

На правах рукописи



Цветкова Юлия Юрьевна

**ПОГЛОЩЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ
КАЛЬЦИЕВЫМИ СОРБЕНТАМИ ПРИ
ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ТОПЛИВ И ГОРЮЧИХ
ОТХОДОВ**

1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии РАН в рамках проекта КНП (Соглашение от 24.04.2024 № 075-15-2024-543).

Научный руководитель: **Кислов Владимир Михайлович**, кандидат физико-математических наук, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты: **Медведев Сергей Павлович**, доктор физико-математических наук, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, г. Москва, главный научный сотрудник.

Билера Игорь Васильевич, кандидат химических наук, Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва, ведущий научный сотрудник.

Ведущая организация: ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, г. Черноголовка.

Защита состоится «15» декабря 2026 г. в _____ на заседании диссертационного совета 24.1.108.02 при Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии РАН по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Проспект академика Семёнова д.7, зал заседаний, корпус 1/2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте ФИЦ ПХФ и МХ РАН: <https://icp-ras.ru>

Автореферат диссертации разослан « » октября 2026 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
кандидат физико-
математических наук



Подлесный
Дмитрий Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Актуальность исследования, посвященного поглощению серосодержащих газов кальциевыми сорбентами при фильтрационном горении конденсированных топлив и отходов, обусловлена современными экологическими, энергетическими и технологическими вызовами. В условиях глобальных изменений климата и ужесточения экологических стандартов возрастает необходимость снижения выбросов вредных веществ, особенно серосодержащих соединений, таких как диоксид серы (SO_2), вызывающих кислотные дожди и негативное воздействие на здоровье человека [1]. Использование кальциевых сорбентов, таких как известняк, мел и мрамор, позволяет эффективно связывать SO_2 в процессе горения, снижая концентрацию вредных веществ в выбросах [2].

Эффективность улавливания зависит от свойств сорбентов, температуры, состава топлива и режимов работы реакторов, что требует проведения комплексных исследований для оптимизации процессов нейтрализации [3, 4]. Внедрение технологий нейтрализации серы на стадии горения способствует уменьшению коррозии, сокращению затрат на очистку газов и повышению экологической безопасности энергетического цикла.

Особое значение имеет переработка отходов, таких как шины и нефтяные остатки, что способствует экологически безопасной утилизации и снижению выбросов. В условиях роста стоимости очистных систем и необходимости повышения экологической эффективности, интеграция методов улавливания серосодержащих газов в процессах сжигания и газификации становится актуальной.

Таким образом, исследование процессов нейтрализации серосодержащих газов кальциевыми сорбентами при фильтрационном горении является важным направлением для развития экологически безопасных и ресурсосберегающих технологий в энергетике.

Цель диссертационной работы состояла в установлении закономерностей нейтрализации серосодержащих газов кальциевыми сорбентами при газификации конденсированных топлив в режиме фильтрационного горения, выявлении основных факторов, влияющих на эффективность поглощения соединений серы, получении основных данных для их дальнейшего практического использования.

Задачи:

1. Провести термодинамический анализ устойчивости сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов в восстановительной и окислительной средах и определить наиболее эффективный сорбент и параметрические области устойчивости продуктов нейтрализации.

2. Оценить максимальное количество диоксида серы, выделяемого в газовую фазу при разложении сульфата кальция в реальных условиях прохождения волны фильтрационного горения.

3. Экспериментально исследовать зависимости распределения серы между фазами при пиролизе различных серосодержащих топлив в смеси с сорбентами. Получить экспериментальные данные о влиянии вида сорбента и условий газификации смеси на эффективность удерживания серы в твердой фазе

4. Экспериментально изучить закономерности нейтрализации соединений серы при газификации модельных смесей и реальных топлив в реакторе фильтрационного горения.

Научная новизна

Разработан комплексный подход к выбору оптимальных кальцийсодержащих сорбентов для нейтрализации серы при газификации твердых топлив в условиях фильтрационного горения, основанный на термодинамическом анализе стабильности сульфатов и сульфидов металлов.

Впервые проведено систематическое исследование закономерностей нейтрализации серосодержащих соединений при газификации конденсированных топлив в режиме фильтрационного горения при введении в реактор-газификатор кальциевых сорбентов.

Экспериментально найдены зависимости степени поглощения серы от количества введенного в шихту сорбента, удельной поверхности сорбента, размера частиц сорбента и температуры горения.

Дана количественная оценка степени поглощения серы в зависимости от содержания кальциевых сорбентов и температурного режима газификации.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость результатов исследования заключается в том, что полученные соискателем закономерности дополняют знания о химических процессах взаимодействия газообразных соединений серы с кальциевыми сорбентами в условиях высокотемпературных режимов газификации и горения конденсированных топлив.

Практическая значимость работы заключается в разработке рекомендаций по выбору и использованию кальцийсодержащих сорбентов, создании научных основ для внедрения технологий нейтрализации серы при сжигании конденсированных топлив, определении оптимальных режимов горения для повышения эффективности и экономичности улавливания серосодержащих газов

Реализованная схема газификации с использованием кальциевых сорбентов позволяет значительно снизить выбросы серосодержащих газов в атмосферу, что способствует снижению экологической нагрузки, затрат и развитию более экологичных и безопасных технологий в энергетике.

Методология и методы исследования. Методология исследований, выполненных в диссертационной работе, основана на системном подходе, включающем использование теоретических, расчетных и экспериментальных методов для оценки процессов нейтрализации серосодержащих газов при газификации конденсированных топлив.

Состав и свойства используемых топлив определяли с помощью технического, элементного и термогравиметрического анализа. Сорбенты характеризовали анализатором удельной площади поверхности и размеров пор, сканирующей электронной микроскопией. Зольный остаток анализировали на элементном анализаторе, сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе и рентгеновском порошковом дифрактометре. Для изучения распределения температуры в лабораторном реакторе использовали контактный метод измерения с помощью хромель-алюмелевых термопар (оборудование и программный комплекс ZetLab). Анализ проб газообразных продуктов проводили с помощью газовой хроматографии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Термодинамический анализ устойчивости сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов в восстановительной и окислительной средах как метод для определения наиболее эффективного сорбента для нейтрализации серосодержащих газов, образующихся при газификации конденсированных топлив.
2. Закономерности нейтрализации серосодержащих соединений при газификации конденсированных топлив в режиме фильтрационного горения при введении в реактор-газификатор кальциевых сорбентов.
3. Степень поглощения серы определяется типом кальциевого сорбента в шихте и формой соединений серы в топливе: сульфиды поглощаются эффективнее, чем сульфаты.
4. Закономерности распределения серы между твёрдым остатком топлива, сорбентом и газовой фазой на стадии пиролиза в муфельной печи.
5. Влияние кратности превышения добавки кальциевого сорбента относительно минимального теоретического значения на эффективность поглощения серы в реакторе фильтрационного горения.

Личный вклад автора.

Автор участвовал в постановке и обосновании основной части исследований по изучению закономерностей поглощения серосодержащих газов кальциевыми сорбентами при газификации конденсированных топлив в режиме фильтрационного горения. Интерпретация экспериментальных результатов и формулировка выводов осуществлялись совместно с научным руководителем. Автор принимал участие в разработке и создании экспериментальной установки – вертикального шахтного реактора периодического действия с диаметром 50 мм с системой улавливания смол и кислых газов, а также принимал непосредственное участие в планировании и проведении экспериментов и написании статей.

Степень достоверности и обоснованность полученных результатов обеспечивается: 1) согласованностью полученных в работе данных об основных характеристиках процесса газификации

конденсированных топлив (состав газообразных продуктов, скорость горения, максимальная температура) с данными работ других авторов для аналогичных систем в областях пересечения параметров; 2) воспроизводимостью и статистической достоверностью полученных результатов; 3) независимой экспертизой, проведенной при рецензировании опубликованных статей.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: Симпозиум «Современная химическая физика» (2020, 2022, 2025 гг.), г. Туапсе; Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых (2018, 2019 гг.), г. Черноголовка; Всероссийский симпозиум по горению и взрыву (2020, 2022 гг.), г. Черноголовка; Международный Российско-Казахстанский Симпозиум «Углекислота и экология Кузбасса» (2021, 2022, 2023 гг.), г. Кемерово; Международная научная конференция "Современная химическая физика - на стыке физики, химии и биологии" (2021, 2026 гг.), г. Черноголовка; International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments (2022, 2024, 2026 гг.), г. Самара; XVI Минский международный форум по тепломассообмену (2020, 2026 гг.), г. Минск, Белоруссия.

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 11 статей, в том числе 9 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК и индексируемых в Scopus и Web of Science, а также 24 тезисов докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 114 страницах. Содержит 31 рисунок и 6 таблиц. Список литературы включает 141 библиографическое наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, описаны объекты и метод исследования, сформулированы цели и задачи работы, новизна, теоретическая и практическая ценность полученных

результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обширный обзор современных методов термической переработки твердых топлив и горючих отходов. Рассмотрены основные технологические процессы, такие как прямое сжигание, пиролиз и газификация, а также их преимущества и ограничения в различных сферах применения. Особое внимание уделено классификации и характеристике различных типов газогенераторов, включая газификацию с неподвижным, псевдоожиженным и движущимся слоем, а также технологиям газификации в режиме фильтрационного горения [5-9]. В разделе освещаются современные методы улавливания и нейтрализации серосодержащих соединений, такие как мокрые, полусухие и сухие системы очистки дымовых газов, а также интеграционные подходы, позволяющие осуществлять нейтрализацию серы непосредственно в процессе газификации [10-14]. Проведенный анализ подчеркивает важность развития комплексных технологий, совмещающих газификацию топлив и нейтрализацию серосодержащих соединений непосредственно в процессе газификации, поскольку это позволяет существенно снизить концентрацию загрязнителей ещё до стадии очистки дымового газа.

Во второй главе «Выбор сорбента. Термодинамическая оценка» обоснован метод поглощения серосодержащих газов при газификации твёрдых топлив за счёт введения кальцийсодержащих сорбентов в шихту противоточного реактора фильтрационного горения (рис. 1). Показано, что пространственное разделение зон в реакторе (сушки, пиролиза, горения) создаёт благоприятные условия для связывания серы.

В разделе 2.1 проведён термодинамический анализ поведения сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов (Ca, Mg, Ba, Na, K) в диапазоне температур 0–1500°C при атмосферном давлении с учётом окислительно-восстановительных условий различных зон реактора (расчёты выполнены в программе *Terra*). Установлено, что сорбенты на основе магнезия неэффективны из-за отсутствия взаимодействия с серосодержащими газами в восстановительной зоне и разложения MgSO_4 при высоких температурах.

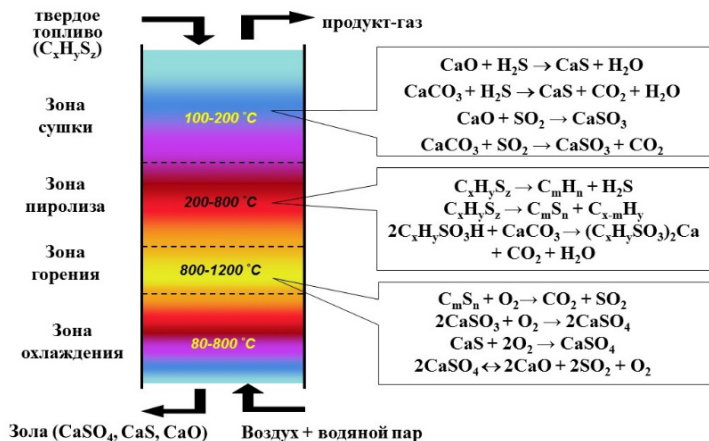


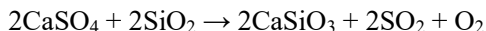
Рис. 1. Превращения серы при газификации.

Сульфаты натрия и калия, несмотря на стабильность в окислительной среде, склонны к возгонке и плавлению, что может нарушить фильтрацию газа и структуру фронта горения. Наиболее пригодными с точки зрения химической стабильности и технологических ограничений являются сорбенты на основе бария и кальция; по совокупности критериев (эффективность, токсичность, стоимость) предпочтительным признан кальций.

В разделе 2.2 выполнена термодинамическая оценка устойчивости сульфата кальция в высокотемпературной зоне. Показано, что парциальное давление SO_2 над $CaSO_4$ резко возрастает при температурах выше 1200°C:



С учётом параметров газового потока рассчитана предельная величина выноса SO_2 из реактора. Проанализировано влияние минеральных компонентов топлива (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3): установлено, что диоксид кремния при температурах свыше 1000°C вытесняет SO_2 из сульфата кальция, тогда как Al_2O_3 и Fe_2O_3 не оказывают значимого влияния:



На основании расчётов сформулированы режимные ограничения: для эффективного улавливания серы температура в реакторе не должна превышать ~1100°C, что одновременно согласуется с областью высокого КПД газификации и

возможностью управления температурой (в том числе за счёт подачи пара в газифицирующий агент).

В третьей главе «Исследование поглощения серосодержащих газов кальциевыми сорбентами при фильтрационном горении конденсированных топлив в реакторе шахтного типа» приведено описание используемых в работе методик приготовления шихты и методик проведения экспериментов, а также результаты экспериментов по изучению поглощения серосодержащих газов кальциевыми сорбентами при газификации конденсированных топлив в режиме фильтрационного горения.

В разделе 3.1 представлены объекты исследования. В качестве топлива в экспериментах использовали модельные составы и реальные серосодержащие топлива. Модельные составы представляли собой смесь древесного угля с сульфидом железа (II), CAS 1317-37-9 и древесный уголь, пропитанный раствором сульфата меди (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). В качестве реальных топлив использовали бурый уголь Подмосковского угольного бассейна, б/у автомобильные шины (модель Nexen Roadian) и гудрон Сызранского нефтеперерабатывающего завода.

В качестве твердого инертного материала использовали технический сапфир (химически чистый Al_2O_3).

В качестве сорбентов использовали карбонат кальция (CaCO_3) в различных природных формах: мрамор, мел, два вида известняковой щебенки и морские ракушки (*Pectinidae*), и оксид кальция (CaO): негашеная известь комовая (содержание CaO не менее 90%).

В разделе 3.2 описана методика приготовления шихты для экспериментов в лабораторном кварцевом реакторе.

Исследуемые топлива и сорбенты, а также сульфид железа измельчали до фракций 1-3 мм, 3-5 мм, 5-7 мм, 7-10 мм. Для получения шихты смешивали исследуемое топливо с сорбентом или инертным материалом.

Для приготовления модельных смесей, состоящих из древесного угля с добавкой серы в виде сульфатов, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде и полученным раствором пропитывали частицы древесного угля.

Древесный уголь перед смешиванием с сульфидом железа или перед пропиткой сульфатом меди сушили в сушильном шкафу при температуре 105°C до постоянной массы. Пропитанный сульфатом

меди уголь сушили в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 260°C для удаления из соли кристаллогидратной воды.

В разделе 3.3. описана методика приготовления шихты для экспериментов в муфельной печи.

Шихта состояла из исследуемого серосодержащего топлива с различными видами сорбентов, вносимых в шихту двумя способами.

При послойном способе в кварцевую кювету ровным слоем загружали навеску бурого угля фракции 3-5 мм массой 10 г. Поверх частиц бурого угля засыпали мрамор фракции 3-5 мм массой 10 г.

Смеси гудрона с сорбентами готовили следующим способом. Частицы гудрона помещали в кварцевый стакан объёмом 200 см³ и высотой 11 см. Затем нагревали его на электроплитке до ~80°C, доводя до жидкого состояния. Навеску измельченного сорбента (ракушки, мел, известняк) небольшими порциями насыпали в расплавленный гудрон и равномерно перемешивали до образования однородной смеси. Размер частиц ракушек составлял ~1 мм, а остальных сорбентов – ~0.5 мм. Во всех экспериментах масса гудрона была равна 10 г, а масса сорбента составляла 5, 10, 20, 30 и 40 г.

В разделе 3.4 описана методика эксперимента в лабораторном вертикальном кварцевом реакторе диаметром 46 мм и высотой 800 мм (рис. 2) и представлена экспериментальная схема установки.

Реактор имел ряд хромель-алюмелевых термопар, позволяющих регистрировать температуру. Измерение температуры проводили у внутренней стенки реактора. Для уменьшения боковых теплотерь реактор был защищен теплоотражающим экраном (8). Нижнюю часть реактора загружали твёрдым негорючим материалом, поверх него засыпали небольшое количество иницирующей смеси из древесных опилок и древесного угля. Затем небольшими порциями загружали исследуемую смесь, состоящую из серосодержащего топлива с негорючим твёрдым материалом или сорбентом. Для предотвращения выноса газовым потоком верхних частей шихты поверх нее засыпали слой твёрдого негорючего материала высотой 5-10 см.

После прогрева нижней части реактора электроспиралью (9), в него подавали воздух, что приводило к формированию волны горения. Удельный расход воздуха в реактор в ходе эксперимента поддерживали постоянным, и он равнялся 0.24 л/с. Полученный продукт-газ сжигали в дожигателе (3). В ходе эксперимента

периодически осуществляли отбор проб газообразных продуктов в проточные стеклянные ампулы.

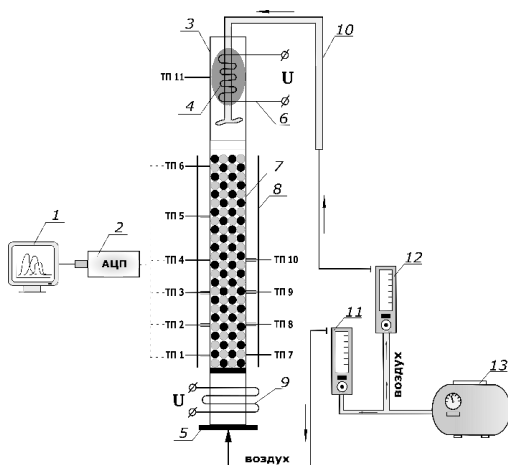


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – компьютер для регистрации показаний температуры; 2 – АЦП; 3 – дожигатель продуктов газификации; 4 – горючие продукты газификации; 5 – нижний фланец; 6 – электроспираль воспламенения продукт-газа; 7 – реактор; 8 – теплоотражающий экран; 9 – инициатор с нагревающей спиралью; 10 – воздуховод дожигателя; 11, 12 – расходомеры; 13 – компрессор для подачи воздуха. ТП 1 – ТП 11 – термомпары.

После эксперимента остывшие твердые продукты горения выгружали из реактора. Из твердого остатка горения извлекали частицы каркасного материала, затем зольный остаток (вместе с сорбентом, если он присутствовал) измельчали в ступке, взвешивали и помещали в герметичный контейнер для последующего анализа.

В некоторых экспериментах по газификации шихты, содержащей автомобильные покрышки или бурый уголь, установку оснащали системой сбора пиролизных смол и нейтрализации кислых газов, которая состояла из водяного холодильника с прикрепленной снизу трехгорлой колбой и трех соединенных последовательно барботажных колб, заполненных 10%-м раствором Na_2CO_3 .

В разделе 3.5 представлена методика экспериментов в муфельной печи СКВ 15/12. Для исследования того как происходит нейтрализация соединений серы в зоне пиролиза, где присутствуют

в конденсированной фазе как сорбент, так и исходное топливо, проводили измерение поглощения серы для различных пар топливо-сорбент. Исследуемую шихту помещали в печь при комнатной температуре в атмосфере воздуха и нагревали ее до температуры 1200°C. Образцы последовательно извлекали из печи по достижении температуры 500°C и через каждые последующие 100°C. В случае нагрева смеси гудрона с сорбентом последний образец выдерживали при конечной температуре до полного окисления горючей части топлива (~1.5 ч). После извлечения из печи, твердые продукты сгорания остужали, взвешивали массу твердого остатка и анализировали его.

В разделе 3.6 представлены результаты исследований по поглощению серы при фильтрационном горении модельных составов, содержащих добавки сульфида железа (II) и сульфата меди (II).

При фильтрационном горении модельных смесей с добавкой сульфида железа (II) в качестве источника серы с уменьшением доли инертной добавки (сапфир) с 84.5 до 44.5% структура волны горения меняется с «нормальной» на «инверсную», что приводит к снижению температуры горения с 1086 до 977°C и к значительному увеличению содержания серы (с 4 до 29%) в твердых продуктах горения. Добавка мрамора позволяет значительно увеличить долю серы (с 4 до 85% и с 29 до 72%), удерживаемой в твердых продуктах горения. При увеличении количества мрамора в шихте растет доля серы в твердых продуктах горения.

При фильтрационном горении модельных смесей с добавкой сульфата меди и сапфира изменение тепловой структуры волны горения слабо сказывается на содержании серы в твердых продуктах горения – в отличие от экспериментов с добавкой сульфида железа, где влияние структуры волны выражено значительно сильнее. В случае инверсной волны горения максимальная температура горения была выше (1021°C), чем в нормальной волне горения (842°C), что приводит к незначительному уменьшению содержания серы в твердых продуктах горения – с 20 до 15%. При использовании в качестве сорбента мрамора степень поглощения серы в нормальной волне составляет 24 %, а в инверсной 19%. При разложении CuSO_4 в волне фильтрационного горения преимущественно выделяется SO_2 в отличие от разложения сульфида железа, который в восстановительной зоне пиролиза

скорее всего выделяет H_2S . Это влияет на эффективность улавливания соединений серы сорбентом, потому что H_2S поглощается сорбентами гораздо лучше, чем SO_2 .

В разделе 3.7 представлены результаты экспериментов по фильтрационному горению бурого угля.

Характерные профили температур в реакторе при газификации бурого угля приведены на рис. 3.

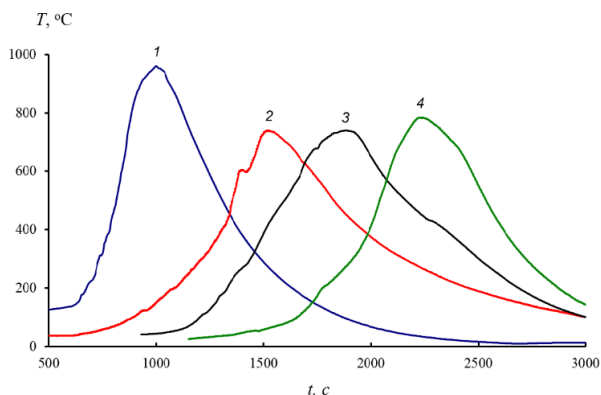


Рис. 3. Профили температур при добавке различных видов негорючих материалов к бурому углю: 1 – сапфир, 2 – мрамор, 3 – мел, 4 – негашеная известь. Состав шихты: бурый уголь 50%, негорючий материал 50%.

Помимо высокого содержания серы проблемой исследуемого нами угля также является его достаточно высокая зольность (27%) и относительно невысокое содержание в нем углерода (43%), что не позволяет достаточно широко варьировать количество добавляемого сорбента без существенного ухудшения параметров газификации. Оптимальное соотношение уголь/сорбент составляет 1:1. Для достижения достаточно высоких степеней поглощения серы необходимо добавлять поглотитель в количествах, значительно превышающих теоретическое минимальное значение ($\text{Ca}:\text{S}=1:1$), необходимое для более полного реагирования с серосодержащими газами. Для численной характеристики избытка сорбента использован коэффициент избытка сорбента (K), равный отношению масс использованного поглотителя к минимальному

количеству поглотителя, необходимому для полной нейтрализации серосодержащих газов.

Замена мрамора на известняк, комовой мел или измельченные ракушки мало влияет на скорость горения и состав продуктов, но позволяет в два и более раз увеличить долю серы, перешедшей в твердые продукты сгорания (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики газификации смеси бурого угля с различными видами негорючих добавок (50%).

Параметры	Вид негорючего материала						
	Сапфир	Мрамор	Известняк 1	Известняк 2	Мел	Ракушки	Негашеная известь
Массовая скорость горения, г/с	0.13	0.14	0.14	0.14	0.14	0.13	0.15
Макс. температура, °С	925	766	846	807	767	746	830
Низшая теплотворная способность, МДж/м³	2.69	2.11	2.15	2.58	2.14	2.09	2.69
Степень поглощения, %	1-2	36	73	56	82	86	100
Коэффициент избытка сорбента	12	12	12	12	12	12	17

Рентгенофазовый анализ полученной золы показал наличие сульфата, сульфида, карбоната и гидроксида кальция.

В разделе 3.7.1 представлены результаты экспериментов по поглощению серы при нагревании бурого угля с мрамором в муфельной печи. Во всем исследованном диапазоне температур прокалики (500-1200°С) содержание серы в твердом остатке угля линейно снижалось с ~85 до ~ 5% от её исходного содержания.

Потеря 15% серы при нагреве до 500°С может быть связана с выделением летучих сераорганических соединений или других

серосодержащих газов (H_2S , SO_2 , COS).

По мере сгорания угля происходит снижение доли, содержащейся в нем серы и постепенное увеличение долей серы, поглощаемой мрамором, и выделяющейся в газообразные продукты (рис. 4).

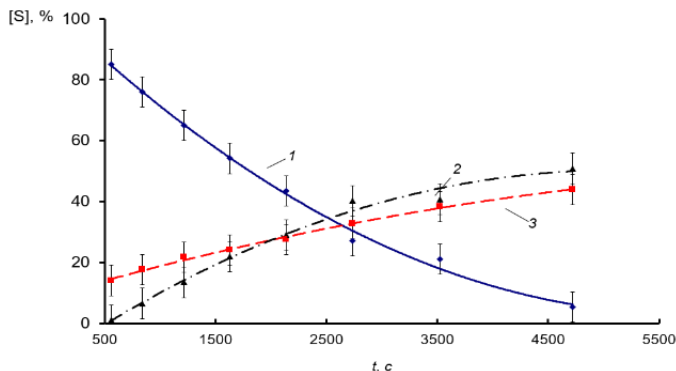


Рис. 4. Изменение во времени содержания серы при прокалке бурого угля и мрамором: 1 – в твердом остатке угля, 2 – в газообразных продуктах, 3 – в мраморе.

При относительно низких температурах нагрева (вплоть до $T=500^{\circ}C$, $t=595$ с) мрамором поглощается практически вся выделяющаяся из угля сера. При конечной температуре прокалки ($T=1200^{\circ}C$, $t=3927$ с) остаточное содержание углерода в твердом остатке составляло $\sim 13\%$, доля серы (от исходного ее содержания в угле) составляла примерно 5%, мрамором поглощается примерно 40% серы, и около 55% серы переходит в газообразные продукты.

В разделе 3.7.2 представлены результаты экспериментального исследования влияния размера частиц шихты на эффективность поглощения серосодержащих соединений при фильтрационном горении бурого угля.

Эксперименты по газификации смеси бурого угля в смеси с мрамором в соотношении 1:1 по массе показали, что изменение размера частиц значительно влияет на параметры волны горения. С уменьшением размера частиц с 8.5 до 1.5 мм массовая скорость горения линейно увеличивалась с 0.12 до 0.15 г/с. Состав газообразных продуктов также менялся: с уменьшением размера частиц существенно увеличивалось содержание водорода (с 2.5 до

4.8%) и монооксида углерода (с 11.7 до 17.9%), уменьшалось содержание диоксида углерода (с 20.8 до 14.8%), содержание метана практически не изменялось и составляло ~1%. Теплота сгорания газообразных продуктов увеличивалась с 2.0 до 3.0 МДж/м³. При уменьшении размера частиц сорбента с 7.5 до 2.5 мм доля серы в твёрдых продуктах сгорания незначительно возросла – с 36 до 43%. В то же время при фильтрационном горении шихты с частицами размером 1.5 мм наблюдалось существенное увеличение доли удерживаемой серы – до 60% (рис. 5).

Уменьшение размера частиц топлива при фильтрационном горении приводит к увеличению удельной поверхности и интенсификации теплообменных процессов, что способствует улучшению энергетических характеристик и увеличению скорости горения, а увеличение удельной поверхности сорбентов – к заметному повышению доли поглощенной серы. Дальнейшее снижение размера частиц нецелесообразно, так как сопряжено со значительным повышением сопротивления фильтрации газового потока внутри пористого слоя, а также со значительным увеличением выноса газовым потоком мелких частиц из слоя топлива.

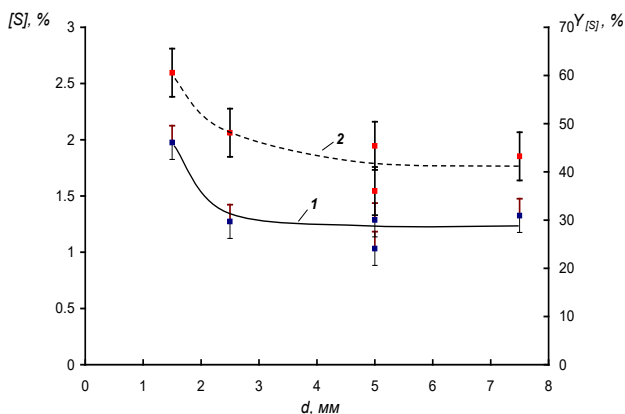


Рис. 5. Зависимости содержания серы в твердых продуктах сгорания $[S]$ (1) и доля серы, перешедшей в твердые продукты сгорания $Y_{[S]}$ (2) от размера частиц.

В разделе 3.8 исследована газификация автомобильных шин в режиме фильтрационного горения. Показано, что в отличие от углей газификация шин сопровождается образованием значительного количества жидкой фракции – смол пиролиза, что может приводить к газодинамической неустойчивости процесса (искривлению фронта горения, образованию прогаров). Добавление инертного материала или сорбента формирует пористый каркас, повышающий стабильность горения. Для подбора оптимального количества автопокрышек в шихте проводили исследования с различным содержанием сапфира: от 30 до 90%.

Установлено, что при содержании шин в шихте $\leq 30\%$ процесс протекает устойчиво, однако образующийся генераторный газ имеет низкую калорийность. Оптимальное содержание шин составляет $\sim 50\%$, при котором достигается наибольший выход горючих газов (CO , H_2) при сохранении устойчивости фронта. При содержании шин $\geq 70\%$ горение становится нестабильным, в твёрдых продуктах появляется недогоревший углерод.

Исходя из полученных результатов экспериментов с сапфиром, для экспериментов с мрамором выбран состав с содержанием шин 50%.

Доля серы, удержанной в зольном остатке при использовании мрамора, составила $\sim 40\%$, что в 1.5 раза выше, чем с сапфиром ($\sim 28\%$). В жидких продуктах пиролиза массовая доля серы составляла 26 и 29 % в случае использования мрамора и сапфира соответственно. Теплота сгорания продукт-газа в обоих случаях составляла $\sim 2.0\text{--}2.2$ МДж/м³ при максимальной температуре горения 840–850°C.

В разделе 3.9 аргументирован и представлен оптимальный состав для переработки нефтеотходов методом фильтрационного горения. Для обеспечения устойчивого фронта горения и полноты сгорания топлива максимальное содержание гудронов и битумов в смеси с негорючим материалом не должно быть выше 20-30 масс. %.

В разделе 3.9.1 представлены результаты сжигания гудрона в муфельной печи.

С увеличением количества всех типов добавляемых сорбентов (мел, известняк *1* и ракушки) при нагревании гудрона растёт содержание серы в твердых продуктах сгорания, причем ракушки поглощают серу несколько хуже, чем мел и известняк *1*. По-видимому, меньшая степень поглощения серы измельченными

ракушками по сравнению с мелом и известняком *1* связана с их более крупными размерами (рис. 6).

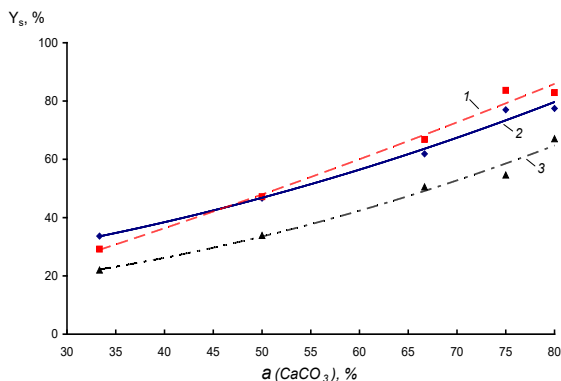


Рис. 6. Зависимость степени поглощения серы (Y_s) кальцийсодержащими добавками от содержания поглотителя ($a(\text{CaCO}_3)$) в смеси с гудроном (1 – известняк, 2 – мел, 3 – ракушки).

Поглощение серы порошкообразными мелом и известняком *1* происходит с примерно одинаковой эффективностью. Увеличение степени поглощения серы происходит вплоть до повышения содержания сорбента в смеси до 75%, и составляет для мела ~77%, а для известняковой щебенки *1* ~83%. При увеличении содержания добавки поглотителя с 75% до 80% степень поглощения серы остается прежней, поэтому эксперименты с дальнейшим увеличением количества сорбента не проводили.

Полученные результаты показывают, что высокие степени поглощения серы достигаются только при введении в шихту поглотителя в объемах, значительно превышающих минимально необходимые для этого количества. В связи с этим возникает вопрос о повторном применении поглотителя для увеличения эффективности его использования.

Эксперименты показали, что с каждым циклом повторного использования сорбента содержание серы в нем линейно увеличивается, а, следовательно, он может быть использован повторно.

В разделе 3.9.2 представлены результаты нейтрализации серосодержащих соединений при газификации гудрона в шахтном реакторе. Исходя из данных, полученных при горении гудрона в

муфельной печи, выбран состав шихты с содержанием гудрона 25 масс. %. При фильтрационном горении смеси гудрона (25 масс. %) с мелом (75 масс. %) максимальная температура горения составила ~ 650°C (рис. 7).

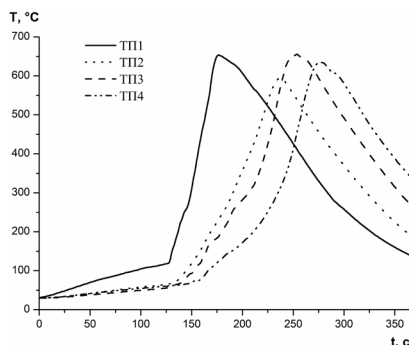


Рис. 7. Температурные профили горения смеси гудрона с мелом.

Добавление сорбента (мела или известняка 1) приводит к заметному увеличению в газообразных продуктах содержания CO_2 и снижению теплоты сгорания в случае использования мела как поглотителя (табл. 2). Выход образующихся при фильтрационном горении жидких (летучих) продуктов существенно не изменялся.

Таблица 2. Характеристики фильтрационного горения при утилизации кислого гудрона с добавками твердых негорючих материалов.

Вид негорючего материала	Сапфир	Мел	Известняк
Содержание горючего, масс.%	25		
Макс. температура, °C	630	650	600
Низшая теплотворная способность, МДж/м³	1.7	1.3	1.7
Степень поглощения, %	5	83	100
Коэффициент избытка сорбента	0	17	17

Степень поглощения серы при газификации гудрона в смеси с мелом составляет ~83%, а при использовании известняка 1 удаётся уловить практически всю серу, содержащуюся в топливе изначально.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать следующие основные выводы:

1. Показано, что поглощение соединений серы может быть эффективно реализовано при газификации серосодержащих топлив/отходов в противоточном режиме фильтрационного горения.

2. На основании технологических требований и проведенного термодинамического анализа для нейтрализации серосодержащих газов, образующихся при газификации конденсированных топлив, выбраны сорбенты на основе кальция, поскольку их использование обеспечивает баланс между высокой реакционной способностью, стабильностью в условиях процесса и экологической безопасностью.

3. При температуре выше 1100°C в высокотемпературной зоне реактора протекает частичное разложение сульфата кальция, что накладывает ограничение на температурный режим газификации, которое следует учитывать при управлении процессом. При этом влияние диоксида кремния, содержащегося в золе топлива, на устойчивость сульфата кальция при этих температурах не создаёт дополнительных ограничений.

4. На примере модельных и реальных топлив реализована нейтрализация серосодержащих газов в реакторе фильтрационного горения с использованием кальциевых сорбентов со степенью поглощения серы до 100%. Экспериментально показано, что наиболее эффективными поглотителями серы являются такие недорогие сорбенты как мел, известняк и негашеная известь.

5. Степень нейтрализации серы при её нахождении в шихте в форме сульфида выше, чем в форме сульфата.

6. Эффективное поглощение серы требует добавки сорбента с избытком на порядок, превышающим минимальное теоретическое значение.

Систематическое исследование состава топлива, характеристик сорбентов и режимов горения позволит оптимизировать технологические параметры улавливания серы, что способствует развитию более экологических и экономичных методов использования конденсированных видов топлив в энергетике.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hannun R. M., Abdul Razzaq A. H. Air pollution resulted from coal, oil and gas firing in thermal power plants and treatment: a review // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2022. V. 1002. № 1. P. 012008.
2. Abbasian J., Rehmat A., Leppin D., Banerjee D.D. Desulfurization of fuels with calcium-based sorbents // Fuel Processing Technology. 1990. V. 25. № 1. P. 1-15.
3. Ying C., Wang Q., Yang Y. et al. Experimental investigation on sulfur transformation during coal steam gasification with Ca-based absorbent // Fuel. 2023. V. 343. P. 127908.
4. Akiti Jr T. T., Constant K.P., Doraiswamy L.K., Wheelock T.D. Development of an advanced calcium-based sorbent for desulfurizing hot coal gas // Advances in environmental research. 2001. V. 5. № 1. P. 31-38.
5. Sikarwar V.S., Zhao M., Clough P., et al. An overview of advances in biomass gasification // Energy & Environmental Science. 2016. V. 9. № 10. P. 2939-2977.
6. Littlewood K. Gasification: theory and application // Progress in energy and combustion science. 1977. V. 3. № 1. P. 35-71.
7. Park S.W., Lee J.S., Yang W.S., Alam M.T., Seo Y.C. A comparative study of the gasification of solid refuse fuel in downdraft fixed bed and bubbling fluidized bed reactors // Waste and Biomass Valorization. 2020. V. 11. № 5. P. 2345-2356
8. Манелис Г.Б. Глазов С.В., Салганский Е.А., Лемперт Д.Б. Автоволновые процессы при фильтрационном горении в противоточных системах // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 9. С. 855-873.
9. Jena M.K., Vuthaluru H.B. Introduction: Gasification: A Legacy of Transformation and Innovation from Nineteenth-Century Coal to Twentieth-Century Clean Energy // Gasification Technology: Transforming Waste Into Clean Energy. – Cham: Springer Nature Switzerland, 2024. – P. 1-20.
10. Pandey R.A., Biswas R., Chakrabarti T., Devotta S. Flue gas desulfurization: physicochemical and biotechnological approaches // Critical reviews in environmental science and technology. 2005. V. 35. № 6. P. 571-622.

11. Kumar L., Jana S.K. Advances in absorbents and techniques used in wet and dry FGD: a critical review // Reviews in Chemical Engineering. 2022. V. 38. № 7. P. 843-880.
12. Cordoba P. Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs // Fuel. 2015. V. 144. P. 274-286.
13. Lang T., Jensen P.A., Knudsen J.N. The effects of Ca-based sorbents on sulfur retention in bottom ash from grate-fired annual biomass // Energy & fuels. 2006. V. 20. № 2. P. 796-806.
14. Montagnaro F., Salatino P., Scala F. The influence of sorbent properties and reaction temperature on sorbent attrition, sulfur uptake, and particle sulfation pattern during fluidized-bed desulfurization // Combustion science and technology. 2002. V. 174. № 11-12. P. 151-169.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук:

1. Kislov V.M., **Tsvetkova Y.Y.**, Glazov S.V., Tsvetkov M.V., Pilipenko E.N., Salganskaya M.V. Sulfur distribution in gasification products of car tires // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2020. V. 14. № 4. P. 660-665.
2. Kislov V.M., **Tsvetkova Y.Y.**, Tsvetkov M.V., Pilipenko E.N., Salganskaya M.V. Neutralization of Sulfur Compounds during the Filter Combustion of Brown Coals with Mineral Additives // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2021. V. 15. № 4. P. 645-651.
3. Kislov V.M., **Tsvetkova Y.Y.**, Tsvetkov M.V., Pilipenko E.N., Salganskaya M.V., Podlesniy D.N., Zaichenko A.Yu., Salgansky E.A. Experimental Study of Gasification of Car Tires in Filtration Combustion with Different Heat Carriers // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2023. V. 59. № 2. P. 199-205.
4. **Tsvetkova Y.Y.**, Kislov V.M., Pilipenko E.N., Salganskaya M.V., Tsvetkov M.V. Neutralization of sulfur-containing gases during coal filtration combustion // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2024. V. 18. № 4. P. 980-987.

5. Kislov V.M., **Tsvetkova Y.Y.**, Pilipenko E.N., Salganskaya M.V., Zaychenko A.Y., Podlesny D.N., Salgansky E.A., Tsvetkov M.V. Absorption of Sulfur During Filtration Combustion of Sulfur-Containing Solid Fuels and Waste by Calcium-Containing Sorbents // Advances in chemical physics. 2025. V. 44. № 7. P. 26-33.
6. **Tsvetkova Y.Y.**, Zaichenko A.Y., Podlesniy D.N., Salganskaya M.V., Kislov V.M., Salgansky E.A., Tsvetkov M.V. Stability of calcium sulfate at the gasification of solid fuel in the filtration mode // Advances in chemical physics. 2025. V. 44. № 8. P. 81-86.
7. Kislov V.M., Pilipenko E.N., **Tsvetkova Y.Y.**, Zaichenko A. Y., Podlesniy D. N., Salgansky E.A., Salganskaya M.V., Tsvetkov M.V. Neutralization of Sulfur During Thermal Disposal of Acid Goudron and Petroleum Bitumen // Petroleum Chemistry. 2026. V. 66. № 3. P. 348-357.
8. **Tsvetkova Y.**, Kislov V., Salganskaya M., Podlesniy D., Salgansky E. Influence of the particle size on the absorption of sulfur compounds at filtration combustion of sulfurous coal with marble // E3S Web of Conferences. 2024. V. 474. P. 01010.
9. Kislov V., **Tsvetkova Y.**, Zaichenko A., Podlesniy D., Tsvetkov M., Salgansky E. Dynamics of sulfur absorption by marble during combustion of layered brown coal charge // E3S Web of Conferences. 2024. V. 541. P. 04002.
10. Кислов В.М., **Цветкова Ю.Ю.**, Пилипенко Е.Н., Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Салганский Е.А., Салганская М.В., Репина М.А., Цветков М.В. Выбор оптимальной кальцийсодержащей добавки для поглощения серы при фильтрационном горении твердых топлив // Химическая физика. 2026. Т. 45. № 7. С. 28-38.
11. Кислов В.М., Пилипенко Е.Н., **Цветкова Ю.Ю.**, Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Салганский Е.А., Яновский Л.С., Салганская М.В., Репина М.А., Цветков М.В. Поглощение серы при термической переработке тяжелых углеводородов // Химическая физика. 2026. Т. 45. № 7. С. 19-27.