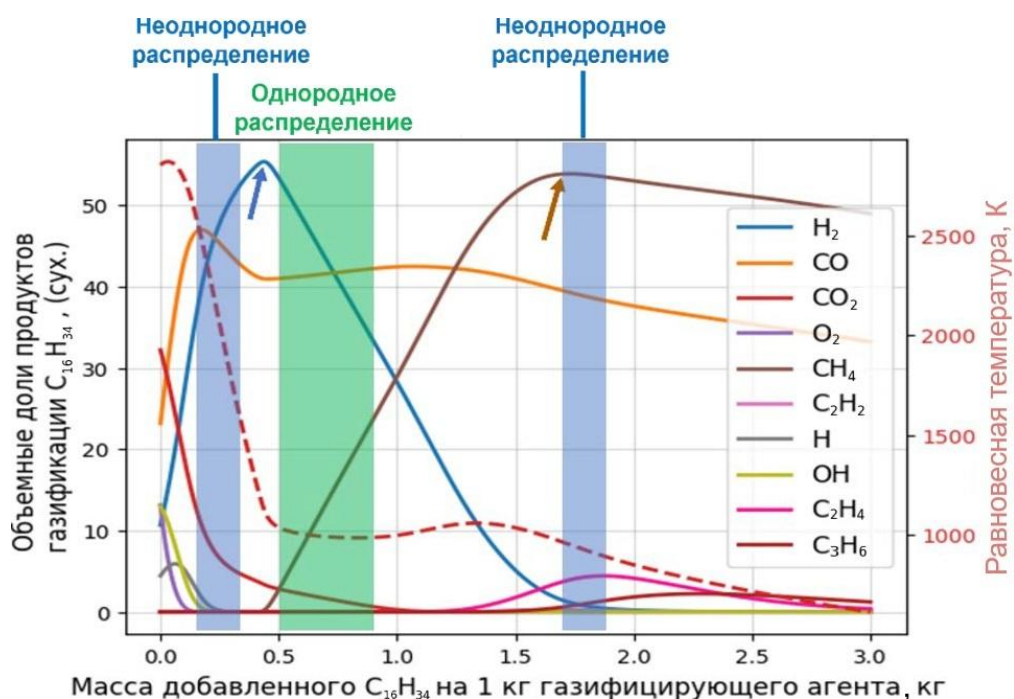


Рисунок 46 – Равновесные параметры сухих продуктов газификации отходов в среде ВГА при изменении массового отношения отходов и ВГА [125]. Сплошные кривые соответствуют объемным долям компонентов, штриховая кривая соответствует температуре. Широкая вертикальная полоса соответствует массовым отношениям «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

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 45 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 CO , то в отличие от других компонентов, она слабо зависит от массового соотношения «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 46 эти составы указаны стрелками. В первом случае газ с соотношением $H_2/CO=1.35$ получается в результате газификации при добавлении 0.45 кг сырья к 1.00 кг ВГА. Такой газ характеризуется содержанием H_2 —55.4 об. %сух., CO —41.0 об. %сух., CO_2 —3.4 об. %сух., CH_4 —0.2 об. %сух., температурой 1121 К и низшей теплотой сгорания 19.9 МДж/кг. Если вместо массового соотношения отходов и ВГА использовать массовое соотношение сырья и горючего (метана), то окажется, что с помощью 1.00 кг метана и 4.00 кг кислорода можно газифицировать 2.20 кг отходов и получить 7.20 кг ГГ указанного состава. Чтобы получить второй целевой состав с содержанием метана 53.9 об. %сух., необходимо с помощью 1.00 кг ВГА газифицировать 1.73 кг отходов. Кроме метана такой ГГ будет содержать CO (39.3 об. %сух.), H_2 (1.2 об. %сух.), C_2H_4 (4.0 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 соотношения

отходов и ВГА использовать массовое соотношение отходов и горючего (метана), то окажется, что с помощью 1.00 кг метана и 4.00 кг кислорода можно газифицировать 8.63 кг отходов и получить 13.63 кг ГГ указанного состава.

4.5 Газификация гетерогенных отходов на примере печатных плат

ОПП — это вид отходов, содержащий электронные детали, микросхемы, а также их металлические и неметаллические части. Основания печатных плат представляют собой пластины из диэлектрика, на поверхности и/или в объеме которой сформированы электропроводящие цепи электронной схемы. Печатные платы предназначены для электрического и механического соединения различных электронных компонентов, которые соединяются своими выводами с элементами токопроводящего рисунка обычно пайкой. Материалы основания печатных плат чаще всего выполнены с использованием текстолита, гетинакса, полиамидов, также используется анодированный алюминий, фторопласт и керамика. Отходы печатных плат содержат опасные остатки компонентов и наполнителей, таких как ртуть, кадмий, мышьяк, свинец, полихлорированные и полибромированные бифенилы и т.д. Поэтому ОПП необходимо правильно утилизировать, чтобы снизить негативное воздействие таких отходов на здоровье человека и окружающую среду. В ОПП концентрация драгоценных металлов на порядок выше, чем в добываемой руде. В ОПП в больших количествах содержатся: медь, железо, никель, палладий, тантал и другие ценные металлы.

Основная проблема всех существующих методов переработки ОПП — органические вещества (лаки, компаунды и др.), мешающие извлечению драгоценных металлов из ОПП путем химического или металлургического передела. Для решения этой проблемы предложено использовать новый метод газификации, который идеально подходит для удаления органической части ОПП, так как помимо экологичного и безопасного термохимического разложения опасных органических соединений до ГГ он позволяет механически дробить ОПП в мелкодисперсную пыль, что облегчает и удешевляет дальнейшую переработку на аффинажных

производствах. Способность ГА, состоящего из H_2O и CO_2 , газифицировать органические отходы, не оказывая негативного воздействия на окружающую среду, показана в предыдущих главах и в работах [112,113, 118–120].

4.5.1 Процедура проведения эксперимента

Принципиальная схема экспериментальной установки та же, что представлена на рисунке 42. В процессе подбора оптимальных параметров режимов работы установки изменения коснулись непосредственно системы загрузки сырья в РГ и самого РГ, в котором дополнительно устанавливалась 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 околостехиометрическая метанокислородная смесь с коэффициентом избытка горючего 0.92 ± 0.03 . Средний массовый расход смеси через ИДП составляет 3.2 ± 0.2 г/с. Порция ОПП загружается в проточный РГ через верхний люк. Твердый остаток выгружается через нижний люк. Отвод газов из проточного РГ осуществляется 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. В верхней части проточного РГ размещены низкочастотный датчик давления Курант-ДА 1.6 МПа (Россия) и термопара N-типа Owen DTPN286M – 40/+1250С (Россия). Состав газа измеряется проточным газоанализатором MRU VARIO SYNGAS PLUS (Германия), газовым хроматографом Chromatec-Crystal 2000 (Россия) и ГХ-МС Chromatec-Crystal 5000 (Россия). Гранулометрический анализ зольного порошка в твердых остатках проводится методом влажной лазерной дифракции на приборе Analysette 22 (Fritsch, Германия). Элементный состав твердых остатков определяется методом CHN-анализа на CHNS/O анализаторе Vario EL cube (Германия) с точностью 0.30% абс. Качественный и количественный анализ проб твердых остатков проводится методом рентгеновской флуоресценции на аппарате СПЕКТРОСКАН МАКС-ГВМ (Россия).

Система очистки отходящих газов состоит из двух одинаковых 2-литровых циклонов, разделенных тремя секциями водяного охлаждения отходящих газов. Циклоны предназначены для центробежной сепарации твердых частиц и не содержат никаких фильтрующих элементов. В конце системы очистки расположена горелка эжекционного типа для сжигания горючих продуктов газификации и визуального контроля за процессом. Горелка оснащена системой пилотного пламени, обеспечивающей воспламенение и горение продуктов газификации. Время существования факела пламени продуктов газификации на горелке рассматривается как характерное время газификации органических соединений, содержащихся в ОПП, при высокотемпературной механохимической газификации (ВТМХГ).

Исходное сырье состоит из печатных плат, нарезанных на куски размером от 10×10 мм до 30×30 мм с различными прикрепленными к ним электронными компонентами (см. рисунок 47). Основа печатной платы – текстолит, состоящий из слоев стекловолокна и клеевой (компаундной) основы, полное удаление которой и является целью работы.

Скорость детонации в ИДП определяется по записям двух ИЗ как отношение известного расстояния между ИЗ ($\Delta L = 250$ мм) к временному интервалу Δt между сигналами, $D = \Delta L / \Delta t$. В экспериментах измеренная скорость детонации в метанокислородной смеси составила 2100 ± 100 м/с.

Термомеханохимическая переработка ОПП происходит в следующем порядке. Сначала в проточный РГ загружается порция ОПП массой 1 кг. Затем активируются система сбора данных, а также системы охлаждения отходящих газов и ИДП. После этого начинается циклическая работа ИДП с заданной частотой [126].



а



б

Рисунок 47 – Исходные электронные отходы [126]: а – ОПП; б – ОПП, залитые органическим компаундом

Циклическая подача сильных УВ и высокотемпературных струй ВГА в проточный РГ приводит к тому, что ОПП нагреваются, фрагментируются и газифицируются, а образующиеся тяжелые и легкие частицы твердого остатка пространственно разделяются в интенсивном вихревом потоке. Из-за различий в плотности и массе частицы оседают с разной скоростью и занимают свои участки по высоте проточного РГ. Таким образом, он частично выполняет функции циклона, когда твердые частицы движутся вдоль стенок, а газ отбирается из центра вихря и вытекает из проточного РГ через углубленный выпускной центральный канал. Когда средняя температура газа в верхней части проточного РГ достигает 200 °С (примерно через 20 с от начала работы установки), на эжекционной горелке появляется факел пламени, свидетельствующий о начале газификации органических соединений. Хроматографические пробы отходящих из проточного РГ газов начинают отбираться через 40 с после начала работы установки, а сам отбор проб продолжается в течение 20 с. Основная фаза газификации заканчивается, когда факел пламени на горелке самопроизвольно гаснет. Переработанный твердый остаток извлекается из РГ и из циклонов через один час после ВТМХГ обработки сырья и анализируется. Это время необходимо для остывания проточного РГ и циклонов, а также демонтажа запорных элементов. В промышленной установке этот период возможно сократить до нескольких секунд.

В таблице 17 приведен состав ВГА, измеренный в отдельных экспериментах без подачи ОПП с использованием проточного газоанализатора MRU VARIO SYNGAS PLUS (Германия); погрешность измерения оценивается в 5%.

Таблица 17 – Измеренный состав ВГА [126]

Вещество	об. %
H ₂ O*	65
CO ₂	32
CO	2
H ₂	1

* по разности

Подложка ОПП частично состоит из горючих веществ с некоторым содержанием золы. Для оценки зольности ОПП сначала проводится их отжиг в кислородной горелке. После отжига 50 г подложки печатной платы (текстолита) без прикрепленных элементов ее масса уменьшается на 15 г, что свидетельствует о зольности $K_a \approx 70\%$ чистого текстолита. Отжиг 50 г некоторого «среднего» набора ОПП с прикрепленными элементами показал, что их зольность $K_a \approx 80\%$. Таким образом, ожидается, что при газификации масса сырья должна уменьшиться на 15–20%. Если учесть возможность уноса твердой массы из проточного РГ с отходящими газами, то общая потеря массы может быть несколько выше. Таким образом, опыты с отжигом показали, что исходный состав ОПП включает: органические компоненты (15–20 мас.%), стекловолокно (35–45 мас.%) и электронные компоненты (35–50 мас.%).

Далее будем условно считать, что «полная» газификация органических веществ в ОПП достигается при содержании углерода в твердых остатках переработки, меньшем 2%. В процессе поиска оптимального режима работы экспериментальной установки, требуемого для достижения полной газификации органических веществ, содержащихся в ОПП, варьируются время работы установки и рабочая частота ИДП (1 или 2 Гц). На рисунке 48 показана типичная зависимость избыточного давления в проточном РГ от времени, измеренная

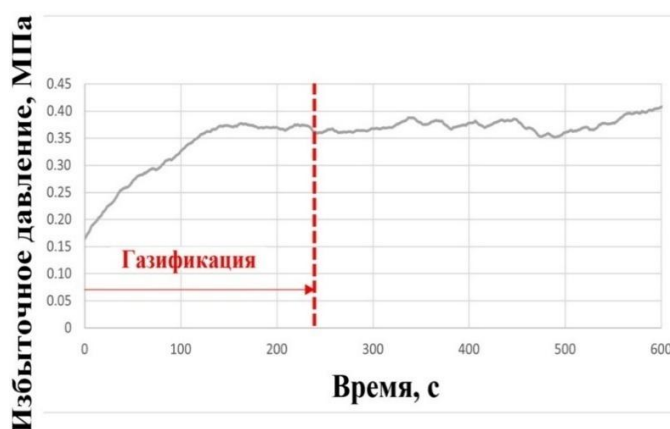


Рисунок 48 – Типичная зависимость избыточного давления в проточном РГ от времени, измеренная низкочастотным датчиком давления при рабочей частоте установки 2 Гц [126]

низкочастотным датчиком давления при рабочей частоте установки 2 Гц. При работе установки оно обычно не превышает 0.4 МПа. На рисунке 49 представлена типичная зависимость средней температуры газа в проточном РГ от времени, измеренная термопарой при рабочей частоте установки 2 Гц. Напомним, что измеренную среднюю температуру газа не следует рассматривать как температуру газификации, поскольку реакции газификации протекают внутри проточного РГ при локальных мгновенных температурах ГА, генерируемого в ИДП. На рисунках 48 и 49 вертикальной штриховой линией показано время газификации порции ОПП. Время отсчитывается от момента начала первого рабочего цикла до момента самопроизвольного погасания факела пламени в системе дожигания отходящих газов. Характерное время выхода экспериментальной установки на квазистационарный режим по давлению в РГ составляет около 150 с, тогда как средняя температура газа в проточном РГ устанавливается только после прекращения газификации.

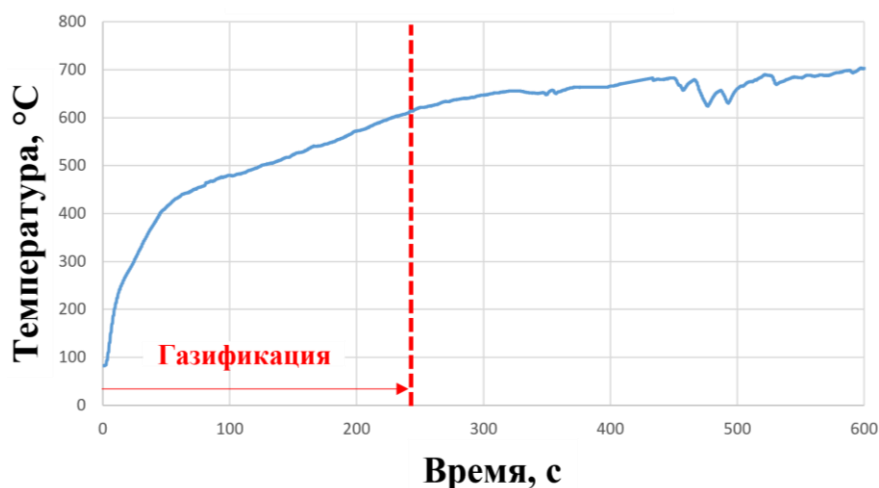


Рисунок 49 – Типичная зависимость средней температуры газа в проточном РГ от времени, измеренная термопарой при рабочей частоте установки 2 Гц [126]

4.5.2 Результаты экспериментов

Эксперименты показывают, что время газификации и затраты горючей метанокислородной смеси при частоте ИДП 2 Гц, необходимые для полной газификации органических веществ в порции ОПП массой 1 кг, составляют 240 с и 1.4 кг соответственно. При работе же ИДП с частотой 1 Гц для полной газификации органических веществ в ОПП требуется больше времени (350 с), но меньше горючей смеси (около 1.0 кг). Таким образом, рабочая частота ИДП 1 Гц более предпочтительна из экономических соображений, но менее предпочтительна по производительности.

Теперь рассмотрим свойства газообразных и твердых продуктов газификации ОПП. В таблице 18 показан состав газовой смеси, образующейся при газификации ОПП с рабочей частотой ИДП 2 Гц соответственно. Отходящие газы в основном состоят из CO_2 (52.2 об.%), CO (25.1 об.%), H_2 (15.7 об.%), N_2 (3.4 об.%) и CH_4 (2.3 об.%), причем доля горючих компонентов достигает 45 об.%.

В таблице 19 сравниваются распределения частиц по размерам для пяти различных образцов ОПП, причем указаны средние значения по трем измерениям для каждого образца. Образцы 1 и 2 извлечены из проточного РГ, а образцы 3, 4 и 5 – из системы очистки отходящих газов после завершения экспериментов: образцы 3 и 4 – из большого циклона, а образец 5 – из первого малого циклона. Зольные частицы наибольшего среднего размера (200–400 мкм) накапливаются в проточном реакторе, тогда как самые мелкие зольные частицы (20–30 мкм)

Таблица 18 – Типичный состав отходящих газов [126]

Вещество	Объемная доля, % сух.
CO_2	52.25
C_2H_4	0.13
C_2H_6	0.28
C_3H_8	0.02
H_2	15.69
O_2	0.82
N_2	3.44
CH_4	2.25
CO	25.12
Всего	100.00

выносятся из проточного РГ с отходящими газами и улавливаются циклонами системы очистки отходящих газов.

Подавляющее большинство зольных частиц (80–100%) в проточном РГ имеют субмиллиметровые размеры. Металлические включения всех видимых размеров накапливаются лишь в проточном РГ, а в образцах, извлеченных из циклонов, не обнаруживаются. Зольные частицы, захваченные в большом циклоне, в целом крупнее частиц, захваченных в первом малом циклоне: доля мельчайших субмикронных частиц в первом малом циклоне в 3–4 раза больше, чем в большом циклоне. В целом, большинство (80–100%) частиц имеют субмиллиметровые размеры для всех исследованных образцов ОПП. При подведении материального баланса оказалось, что часть твердой массы, уносимая из проточного РГ с отходящими газами, составляет около 20% от исходной твердой массы ОПП (стекловолокно и электронные компоненты) и лишь частично (около 10%) улавливается системой очистки отходящих газов.

На рисунке 50 представлены фотографии твердых остатков газификации ОПП (см. рисунок 50а) и ОПП, залитых органическим компаундом (см. рисунок 50б).

Таблица 19 – Распределение зольных частиц по размерам для пяти образцов ОПП после ВТМХГ переработки [126]

Размер	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
менее 1 мкм	2%	2%	5%	4%	15%
1–10 мкм	2%	0%	25%	2%	42%
10–100 мкм	51%	38%	70%	94%	42%
100–1000 мкм	45%	60%	0%	0%	1%
более 1 мм	0%	0%	0%	0%	0%
Макс.					
80–100%	200–300 мкм	200–400 мкм	20–30 мкм	20–30 мкм	(1–5)/(20–60) мкм



а

б

Рисунок 50 – Фотографии твердых остатков газификации [126]: а – ОПП; б – ОПП, залитых органическим компаундом

Твердые остатки состоят из мелкого зольного порошка и металлических включений разных размеров. Для получения гранулометрического состава проб зольного порошка твердые остатки сначала освобождаются вручную от видимых металлических включений, а затем от каждой пробы отбираются по три образца из разных мест, которые анализируются методом влажной лазерной дифракции.

На рисунке 51 показано распределение частиц по размерам на примере образца 3 из таблицы 19. Около 30% всех частиц имеют размер менее 10 мкм, тогда как остальные 70% имеют размер в диапазоне от 10 до 100 мкм. Столь мелкий зольный порошок – результат термомеханического воздействия сильными импульсными УВ, подаваемыми в проточный РГ из ИДП.

В таблице 20 приведен элементный состав твердых остатков, определенный при сжигании пробы образца в CHNS/O-анализаторе. Анализ проведен для тех же образцов, что и в таблице 19: образцы 1 и 2 отобраны из проточного РГ, а образцы 3, 4 и 5 — из системы очистки отходящих газов после завершения экспериментов. Кроме того, количество углерода в образцах 1 и 2 оказалось на порядок ниже, чем в образцах 3, 4 и 5, а водород и азот вообще не обнаруживаются. Это свидетельствует

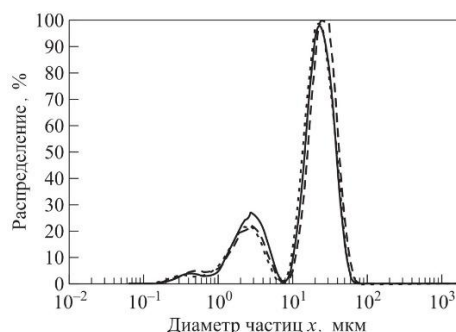


Рисунок 51 – Пример распределения зольных частиц по размерам [126], полученного методом влажной лазерной дифракции (образец 3 из таблицы 19, три пробы)

Таблица 20 – Данные по элементному составу твердых остатков газификации ОПП [126]

Элемент	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
C, %	1.59	1.80	14.42	9.35	24.18
H, %	—	—	1.24	0.30	1.39
N, %	—	—	0.48	—	0.64
Ash, %	101.00*	100.70*	80.55	88.20	70.73
Σ , %	102.59	102.50	96.69	97.85	96.94

* При сжигании образцов 1 и 2 масса золы оказалась выше 100%. Увеличение массы происходит вследствие окисления неорганических компонентов.

о образцах 3, 4 и 5, а водород и азот вообще не обнаруживаются. Это свидетельствует о полной газификации (более 98%) органических соединений в образцах 1 и 2.

Газификация образцов 3, 4 и 5 составляет от 76 до 91 %, а зольность в этих образцах находится в пределах от 70 до 90 %. Из этого следует, что зольные частицы, унесенные из проточного РГ с выходящими газами, газифицируются частично. Способы повышения степени газификации органического сырья обсуждаются в [104]. Один из них – использование последовательно соединенных проточных РГ, позволяющих газам и частицам перетекать из одного проточного РГ в другой, что увеличивает среднее время пребывания частиц отходов в среде ВГА и, следовательно, повышает эффективность газификации.

Качественный анализ методом рентгеновской флуоресценции показывает, что твердые остатки переработки ОПП содержат Sn, Pb, Cu, Ni, Fe, In, Cd, Zn, Ca, Si, Al, Ti, Ni и Cl. В представленных на анализ образцах благородные металлы Ag, Au и Pt не обнаружены. Поскольку в состав стекловолокна входят кальций, кремний и алюминий, эти элементы обнаружены во всех образцах. Остальные элементы обнаруживаются в электронных компонентах и в припое. В таблице 21 представлен минеральный состав твердых остатков. Образцы те же, что и в таблицах 19 и 20. Видно, что твердые остатки в основном содержат олово, свинец, медь и железо.

Таблица 21 – Состав твердых остатков ОПП после газификации [126]

Элемент	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
Fe, %	0.400	0.800	0.500	0.800	0.400
Zn, %	0.200	—	0.200	0.080	0.200
In, %	—	0.007	0.060	0.001	0.500
Cd, %	—	—	1.000	1.400	—
Cu, %	2.800	1.600	1.200	1.200	1.200
Sn, %	8.800	3.300	11.000	18.200	18.100
Pb, %	2.200	2.100	4.800	8.100	9.600
Ni, %	0.002	0.020	0.030	0.001	0.001

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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бريدская П.О., Никитина О.В., Стифеев А.И., Лазарев В.И., Цыганова Н.В. Отходы промышленности и сельского хозяйства - ценное сырье для вторичного использования // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. — 2023. — № 2. — С. 72–81.
2. Лобачева Г.К. Состояние вопроса об отходах и современных способах их переработки. — Волгоград: Волгоградский государственный университет, 2005. — 176 с.
3. Шаманова О.Р., Приходько Н.А., Надирова Ж.К. Некоторые социальные и технологические аспекты проблемы переработки твердых бытовых отходов // Вестник Казахстанско-Американского свободного университета. — 2006. — № 3. — С. 164–167.
4. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2007 году». — Москва: АНО «Центр международных проектов», 2008. — 504 с.
5. Трегер Ю.А., Розанов В.Н. Оценка выбросов диоксинов из основных источников в Архангельской, Мурманской областях и в Республике Коми // Экология и промышленность России. — 2010. — № 7. — С. 46–49.
6. Пономарев И.В. Проблема твердых бытовых отходов. ТБО в Московском регионе. — Москва: Финансовая академия при Правительстве Российской Федерации, 2000. — 53 с.
7. Зибрак И.А., Патийчук И.О. ПХБ содержащее оборудование в отраслях топливно-энергетического комплекса: итоги пилотной инвентаризации // Экологический вестник России. — 2016. — № 7. — С. 22–25.
8. Янин Е.П. Полихлорированные бифенилы в окружающей среде. — Москва: Диалог МГУ, 1997. — 35 с.
9. Островский Н.В. Обращение с отходами. — Москва: ИТК «Дашков и К», 2022. — 538 с.
10. Розанов В.Н., Трегер Ю.А. Оценка выбросов диоксинов основных

источников в РФ // Экология и промышленность России. — 2011. — № 2. — С. 32–35.

11. Ямак Л.П., Провизен Е.В., Бозин Д.В., Пономарева Ю.В., Филобок М.Л., Суслов О.Н. Инвентаризация и мониторинг диоксинов в Краснодарском крае // Экология производства. — 2008. — № 11. — С. 27–34.

12. Об утверждении Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года // Вестник ветеринарии. — 2023. — № 1. — С. 11–29.

13. Фролов С.М. Газификация органических отходов ультраперегретым водяным парами диоксидом углерода // Горение и взрыв. — 2021. — Т. 14, № 3. — С. 74–97.

14. Higman C., Van der Burgt M. Gasification. — Boston: Gulf Professional Publisher, 2003. — 391 p.

15. Rezaian J., Cheremisinoff N. Gasification technologies: A primer for engineers and scientists. — Boca Raton: Taylor and Francis Group, CRC Press, 2005. — 360 p.

16. Basu P. Biomass gasification and pyrolysis: Practical design. — Burlington: Academic Press, 2010. — 365 p.

17. Bain R.L., Broer K. Gasification // Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power / Ed. by R.C. Brown. — Chichester: John Wiley and Sons, 2011. — P. 47–77. — 330 p.

18. Bates R.B., Ghoniem A.F. Biomass torrefaction: modeling of volatile and solid product evolution kinetics // Bioresource Technology. — 2012. — V. 124, № 1. — P. 460–469.

19. Chen W.H., Peng J., Bi X.T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications // Renewable and Sustainable Energy Reviews — 2017. — V. 44, № 1. — P. 847–866.

20. Quaak P., Knoef H., Stassen H. Energy from biomass: A review of combustion and gasification technologies // The World Bank Technical Paper № 422. — Washington: World Bank, 1999. — P. 26–53. — 98 p.

21. Santoleri J.J., Reynolds J., Theodore L. Introduction to hazardous waste. — New York: Wiley-Interscience, 2000. — 656 p.
22. Ahrenfeldt J., Thomsen T.P., Henriksen U., Clausen L.R. Biomass gasification cogeneration – A review of state-of-the-art technology and near future perspectives // *Applied Thermal Engineering*. — 2013. — V. 50, № 2. — P. 1407–1417.
23. Ismail T.M., El-Salam M.A. Parametric studies on biomass gasification process on updraft gasifier high temperature air gasification // *Applied Thermal Engineering*. — 2017. — V. 112, № 1. — P. 1460–1473.
24. Губанова Н.Я. Избранные лекции по курсу химической экологии. — Краснодар: Кубанский государственный аграрный университет, 2003. — 139 с.
25. Karl J., Proll T. Steam gasification of biomass in dual fluidized bed gasifiers: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. — 2018. — V. 98, № 1. — P. 64–78.
26. Abanades S., Rodat S., Boujjat H. Solar thermochemical green fuels production: A review of biomass pyro-gasification, solar reactor concepts and modelling methods // *Energies*. — 2021. — V. 14, № 5. — 1494: 1–33.
27. Wu H., Liu Q., Bai Z., Xie G., Zheng J., Su B. Thermodynamics analysis of a novel steam/air biomass gasification combined cooling, heating and power system with solar energy // *Applied Thermal Engineering*. — 2020. — V. 164. — 114494: 1–14.
28. Bartocci P., Zampilli M., Bidini G., Fantozzi F. Hydrogen-rich gas production through steam gasification of charcoal pellet // *Applied Thermal Engineering*. — 2018. — V. 132. — P. 817–823.
29. Jayaraman K., Goekalp I., Jeyakumar S. Estimation of synergetic effects of CO₂ in high ash coal-char steam gasification // *Applied Thermal Engineering*. — 2017. — V. 110. — P. 991–998.
30. Zheng X., Ying Z., Wang B., Chen C. Hydrogen and syngas production from municipal solid waste (MSW) gasification via reusing CO₂ // *Applied Thermal Engineering*. — 2018. — V. 144. — P. 242–247.

31. Darivakis G.S., Howard J.B., Peters W.A. Release rates of condensables and total volatiles from rapid devolatilization of polyethylene and polystyrene // *Combustion Science and Technology*. — 1990. — V. 74. — P. 267–281.
32. Ki-Bum P., Yong-Seong J., Begum G., Joo-Sik K. Characteristics of a new type continuous two-stage pyrolysis of waste polyethylene // *Energy*. — 2019. — V. 166. — P. 343–351.
33. Chen Z., Zhang X., Gao L., Li S. Thermal analysis of supercritical water gasification of coal for power generation with partial heat recovery // *Applied Thermal Engineering*. — 2017. — V. 111. — P. 1287–1295.
34. Jared P, Ciferno J., Marano J. Benchmarking biomass gasification technologies for fuels, chemicals and hydrogen production // U.S. Department of Energy National Energy Technology Laboratory. — 2002. — 58 p.
35. Rauch R., Hrbek J., Hofbauer H. Biomass gasification for synthesis gas production and applications of syngas // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*. — 2014. — V. 3, № 4. — P. 343–362.
36. Ma W., Wenga T., Frandsen F.J., Yan B., Chen G. The fate of chlorine during MSW incineration: Vaporization, transformation, deposition, corrosion and remedies // *Progress in Energy and Combustion Science*. — 2020. — V. 76. — 100789: 1–39.
37. Holladay J.D., Hu J, King D.L., Wang Y. An overview of hydrogen production technologies // *Catalysis Today*. — 2009. — V. 139. — P. 244–260.
38. Ruj B., Ghosh S. Technological aspects for thermal plasma treatment of municipal solid waste—A review // *Fuel Processing Technology*. — 2014. — V. 126. — P. 298–308.
39. Mazzoni L., Janajreh I., Elagroudy S., Ghenai C. Modeling of plasma and entrained flow co-gasification of MSW and petroleum sludge // *Energy*. — 2020. — V. 196. — 117001: 1–14.
40. Lahijani P., Zainal Z.A., Mohamed A.R., Mohammadi M. Microwave-enhanced CO₂ gasification of oil palm shell char // *Bioresource Technology*. — 2014. — V. 158. — P. 193–200.

41. He L., Ma Y., Yue C., Wu J., Li S., Wang Q., Wang B. Transformation mechanisms of organic S/N/O compounds during microwave pyrolysis of oil shale: A comparative research with conventional pyrolysis // *Fuel Processing Technology*. — 2021. — V. 212. — 106605: 1–11.

42. Arena U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review // *Waste Management*. — 2012. — V. 32, № 4. — P. 625–639.

43. URL: http://news.cleartheair.org.hk/wp-content/uploads/2013/05/Microsoft-Power-Point-WPC_USEA_Annual_Meeting_Presentation_-_V21.pdf (дата обращения 28.07.2025).

44. Wnukowski M. Decomposition of tars in microwave plasma – preliminary results // *Ecological Engineering*. — 2014. — V. 15, № 3. — P. 23–28.

45. Indrawan N., Mohammad S., Kumar A., Huhnke R.L. Cothran C. Modeling low temperature plasma gasification of municipal solid waste // *Environmental Technology and Innovation*. — 2019. — V. 15. — 100412: 1–12.

46. Fabry F., Rehmet C., Rohani V., Fulcheri L. Waste gasification by thermal plasma: A review // *Waste Biomass Valor*. — 2013. — V. 4. — P. 421–439.

47. Shadle L.J., Indrawan N., Ronald W. B., Bennett J. Gasification Technology // *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation* / Ed. by M. Lackner, B. Sajjadi, W.-Y. Chen. — New York: Springer, 2021. — 90 p.

48. Бебелин И.Н., Волков А.Г., Грязнов А.Н., Малышенко С.П. Разработка и исследование экспериментального водородо-кислородного парогенератора мощностью 10 МВт(т) // *Теплоэнергетика*. — 1997. — № 8. — С. 48–52.

49. Пат. 2648737 РФ. Система комплексной безотходной переработки твердых бытовых и промышленных отходов / Сариев В.Н., Веретенников В.А., Трояченко В.В.; заявл. 08.12.2016; опубл. 28.03.2018.

50. Пат. 2686138 РФ. Способ получения сильно перегретого пара и устройство детонационного парогенератора (варианты) / Фролов С.М., Сметанюк В.А., Авдеев К.А., Набатников С.А.; заявл. 26.02.2018; опубл. 24.04.2019.

51. Saxena S.C., Jotshi C.K. Management and combustion of hazardous wastes //

Progress in Energy and Combustion Science. — 1996. — V. 22, № 5. — P. 401–425.

52. Пат. 2683751 РФ. Способ газификации угля в сильно перегретом водяном паре и устройство для его осуществления / Фролов С.М., Сметанюк В.А., Набатников С.А.; заявл. 24.05.2018; опубл. 01.04.2019.

53. Пат. 2739241 РФ. Способ обезвреживания летучей зоны, образующейся при сжигании отходов, и устройство для его осуществления / Фролов С.М., Набатников С.А., Диесперов К.В., Ачильдиев Е.Р.; заявл. 11.06.2020; опубл. 22.12.2020.

54. Roy G.D., Frolov S.M., Borisov A.A., Netzer D.W. Pulse detonation propulsion: challenges, current status, and future perspective // Progress in Energy and Combustion Science. — 2004. — V. 30, № 6. — P. 545–672.

55. Быковский Ф.А., Ждан С.А., Ведерников Е.Ф. Непрерывная спиновая детонация смесей синтез-газ — воздух // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 4. — С. 60–67.

56. Rauch R., Hrbek J., Hofbauer H. Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas // WIREs Energy Environment. — 2013. — V. 3, № 4. — P. 343–362.

57. Mahinpey N., Gomez A. Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock, and kinetic studies // Chemical Engineering Science. — 2016. — V. 148. — P. 14–31.

58. Awasthi A.K. Shivashankar M., Majumder S. Plastic solid waste utilization technologies: A Review // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — 2017. — V. 263, № 2. — 022024: 1–13.

59. Zhang Y., Xu P., Liang S., Liu B., Shuai Y., Li B. Exergy analysis of hydrogen production from steam gasification of biomass: A review // International Journal of Hydrogen Energy. — 2019. — V. 44, № 28. — P. 14290–14302.

60. Inayat A., Raza M., Khan Z., Ghenai C., Aslam M., Ayoub M.S.M. Flowsheet modeling and simulation of biomass steam gasification for hydrogen production // Chemical Engineering Science. — 2020. — V. 43, № 4. — P. 649–660.

61. Indrawan N., Kumar A., Moliere M., Sallam K.A., Huhnke R.L. Distributed power generation via gasification of biomass and municipal solid waste: A review // *Journal of the Energy Institute*. — 2020. — V. 93, № 6. — P. 2293–2313.
62. Zhan L., Jiang L., Zhang Y., Gao B., Xu Z. Reduction, detoxification and recycling of solid waste / hydrothermal technology: A review // *Chemical Engineering Journal*. — 2020. — V. 390. — 124651: 1–10.
63. Siwal S.S., Zhang Q., Sun C., Thakur S., Gupta V.K., Thakur V.K. Energy production from steam gasification processes and parameters that contemplate in biomass gasifier – A review // *Bioresource Technology*. — 2020. — V. 297. — 122481: 1–11.
64. Roncancio R., Gore J.P. CO₂ char gasification: A systematic review from 2014 to 2020 // *Energy Conversion and Management: X*. — 2021. — V. 10. — 100060: 1–17.
65. Ferreira S., Monteiro E., Brito P., Vilarinho C. A Holistic review on biomass gasification modified equilibrium models // *Energies*. — 2019. — V. 12, № 1. — 160: 1–31.
66. Galvagnoc S., Casu S., Casciaro G., Martino M., Russo A., Portofino S. Steam gasification of Refuse-Derived Fuel (RDF): influence of process temperature on yield and product composition // *Energy Fuel*. — 2006. — V. 20, № 5. — P. 2284–2288.
67. Galvagno S., Casciaro G., Casu S., Martino M., Mingazzini C., Russo A., Portofino S. Steam gasification of tire waste, poplar, and refuse-derived fuel: a comparative analysis // *Waste Management*. — 2009. — V. 29, № 2. — P. 678–689.
68. Umeki K., Yamamoto K., Namioka T., Yoshikawa K. High temperature steam-only gasification of woody biomass // *Applied Energy*. — 2010. — V. 87, № 3. — P. 791–798.
69. Pieratti E., Baratieri M., Ceschini S., Tognana L., Baggio P. Syngas suitability for solid oxide fuel cells applications produced via biomass steam gasification process: experimental and modeling analysis // *Journal of Power*. — 2011. — V. 196, № 23. — P. 10038–10049.
70. Soni C.G., Dalai A.K., Pugsley T., Fonstad T. Steam gasification of meat and

bone meal in a two-stage fixed-bed reactor system // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. — 2011. — V. 6. — P. 71–77.

71. Portofino S., Donatelli A., Iovane P., Innella C., Civita R., Martino M., Matera A.D., Russo A., Cornacchia G., Galvango S. Steam gasification of waste tyre: influence of process temperature on yield and product composition // *Waste Manage.* — 2013. — V. 33, № 3. — P. 672–678.

72. Wilk V., Hofbauer H. Conversion of mixed plastic wastes in a dual fluidized bed steam gasifier // *Fuel*. — 2013. — V. 107. — P. 787–799.

73. Pilon G., Lavoie J.-M. Pyrolysis of switchgrass (*Panicum virgatum* L.) at low temperatures within N₂ and CO₂ environments: product yield study // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. — 2013. — V. 1, № 1. — P. 198–204.

74. Guizani C., Escudero Sanz F.J., Salvador S. Effects of CO₂ on biomass fast pyrolysis: reaction rate, gas yields and char reactive properties // *Fuel*. — 2014. — V. 116, № 2. — P. 310–320.

75. Sadhwani N., Adhikari S., Eden M.R. Biomass gasification using carbon dioxide: effect of temperature, CO₂/C ratio, and the study of reactions influencing the process // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. — 2016. — V. 55, № 10. — P. 2883–2891.

76. Eshun J., Wang L., Ansah E., Shahbazi A., Schimmel K., Kabadi V., Aravamudhan S. Characterization of the physicochemical and structural evolution of biomass particles during combined pyrolysis and CO₂ gasification // *Journal of the Energy Institute*. — 2019. — V. 92, № 1. — P. 82–93.

77. Minkova V., Marinov S.P., Zanzi R., Bjornbom E., Budinova T., Stefanova M. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide // *Fuel Process Technology*. — 2000. — V. 61, № 1. — P. 45–52.

78. Eri Q., Peng J., Zhao X. CFD simulation of biomass steam gasification in a fluidized bed based on a multi-composition multi-step kinetic model // *Applied Thermal Engineering*. — 2018. — V. 129. — P. 1358–1368.

79. Kraft S., Kirnbauer F., Hofbauer H. CPFD simulations of an industrial-sized

dual fluidized bed steam gasification system of biomass with 8 MW fuel input // Powder Technology. — 2017. — V. 190. — P. 408–420.

80. Yan L., Cao Y., Zhou H., He B. Investigation on biomass steam gasification in a dual fluidized bed reactor with the granular kinetic theory // Bioresource Technology. — 2018. — V. 269. — P. 384–392.

81. Qi T., Lei T., Yan B., Chen G., Li Z., Fatehi H. Biomass steam gasification in bubbling fluidized bed for higher- H_2 syngas: CFD simulation with coarse grain model // International Journal of Hydrogen Energy. — 2019. — V. 44, № 13. — P. 6448–6460.

82. Yang S., Fan F., Wei Y., Hu J., Wang H., Wu S. Three-dimensional MP-PIC simulation of the steam gasification of biomass in a spouted bed gasifier // Energy Conversion and Management. — 2020. — V. 210. — 112689: 1–15.

83. Фролов С.М. Влияние турбулентности на среднюю скорость химических превращений: обзор // Горение и взрыв. — 2016. — Т. 9, № 1. — С. 43–58.

84. Billaud J., Valin S., Peyrot M., Salvador S. Influence of H_2O , CO_2 and O_2 addition on biomass gasification in entrained flow reactor conditions: experiments and modelling // Fuel. — 2016. — V. 166. — P. 166–178.

85. Shie J.L., Tsou F.J., Lin K.L., Chang C.Y. Bioenergy and products from thermal pyrolysis of rice straw using plasma torch // Bioresource Technology. — 2010. — V. 101, № 2. — P. 761–768.

86. Hlina M., Hrabovsky M., Kavka T., Konrad M. Production of high quality syngas from argon/water plasma gasification of biomass and waste // Waste Management. — 2014. — V. 34, № 1. — P. 63–66.

87. Agon N., Hrabovsky M., Chumak, Hlina M., Kopecky V. Plasma gasification or refuse derived fuel in a single-stage system using different gasifying agents // Waste Management. — 2016. — V. 47B. — P. 246–255.

88. Hrabovsky M., Hlina M., Kopecky V., Maslani A., Zivny O., Krenek P., Hurba O. Steam plasma treatment of organic substances for hydrogen and syngas production // Plasma Chemistry and Plasma Processing. — 2017. — V. 37, № 3. —

P. 739–762.

89. Wang M., Mao M., Zhang M., Wen G., Yang Q., Su B. Highly efficient treatment of textile dyeing sludge by CO₂ thermal plasma gasification // *Waste Management*. — 2019. — V. 90, № 4. — P. 29–36.

90. Vecten S., Wilkinson M., Bimbo N., Dawson R., Herbert B.M.J. Hydrogen-rich syngas production from biomass in a steam microwave-induced plasma gasification reactor // *Bioresource Technology*. — 2021. — V. 337, № 2. — 125324: 1–8.

91. Piatkowski N., Wieckert C., Steinfeld A. Experimental investigation of a packed-bed solar reactor for the steam gasification of carbonaceous feedstocks // *Fuel Processing Technology*. — 2009. — V. 90, № 3. — P. 360–366.

92. Pat. RU2014/000780. Method of detonation stamping and device for its implementation / Frolov S.M., Smetanyuk V.A., Frolov F.S.; priority 16.10.2014; publ. 21.04.2016.

93. Pat. RU2013/000130. A device for burning fuel in a continuous detonation wave / Frolov S.M., Frolov F.S.; priority 19.02.2013; publ. 08.28.2014.

94. Фролов С.М., Сметанюк В.А., Шамшин И.О., Коваль С.С., Фролов Ф.С., Набатников С.А. Циклическая детонация тройной газовой смеси "пропан–кислород–водяной пар" для получения сильно перегретого водяного пара // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. — 2020. — Т. 490, № 1. — С. 57–61.

95. Фролов С.М., Аксенов В.С., Авдеев К.А., Борисов А.А., Иванов В.С., Коваль А.С., Медведев С.Н., Сметанюк В.А., Фролов Ф.С., Шамшин И.О. Тепловые испытания импульсно-детонационной газовой горелки без принудительного охлаждения // *Горение и взрыв*. — 2013. — № 6. — С. 98–103.

96. Frolov S.M., Smetanyuk V.A., Shamshin I.O., Koval' A.S., Frolov F.S., Nabatnikov S.A. Generation of highly superheated steam by pulsed detonation of the ternary gas "propane–oxygen–steam" mixture // *Combustion and explosion*. — 2019. — V. 12, № 4. — P. 95–103.

97. Frolov S.M., Smetanyuk V.A., Shamshin I.O., Sadykov I.A., Koval' A.S.,

Frolov F.S. Production of highly superheated steam by cyclic detonations of propane and methane-steam mixtures with oxygen for waste gasification // *Applied Thermal Engineering*. — 2021. — V. 183, № 1. — 116195: 1–10.

98. Фролов С.М., Аксенов В.С., Дубровский А.В., Зангиев А.Е., Иванов В.С., Медведев С. Н., Шамшин И.О. Хемиионизационная и акустическая диагностика рабочего процесса в непрерывно-детонационных и импульсно-детонационных камерах сгорания // *Доклады Академии наук*. — 2015. — Т. 465, № 1. — С. 62–67.

99. Фролов С.М., Сметанюк В.А., Сергеев С.С. Реактор для газификации отходов сильно перегретым водяным паром // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. — 2020. — Т. 495, № 1. — С. 71–76.

100. Morin C., Chauveau C., and Gökalp I. Droplet vaporisation characteristics of vegetable oil derived biofuels at high temperatures // *Experimental Thermal and Fluid Science*. — 2000. — V. 21, № 1–3. — P. 41–50.

101. Басевич В., Медведев С.Н., Фролов С.М., Фролов Ф.С., Басара Б., Пришинг П. Макрокинетическая модель для расчета эмиссии сажи в дизеле // *Горение и взрыв*. — 2016. — Т. 9, № 3. — С. 36–46.

102. 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.

103. 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.

104. Frolov S.M. Organic waste gasification by ultra-superheated steam // *Energies*. — 2023. — V. 16, № 1. — 219: 1–11.

105. Фролов С.М., Иванов В.С., Аксёнов В.С., Зангиев А.Э., Шамшин И.О.,

Гусев П.А. Импульсно-детонационный тяговый модуль // Горение и взрыв. — 2018. — Т. 11, № 3. — С. 92–102.

106. Frolov S. M., Ivanov V. S., Basevich V. Ya., Belyaev A. A., Basara B., Priesching P., Suffa M. Flame tracking – particle method for 3D simulation of normal and abnormal (knocking) operation of spark-ignition automotive engines // 25th JUMV International Automotive Conference / Science and Motor Vehicles / Belgrade, Serbia, 2015. — Paper NMV15ASim02: 1–9.

107. URL <https://www.cantera.org>, 2023. Version 3.0.0. doi:10.5281/zenodo.8137090 (дата обращения 05.08.2023).

108. URL <https://shepherd.caltechedu/SDT> (дата обращения 11.09.2023).

109. Frolov S.M., Panin K.S., Smetanyuk V.A. Gasification of liquid hydrocarbon waste by the ultra-superheated mixture of steam and carbon dioxide: A thermodynamic study // *Energies*. — 2024. — V. 17, № 9. — 2126: 1–20.

110. 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.

111. Frolov S.M. Organic waste gasification: A selective review // *Fuels*. — 2021. — V. 2, № 4 — P. 556–651.

112. Пат. 2744454 РФ. Импульсно-детонационный способ получения алкенов и алкинов и устройство для его реализации / Фролов С.М., Авдеев К.А. Набатников С.А., Сметанюк В.А., Шулаков К.Д.; заявл. 18.12.2019; опубл. 09.03.2021.

113. 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. — 3616: 1–19.

114. 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.

115. Фролов С.М., Сметанюк В.А., Сергеев С.С. Реактор для газификации отходов сильно перегретым водяным паром // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. — 2020. — Т. 495, № 1. — С. 71–76.

116. Frolov S.M., Basevich V.Ya., Aksenov V.S., Polikhov S.A. Optimization study of spray detonation initiation by electric discharge // Shock Waves. — 2005. — V. 14, № 3. — P. 175–186.

117. Oost G., Hrabovsky M., Jeremias M. Plasma gasification and pyrolysis. — Boca Raton: CRC Press. — 2022. — 116 p.

118. 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.

119. 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.

120. 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.

121. Коршунова Т.Ю., Логинов О.Н. Нефтешламы: состояние проблемы в РФ и методы снижения их воздействия // Экобиотех. — 2019. — Т. 2, № 1. — С. 75–85.

122. 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.

123. 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. — V. 281, № 4. — 118709: 1–19.

124. 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.

125. 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.

126. 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.

127. Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Кинаренко Л.М. Методы количественного органического элементного микроанализа / Под ред. Н.Э. Гельман. — Москва: Издательство «Химия», 1987. — 296 с.