ки Российской Федерации // Электрика, 2010. – № 12. – С. 10-14.

2. *Амерханов Р.А.* Интегрированная система энергообеспечения на основе установок когенерации малой мощности / Р.А. Амерханов, К.А. Гарькавый // Энергосбережение и водоподготовка, 2011. – № 2. – С. 39-41.

3. Патент на полезную модель РФ № 76424,. Установка для утилизации биомассы. Исмагилов З.Р., Коротких В.Н., Веринга Хуберт (NL), Керженцев М.Н., Пармон В.Н. // опубл. 20.09.2008.

4. *Кручинин В.Н.* Исследование процессов пиролиза и газификации биомассы в реакторах с псевдоожиженным слоем / В.Н. Кручинин, М.А. Керженцев, В.Н. Коротких, Г.М. Заборцев, Ю.В. Островский, H.J. Veringa // Тезисы доклада на XVI Всероссийской конференции по химическим реакторам "Химреактор-16", Казань, 17-20 июня 2003 г. – С. 217-220.

5. *Christos A.* Frangopoulos A method to determine the power to heat ratio, the cogenerated electricity and the primary energy savings of cogeneration systems after the European Directive // Energy, Volume 45, Issue 1, September 2012, Pages 52-61.

6. *Буянов А.Б.* Перспективы применения когенерационных газопоршневых электростанций / А.Б. Буянов, Д.Ю. Комаров // Известия Петербургского университета путей сообщения, 2007. – № 1. – С. 116-135.

7. *Несветайлов В.Ф.* Национальная инновационная система и стратегия развития электроэнергетики / В.Ф. Несветайлов, В.Б. Шестаков // Вестник АКСОР, 2011. – № 2. – С. 105-113.

8. *Залманов Л.Р.* Методы оптимизации когенерационных систем // Энергетик, 2012. – № 7. – С. 30-32.

Авторы статьи:

Исмагилов Зинфер Ришатович, докт. хим. наук, член-корр. РАН, зав.каф. химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ, email: zinfer1@mail.ru.

Хайрулин Сергей Рифович, канд. хим. наук, ст. научн. сотрудник Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, email: sera_59@mail.ru.

Неведров Александр Викторович, канд. техн.наук, доцент каф. химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ, email: nevedrov1978@rambler.ru.

Папин Андрей Владимирович, канд.т техн. наук, доцент, начальник научно-инновационного управления, КузГТУ, email: papinandrey@rambler.ru.

Жбырь Елена Викторовна, канд.техн. наук, доцент каф. химической технологии твердого топлива и экологии, КузГТУ, email: elena6455@maul.ru.

Козлов Алексей Петрович, канд. хим. наук, доцент каф. процессов, машин и аппаратов химических производств, КузГТУ, email: KozlovAP@iccms.sbras.ru.

УДК 542.943.7

З.Р. Исмагилов, С.Р. Хайрулин, А.В. Неведров, А.В. Папин, Е.В. Жбырь

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ ДЛЯ КОГЕНЕРАЦИОННЫХ УСТРОЙСТВ

В соответствии с «Энергетической стратегией России на период до 2020 года» потребление электроэнергии к 2020 году должно вырасти в 1,5 раза. Существующая «большая» энергетика не способна обеспечить такие уровни электропотребления и имеет ряд трудностей системного характера: в первую очередь – старение основного энергетического оборудования и недостаток инвестиций. Доля изношенного оборудования уже превысила 15 % всех мощностей. Для обеспечения прогнозируемого уровня электропотребления предполагается ввод в эксплуатацию в период до 2020 года порядка 150 млн. кВт генерирующих мощностей. Из них доля малой энергетики должна составить 32 млн. кВт, значительная часть из которых придется на газопоршневые когенерационные установки мощностью от 20 кВт до 30 Мвт. [1-2].

Современный этап развития энергетики характеризуется переходом к увеличению вклада децентрализованных систем энергоснабжения, позволяющих одновременно вырабатывать электрическую и тепловую энергию с высоким общим КПД, достигающим 85-90 %. В связи с истощением запасов органического топлива особое значение имеют разработки, в которых в качестве топлива используется органическое сырье, например биомасса, являющаяся возобновляемым источником энергии. Планируемый рост использования биомассы в различных областях народного хозяйства страны вызван необходимостью повышения экономической эффективности выработки электрической и тепловой энергии в условиях постоянного роста цен на традиционные виды топлива [3-4].

Основная масса выпускаемых в мире и в России газопоршневых и газотурбинных установок и

станций когенерации малой мощности работают на высококалорийном топливе - главным образом на природном газе, а также на пропан-бутане и дизельном топливе. Компания Jenbacher (Австрия / США) серийно выпускает газопоршневые электростанции с электрической мощностью 550 кВт, которые могут работать не только на природном газе, но и на среднекалорийном топливе - биогазе с низшей теплотворной способностью 5000-6000 ккал/м^3.

Для получения биогаза требуется длительный процесс переработки биомассы при ее влажности не менее 85 %, поддержание температуры в пределах 52-55 °С, громоздкое емкостное оборудование. При этом образуется большое количество сточных вод и твердых отходов. Поэтому использование установок получения биогаза в составе автономного энергопреобразователя биомассы для комбинированного тепло- и электроснабжения малых хозяйственных и социальных объектов по экономическим и экологическим показателям значительно уступает процессу газификации биомассы.

Одним из возможных направлений решения задачи повышения эффективности когенерационных установок, работающих на органическом сырье, является газификация органического сырья (древесины, растительных отходов и др.) с получением газообразного энергоносителя и его использование в эффективных когенеративных системах, вырабатывающих одновременно электрическую и тепловую энергию.

В настоящее время на рынке отсутствуют комплектные когенерационные установки малой мощности, работающие на органическом сырье с целевыми показателями эффективности и экологичности: КПД более 75 %, концентрации CO и NOx менее 20 ppm и с возможностью гибкого регулирования соотношения вырабатываемой электрической и теплой энергии.

Для решения этой проблемы были проведены исследования по разработке технологии для эффективного и экологически чистого производства электрической и тепловой энергии из органического сырья (растительных отходов).

Данная технология должна включать в себя следующие стадии:

1. переработка органического сырья в газообразный энергоноситель;
2. кондиционирование энергоносителя (удаление смолистых веществ и пылевидных частиц, охлаждение);
3. выработка электроэнергии в генераторе, работающем с газопоршневым двигателем, оптимизированном для работы с полученным энергоносителем;
4. выработка теплоты в виде горячей воды и/или нагретого воздуха.

Новизна предлагаемой технологии заключается в применении эффективных каталитических процессов для очистки энергоносителя от смол и очистки выхлопных газов от токсичных компонентов и в использовании блока получения тепла из энергоносителя на основе каталитического теплогенератора, позволяющего гибкое регулирование в широких пределах соотношения между получаемой электрической и тепловой энергией.

Для получения газообразного энергоносителя из биомассы предполагается использование процесса газификации.

Для охлаждения и очистки энергоносителя необходимо разработать узел кондиционирования, включающий каталитический реактор для удаления смолы с блочными сотовыми катализаторами, Эффективность разработанных катализаторов для удаления смолы должна составлять более 90 %.

Очищенный и охлажденный энергоноситель будет поступать в узел когенерации - газопоршневой теплоэлектроагрегат, обеспечивающий электрический КПД не менее 35 % с теплообменниками, извлекающими тепло из горячих потоков охлаждающей жидкости, смазочного масла и выхлопного газа. При этом будет обеспечиваться КПД тепловой составляющей на уровне не менее 40 % и общий КПД – более 80 %.

Для возможности гибкого регулирования соотношения между тепловой и электрической мощностью узел когенерации необходимо комплектовать блоком получения тепла из энергоносителя на основе каталитического теплогенератора [4]. В том случае, если необходимая тепловая мощность будет существенно превышать необходимую электрическую мощность, нагрузку на газопоршневой электроагрегат необходимо уменьшить, и основную часть энергоносителя направлять в теплогенератор.

В теплогенераторе будет происходить экологически чистое двухстадийное сжигание энергоносителя. На первой стадии будет производиться сжигание энергоносителя в пламени горелки в условиях недостатка кислорода для подавления образования токсичных оксидов азота. На второй стадии продукты сгорания будут разбавляются воздухом и полученный нагретый горячий газ с температурой 500-700 °С будет подаваться на каталитическую кассету, представляющую собой сборный элемент из блочных керамических катализаторов сотовой структуры, где должно происходить дожигание продуктов неполного сгорания и нейтрализация микропримесей оксидов азота до санитарных норм рабочих помещений. После кассеты очищенный газ необходимо дополнительно разбавлять воздухом и полученный газ с температурой 90-110 °С использовать непосредственно в качестве теплоносителя для отопления помещений. Тепловой КПД каталитического теплогенератора будет превышать 99 %, поэтому его использование может увеличить общий КПД энергопреобразователя до значений более 90 % (относительно исходной калорийности органического сырья) [5-7].

Таблица 1. Общие характеристики исходного сырья и материалов

Наименование сырья, материалов.	Государственный или отраслевой стандарт, ТУ, регламент или методика на подготовку сырья	Показатели, обязательные для проверки	Показатели взрывопожароопасности и токсичности
1. Окись хрома, CrO_3	ГОСТ 3776-78; ч, хч	-	Токсична, не пожароопасна, не взрывоопасна
2. Окись магния, MgO	ГОСТ 6419-78; ч, хч	-	Не токсична, не пожароопасна, не взрывоопасна
4. Оксид алюминия, сферический	ТУ 6-09-32-63-85, ТУ 38 40126-88, ТУ 6-68-128-90 производства ОАО «Катализатор»	Влагоемкость	Не токсична, не пожароопасна, не взрывоопасна

Предлагаемый комплексный подход к разработке эффективных и экологичных автономных энергопреобразователей с гибким регулированием соотношения тепловой и электрической составляющих обеспечит решение проблемы эффективного использования органического сырья в малой энергетике.

При разработке стадии конверсии органического сырья в когенерационных устройствах были проведены исследования по синтезу гранулированного магний-хром-алюмооксидного катализатора. Этот катализатор предназначен для конверсии органического сырья путем каталитического сжигания при температурах 500-750 °С. Разработка методики базировалась на результатах описанных ранее в [8-10].

Катализатор получали путем пропитывания гранулированного алюмооксидного носителя раствором бихромата магния, с последующей сушкой и термообработкой.

Характеристика исходного сырья и материалов приведена в табл.1. В табл. 2 приведены характеристики сферического гранулированного оксида алюминия.

Методика синтеза гранулированного магний-хром-алюмооксидного катализатора заключалась в следующем. Для приготовления катализатора брался сферический оксид алюминия, соответствующий характеристикам, представленным в табл. 3. В случае не соответствия влагоемкости сферического оксида алюминия табличным данным, он

Таблица 2. Физико-химические характеристики сферического оксида алюминия

№/п	Показатели, обязательные для проверки	ИКТ-02-4	ИКТ-02-2	ИКТ-02-2М
1	Внешний вид: цвет	Белый (допускается кремовый, розовый, светло-желтый оттенки)		
	форма	гранулы сферической формы		
	размер	1,0-1,6	1,4-2,0	1,4-2,0
2.	Насыпная плотность, г/см^3, не менее	0,86	0,7	0,7
3.	Влагоемкость, см^3/г, не менее (ОСТ 38.012.67.11)	0,4	0,5	0,5
4.	Потери при прокаливании (800 °С), %, не более	4	4	4
5.	Удельная поверхность, м^2/г, не менее (ГОСТ 23401-78)	150	150	150
6.	Суммарный объем пор, см^3/г, не менее	0,4	0,5	0,5
7.	Механическая прочность на раздавливание в статических условиях, кг/см^2, средняя минимальная	200 120	180 100	180 100
8.	Массовая доля оксида натрия, %, не более (СТ СЭВ 455)	0,2	0,05	0,05
9.	Массовая доля оксида железа (III), %, не более (ГОСТ 8136)	0,1	0,035	0,035
10.	Массовая доля оксида магния, % (ГОСТ 14657.7-82)	0,1-0,3	0,1-0,3	2,5-5,8
11.	Фазовый состав, γ-Al_2O_3, %, не менее	95	80	60

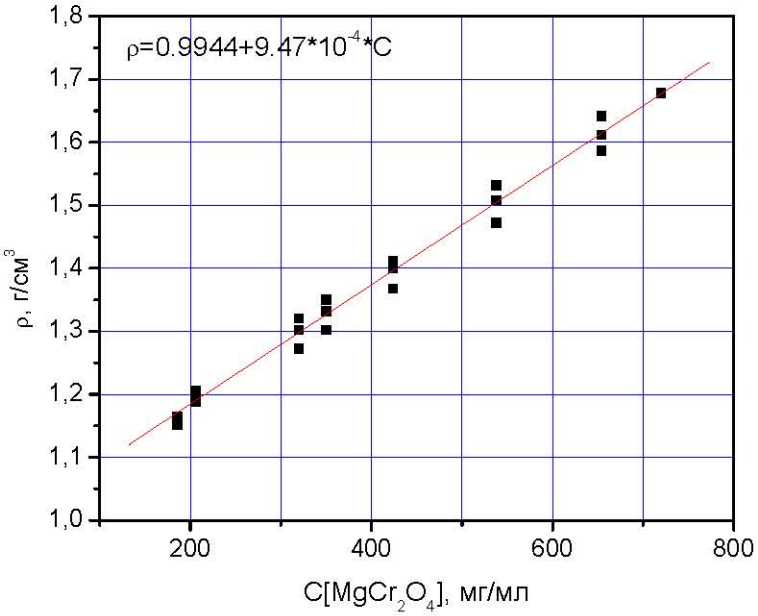

Рис. 1. Зависимость плотности водного раствора бихромата магния от концентрации при температуре 24 °С.

подвергался сушке при 550 °С в течение 2-х часов, после чего определялась влагоемкость носителя.

Определение влагоемкости по воде является обязательной стадией при приготовлении катализатора методом пропитки по влагоемкости. Точное определение влагоемкости позволяет до минимума сократить потери пропиточных растворов. При правильном определении влагоемкости по воде (Вл., см^3/г), влагоемкость почти точно совпадает с емкостью носителя по пропиточному раствору (вплоть до плотностей пропиточных растворов 1,25 – 1,3 г/см^3).

Для определения влагоемкости по воде взвешенную навеску сферического оксида алюминия (m_o) помещали в стеклянный бюкс с крышкой. Затем при постоянном встряхивании по каплям добавляли дистиллированную воду. Прикапывание воды прекращали после появления первых (лишних) капель воды на стенках бюкса. Пропитанный водой сферический оксид алюминия (m_1) взвешивали и рассчитывали влагоемкость:

$$Вл. = \frac{m_1 - m_0}{m_0}. \qquad (1)$$

Полученную величину влагоемкости использовали для расчета необходимого количества пропиточного раствора.

Концентрация пропиточного раствора определялась заданным содержанием в катализаторе активного компонента и влагоемкостью носителя. Так как названные параметры могут изменяться, необходимо готовить раствор с максимальной концентрацией (исходный раствор), который затем разбавляют водой до требуемой концентрации (пропиточный раствор).

Таблица 3. Физико-химические характеристики катализатора

Наименование показателя	Норма	Метод контроля
1.Внешний вид: цвет форма	Темно-зеленный, Сферические гранулы	Визуально
2. Размеры, мм:	1,4-1,7	Штангенциркулем по ГОСТ 166, из средней пробы по 20 гранулам
3. Объемная плотность, г/см^3	1,07 ± 0,02	По ГОСТ 16190
4. Механическая прочность на раздавливание в статических условиях, кг/см^2 средняя минимальная	350 230	По п. настоящей методики
5. Удельная поверхность, м^2/г, не менее	90	По ГОСТ 23401
6. Объем пор, см^3/г, не менее	0,25	По ОСТ 38.012.67.11
7. Массовая доля Cr, %, не менее Mg, %, не менее	8 ± 1 3 ± 0.5	ГОСТ 14657.7-82

Для приготовления пропиточных растворов бихромата магния весовые загрузки рассчитывались таким образом, чтобы при влагоемкости сферического оксида алюминия 0,5 см^3/г массовая доля нанесенных активных компонентов составила: $MgCr_2O_4$ – 19 мас.% (C_{2AK}). При отличии влагоемкости сферического оксида алюминия необходимо произвести перерасчет содержания активного компонента в пропиточном растворе.

Для приготовления 1 л исходного концентрированного раствора хромовой кислоты растворяли при комнатной температуре 712 г хромового ангидрида (CrO_3) в 810 мл дистиллированной воды. Охлаждали до комнатной температуры и измеряли плотность раствора хромовой кислоты.

К полученному раствору хромовой кислоты добавляли небольшими порциями при постоянном перемешивании навеску 146 г MgO так, чтобы не происходило разбрызгивание раствора, не допускался перегрев раствора выше 60 °С. Раствор охлаждали до комнатной температуры. Замеряли плотность раствора бихромата магния и по графику, представленному на рис.1., определяли условное содержание хромита магния в исходном концентрированном растворе.

Приготовленный раствор имел плотность в интервале 1,62-1,65 г/см^3 и расчетное содержание $MgCr_2O_4$ в интервале 620-650 мг/мл.

Химические реакции, протекающие при приготовлении раствора, можно представить следующими уравнениями:

$$2\,CrO_3 + 2H_2O \rightarrow 2\,H_2CrO_4 \leftrightarrow H_2Cr_2O_7 + H_2O \quad (2)$$

$$H_2Cr_2O_7 + MgO \rightarrow MgCr_2O_7 + H_2O\,. \quad (3)$$

Для приготовления пропиточного раствора необходимо исходный концентрированный раствор разбавить дистиллированной водой. Для этого брали определенное количество концентрированного раствора, заливали в стакан, включали мешалку и разбавляли дистиллированной водой. Объем исходного концентрированного раствора, (V_1, мл) определяли по формуле:

$$V_1 = \frac{C_{2AK} \cdot m_{нос.}}{(100 - C_{2AK}) \cdot C_{MgCrO}}, \quad (4)$$

где C_{2AK} – требуемое содержание хромита магния в катализаторе, мас.%; C_{MgCrO} – условное содержание хромита магния в катализаторе, г/мл (определенной из рис. 1 по замеренной плотности); $m_{нос}$ – масса пропитываемого носителя, г.

Количество воды, (V_2, мл) необходимое для разбавления исходного концентрированного раствора рассчитывали по формуле:

$$V_2 = Вл. \cdot m_{нос.} - V_1, \quad (5)$$

где *Вл.* – влагоемкость носителя, мл/г.

После разбавления замеряли плотность раствора и температуру и сравнивали с расчетной плотностью раствора, которую находили по рис. 1, рассчитав предварительно требуемую концентрацию пропиточного раствора ($[C_{2AK}]$, г/мл)

$$[C_{2AK}] = \frac{C_{2AK}}{(100 - C_{2AK}) \cdot Вл.}. \quad (6)$$

Если отклонение плотности приготовленного раствора превышало 0,05 г/см^3, то проводили корректировку раствора по плотности. Делали контрольный анализ раствора на содержание магния и хрома в нем.

После приготовления пропиточного раствора заданной концентрации осуществляли его нанесение на носитель. Необходимый объем пропиточного раствора (V, мл) с заданной концентрацией активного компонента рассчитывают по формуле:

$$V = Вл. \cdot m_{нос.}, \quad (7)$$

где *Вл* – влагоемкость носителя, мл/г; $m_{нос}$ – масса пропитываемого носителя, г.

Для пропитки 100 г сферического оксида алюминия с влагоемкостью 0,5 мл/г отбирали 50 мл пропиточного раствора церия азотнокислого с концентрацией 105 мг/мл или пропиточного раствора бихромата магния с концентрацией 470 мг/мл из стеклянных колб. Пропитку производили в керамической чашке объемом около 250 мл. Взвешенный носитель засыпали в керамическую чашку, приливали пропиточный раствор и перемешивали стеклянной палочкой для обеспечения равномерного смачивания носителя раствором. Пропитанные гранулы носителя выдерживали в течение 20-30 минут во влажном состоянии, закрыв керамическую чашку крышкой для предотвращения испарения влаги с поверхности носителя до полного поглощения раствора. Затем пропитанный носитель ставили на сушку.

Влажные пропитанные гранулы сушили под ИК-лампой в течение 1 часа при температуре 90-110 °С, периодически перемешивая до прекращения слипания гранул.

Для разложения исходных соединений предшественников активной фазы и формирования требуемого фазового состава активного компонента проводили прокаливание в муфельных печах. Пересыпали высушенные гранулы в керамические тигли (корундовые) объемом около 150 мл и прокаливали в муфельной печи при температуре 700 °С в течение 4 часов.

При прокаливании гранул, пропитанных раствором церия азотнокислого, выделялись пары оксида азота, которые вместе с воздухом поступали в поглотительную колонку с раствором КОН (концентрация 10 %). Далее очищенный воздух выводился в вытяжную вентиляцию.

Химические реакции, протекающие при прокаливании, можно представить следующим уравнением:

$$MgCr_2O_7 \rightarrow MgCr_2O_4 + 3/2\,O. \quad (8)$$

Полученный катализатор представляет собой сферические гранулы темно-зеленого (болотного) цвета. Физико-химические характеристики катализатора приведены в табл. 3.

Полученные результаты будут использованы

при разработке отечественных когенегерационных устройств, работающих на различных видах органического топлива.

Предполагается, что суммарный эффект от продаж автономных энергопреобразователей выражается в годовой экономии природного газа в объеме более 100 млн.м^3 при объеме продаж 100 шт. в год и экономии газа в объеме более 1 млрд.м^3 при объеме продаж 1000 шт. в год.

Косвенные эффекты будут выражаться в экономии топлива от использования автономных преобразователей, улучшении экологической ситуации в поселках и крупных городах

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0139.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Некрасов С.А.* К вопросу выбора пути и эффективности различных вариантов развития энергетики Российской Федерации // Электрика, 2010. – № 12. – С. 10-14.

2. *Амерханов Р.А., Гарькавый К.А.* Интегрированная система энергообеспечения на основе установок когенерации малой мощности // Энергосбережение и водоподготовка, 2011. – № 2. – С. 39-41.

3. *Si-Doek Oh.* Optimal planning and economic evaluation of cogeneration system / *Si-Doek Oh. Ho-Jun Lee, Jung-Yeul Jung, Ho-Young Kwak* // Energy, Volume 32, Issue 5, May 2007, Pages 760-771.

4. *Fabricio Salgado.* Short-term operation planning on cogeneration systems / Fabricio Salgado, Pedro Pedrero // A survey Electric Power Systems Research, Volume 78, Issue 5, May 2008, Pages 835-848.

5. *Исмагилов З.Р.* Катализаторы для эффективного сжигания топлива / З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев, С.А. Яшник, Н.В. Шикина // Российские Нанотехнологии, 2010. – Т.4. – № 11–12. – С. 32-34.

6. Патент РФ № 2266469 пр. 16.06.04. Устройство для беспламенного сжигания сбросных газов. Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р., Мазгаров А.М., Пармон В.Н.

7. Патент РФ № 2185238, пр. 19.02.01., БИ №20, 19.02.02. Катализатор высокотемпературного сжигания углеводородного топлива (варианты). Цикоза Л.Т., Яшник С.А., Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А., Кузнецов В.В.

8. Патент РФ № 2085284, пр. 9.11.95 г. Способ приготовления гранулированного окисномедного катализатора полного окисления. Сазонов В.А., Шкрабина Р.А., Александров В.Ю., Исмагилов З.Р., Корябкина Н.А.

9. А.с. СССР 1419062, пр. 18.08.86 г. Способ получения гранулированного активного оксида алюминия. Шепелева М.Н., Шикина Н.В., Шкрабина Р.А., Исмагилов З.Р., Андриевская И.П., Воробьев Ю.К., Колпакова Т.А., Бакаев А.Я. Опубл. БИ N 10, 1994 г.

10. А.с.СССР № 1536569, пр. 4.01.88 г. Способ получения алюможелезооксидного катализатора. Кириченко О.А., Исмагилов З.Р., Башин В.И., Баранник Г.Б., Овсянникова И.А., Садовникова М.А., Петрищенко Т.С. Опубл. БИ N 1, 1994 г.

□ Авторы статьи:

Исмагилов Зинфер Ришатович, докт. хим. наук, член-корр. РАН, зав.каф. химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ, email: zinfer1@mail.ru.

Хайрулин Сергей Рифович, канд. хим. наук, ст. научн. сотрудник Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, email: sera_59@mail.ru.

Неведров Александр Викторович, канд. техн.наук, доцент каф. химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ, email: nevedrov1978@rambler.ru.

Папин Андрей Владимирович, канд.т техн. наук, доцент, начальник научно-инновационного управления, КузГТУ, email: papinandrey@rambler.ru.

Жбырь Елена Викторовна, канд.техн. наук, доцент каф. химической технологии твердого топлива и экологии, КузГТУ, email: elena6455@maul.ru.