

ГАЗИФИКАЦИЯ НЕФТЕШЛАМОВ И НЕФТЕКОКСА МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННОЙ ПУШКИ

С. М. Фролов¹, В. А. Сметанюк², И. А. Садыков³, А. С. Силантьев⁴, Ф. С. Фролов⁵,
Р. Г. Гапар⁶, В. Я. Попкова⁷, Я. К. Хасяк⁸, А. Г. Буяновская⁹, Р. У. Таказова¹⁰,
Т. В. Дударева¹¹, В. Г. Бекешев¹², А. Б. Воробьев¹³, А. В. Иноземцев¹⁴, Я. О. Иноземцев¹⁴

Аннотация: Новая технология газификации органических отходов высокотемпературным газифицирующим агентом (ВГА) на основе продуктов газовой детонации метанокислородной смеси с температурой выше 1500–2000 °С применена для газификации трех видов нефтеотходов: грунтового нефтешлама (ГН), резервуарного нефтешлама (РН) и нефтекокса — продукта вторичной переработки нефти, которые представляют собой смеси разветвленных алифатических углеводородов с небольшим количеством ароматических углеводородов, содержат большое количество углерода (77–85 %(вес.)) и серы (2,1–3,5 %(вес.)) и имеют высшую теплоту сгорания на уровне 28–36 МДж/кг. Эксперименты показывают, что сухие продукты газификации содержат 80–90 %(об.) горючего газа, который содержит 40%–45% СО, 28%–32% Н₂, 5%–10% СН₄ и 4%–7% неконденсируемых С₂–С₃ углеводородов. Процесс газификации сопровождается уносом массы из реактора в виде ультрадисперсных твердых зольных частиц размером около 1 мкм. Зольные частицы имеют мезопористую структуру с удельной поверхностью от 3,3 до 15,2 м²/г и широким разбросом размеров пор от 3 до 50 нм. Измеренные температуры стенки реактора-газификатора (600–630 °С) хорошо согласуются с расчетным значением термодинамической равновесной температуры продуктов газификации (приблизительно 730 °С). Измеренное содержание СО в продуктах газификации хорошо согласуется с термодинамическим расчетом, а пониженное содержание Н₂ и повышенные содержания СН₄, СО₂ и С_xН_y, по-видимому, связаны с неоднородным распределением массового отношения «отходы/ВГА» в реакторе-газификаторе. Для повышения выхода водорода необходимо улучшать смешение отходов с ВГА. Предложено смешивать измельченный нефтекокс с нефтешламом с образованием пасты и подавать комбинированные отходы в реактор-газификатор с помощью поршневого податчика специальной конструкции.

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

DOI: 10.30826/CE24170207

EDN: RIVRAW

Литература

1. Hameed Z., Aslam M., Khan M., Maqsood K., Atabani A. E., Ghauri M., Shahzad Khurram M., Rehan M., Nizami A.-S. Gasification of municipal solid waste blends with biomass for energy production and resources recovery: Current status, hybrid technologies and innovative prospects // *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2021. Vol. 136. P. 110375. doi: 10.1016/j.rser.2020.110375.
2. Roncancio R., Gore J. P. CO₂ char gasification: A systematic review from 2014 to 2020 // *Energ. Convers. Manage.*, 2021. Vol. 10. P. 100060.
3. Oliveira M., Ramos A., Ismail T. M., Monteiro E., Rouboa A. A review on plasma gasification of solid residues: Recent advances and developments // *Energies*, 2022. Vol. 15. P. 1475. doi: 10.3390/en15041475.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

¹⁴Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, vectr1@yandex.ru

4. Chun Y. N., Song H. G. Microwave-induced carbon–CO₂ gasification for energy conversion // *Energy*, 2020. Vol. 190. P. 116386.
5. Yi F., Manosh C. P., Sunita V., Xian L., Young-Kwon P., Siming Y. Concentrated solar thermochemical gasification of biomass: Principles, applications, and development // *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2021. Vol. 150. P. 11484. doi: 10.1016/j.rser.2021.111484.
6. Larsson A., Kuba M., Berdugo Vilchesa T., Seemann M., Hofbauer H., Thunman H. Steam gasification of biomass — typical gas quality and operational strategies derived from industrial-scale plants // *Fuel Process. Technol.*, 2021. Vol. 212. P. 106609.
7. Maric J., Berdugo Vilches T., Pissot S., Cañete Vela I., Gyllenhammar M., Seemann M. Emissions of dioxins and furans during steam gasification of Automotive Shredder residue; experiences from the Chalmers 2–4-MW indirect gasifier // *Waste Manage.*, 2020. Vol. 102. P. 114–121. doi: 10.1016/j.wasman.2019.10.037.
8. Frolov S. M. Organic waste gasification: A selective review // *Fuels*, 2021. Vol. 2. P. 556–651. doi: 10.3390/fuels2040033.
9. Tsekos C., del Grosso M., de Jong W. Gasification of woody biomass in a novel indirectly heated bubbling fluidized bed steam reformer // *Fuel Process. Technol.*, 2021. Vol. 224. P. 107003. doi: 10.1016/j.fuproc.2021.107003.
10. Hess J. R., Ray A. E., Rials T. G. Advancements in biomass feedstock preprocessing: Conversion ready feedstocks. — *Frontiers Media SA*, 2020. Vol. 7. 319 p.
11. Фролов С. М., Сметанюк В. А., Авдеев К. А., Хабатников С. А. Способ получения сильно перегретого пара и устройство детонационного парогенератора (варианты). Патент РФ № 2686138 от 24.04.2019. Приоритет от 26.02.2018.
12. Shahabuddin M., Alam M. T., Krishna B. B., Bhaskar T., Perkins G. A review on the production of renewable aviation fuels from the gasification of biomass and residual wastes // *Bioresource Technol.*, 2020. Vol. 312. P. 123596. doi: 10.1016/j.biortech.2020.123596.
13. Frolov S. M., Smetanyuk V. A., Sadykov I. A., Silantiev A. S., Shamshin I. O., Aksenov V. S., Avdeev K. A., Frolov F. S. Natural gas conversion and liquid/solid organic waste gasification by ultra-superheated steam // *Energies*, 2022. Vol. 15. P. 3616. doi: 10.3390/en15103616.
14. Frolov S. M., Smetanyuk V. A., Sadykov I. A., Silantiev A. S., Shamshin I. O., Aksenov V. S., Avdeev K. A., Frolov F. S. Natural gas conversion and organic waste gasification by detonation-born ultra-superheated steam: Effect of reactor volume // *Fuels*, 2022. Vol. 3. P. 375–391. doi: 10.3390/fuels3030024.
15. Фролов С. М., Сметанюк В. А., Сергеев С. С. Реактор для газификации отходов сильно перегретым водяным паром // *Докл. Акад. наук. Химия, науки о материалах*, 2020. Т. 495. С. 71–76. doi: 10.31857/S2686953520060151.
16. Панин К. С., Сметанюк В. А., Фролов С. М. Газификация жидких углеводородных отходов высокотемпературными продуктами газовой детонации: термодинамические расчеты состава и температуры получаемого синтез-газа // *Горение и взрыв*, 2024. Т. 17. № 1. С. 74–94. doi: 10.30826/CE24170107.
17. Frolov S. M., Smetanyuk V. A., Sadykov I. A., Silantiev A. S., Shamshin I. O., Aksenov V. S., Avdeev K. A., Frolov F. S. Natural gas conversion and organic waste gasification by detonation-born ultra-superheated steam: Effect of reactor volume // *Fuels*, 2022. Vol. 3. No. 3. P. 375–391. doi: 10.3390/fuels3030024.
18. Frolov S. M., Silantiev A. S., Sadykov I. A., et al. Composition and textural characteristics of char powders produced by thermomechanical processing of sunflower seed husks // *Powders*, 2023. Vol. 2. P. 624–638. doi: 10.3390/powders2030039.
19. Frolov S. M., Silantiev A. S., Sadykov I. A., Smetanyuk V. A., Frolov F. S., Hasiak J. K., Vorob'ev A. B., Inozemtsev A. V., Inozemtsev J. O. Gasification of waste machine oil by the ultra-superheated mixture of steam and carbon dioxide // *Waste*, 2023. Vol. 1. P. 515–531. doi: 10.3390/waste1020031.
20. Frolov S. M. Organic waste gasification by ultra-superheated steam // *Energies*, 2023. Vol. 16. P. 219. doi: 10.3390/en16010219.
21. Distaso E., Amirante R., Calò G., De Palma P., Tamburrano P., Reitz R. D. Predicting lubricant oil induced pre-ignition phenomena in modern gasoline engines: The reduced GasLube reaction mechanism // *Fuel*, 2020. Vol. 281. P. 118709. doi: 10.1016/j.fuel.2020.118709.
22. SDToolBox — numerical tools for shock and detonation wave modeling. <https://shepherd.caltech.edu/EDL/PublicResources/SDT/>.
23. Goodwin D. G., Moffat H. K., Schoegl I., Speth R. L., Weber B. W. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes, 2023. Version 3.0.0. doi: 10.5281/zenodo.8137090.
24. Басевич В. Я., Беляев А. А., Сметанюк В. А., Фролов С. М., Фролов Ф. С. Детальный кинетический механизм окисления и горения метана в присутствии диоксида серы // *Горение и взрыв*, 2017. Т. 10. № 1. С. 16–20.
25. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Am. Chem. Soc.*, 1938. Vol. 60. No. 2. P. 309–319. doi: 10.1021/ja01269a023.
26. Barret E. P., Joyner L. C., Halenda P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *J. Am. Chem. Soc.*, 1951. Vol. 73. No. 1., P. 373–380. doi: 10.1021/ja01145a126.
27. Гельман Н. Э., Терентьева Е. А., Шанина Т. М., Купаренко Л. М. Методы количественного органического элементного микроанализа / Под ред. Н. Э. Гельмана. — М.: Химия, 1987. 292 с.
28. ГОСТ 147-2013 (ISO 1928:2001). Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания.

Поступила в редакцию 20.03.2024