УДК 542.943.7

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

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРА КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ ДЛЯ КОГЕНЕРАЦИОННЫХ УСТРОЙСТВ

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 [1, 2].

Одним из возможных направлений решения этой задачи является газификация органического сырья (древесины, растительных отходов) с получением газообразного энергоносителя и его использование в эффективных когенеративных системах, вырабатывающих одновременно электрическую и тепловую энергию.

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 предлагается использование процесса газификации.

В теплогенераторе будет происходить экологически чистое двухстадийное сжигание энергоносителя. На первой стадии - 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) [3-5].

Для стадии конверсии органического сырья в когенерационных устройствах был синтезирован гранулированный магний-хром-алюмооксидный катализатор. Этот катализатор предназначен для конверсии органического сырья путем каталитического сжигания при температурах 500-750 °С. Разработка методики синтеза катализатора базировалась на результатах описанных ранее в [6-8].

Катализатор получали путем пропитывания гранулированного алюмооксидного носителя раствором бихромата магния, с последующей сушкой и термообработкой. Пропитку проводили по влагоемкости носителя. Данная методика позволяет до минимума сократить потери дорогостоящих солей (активный компонент) и обеспечивает отсутствие сточных вод.

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

Оксидный марганецлантановый блочный катализатор получали методом пропитки блочного керамического носителя в избытке водного рас-

твора смеси азотнокислых солей марганца и лантана с последующей сушкой горячим потоком воздуха и прокаливанием при 550 °С.

Характеристика катализатора представлена в табл. 1.Характеристика носителя, используемого для получения катализатора кондиционирования газообразного теплоносителя, приведена в табл. 2.

Блочный носитель получали методом экструзии из пасты, содержащей компоненты предшественников оксида алюминия и алюмосиликата. Носитель сушили и прокаливали в муфельной печи. Окончательная температура прокаливания составляла 800-1000 °С, продолжительность - 4 часа.

Технологический процесс изготовления катализатора на блочном керамическом носителе включает следующие стадии:

– подготовка блоков к пропитке;
– приготовление пропиточных растворов;
– пропитка блоков;
– сушка блоков;
– прокаливание блоков.

Готовые блоки после торцевания и прокаливания продували воздухом для удаления пыли и других механических загрязнений.

Для приготовления 1 л раствора $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ взвешивали на технических весах 1420 г азотнокислого марганца, растворяли в дистиллированной воде, переносили раствор в мерную колбу на 1 л и доводили водой до метки. Концентрация Mn в растворе составляла 0,27 г/мл.

Для приготовления 1 л раствора $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ взвешивали на технических весах 620 г азотнокислого лантана, растворяли в дистиллированной воде, переносили раствор в мерную колбу на 1 л и доводили водой до метки. Концентрация La в растворе составляла 0,20 г/мл.

Для приготовления рабочего раствора смешивали 500 мл раствора $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с концентрацией Mn - 0,27 г/мл и 500 мл раствора $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ с концентрацией La - 0,20 г/мл.

В рабочем растворе концентрация элементов составляла: [Mn] – 0,135 г/мл; [La] – 0,10 г/мл.

Блоки помещали в емкость с рабочим раствором и проводили пропитку в условиях, обеспечи-

Таблица 1. Характеристика катализатора

№ пп	Наименование показателей	Норма
1.	Внешний вид* Размер стороны канала, мм не менее	Блок с прямоугольным сечением с прямоугольными каналами темно-коричневого или черного цвета 2,2
2.	Механическая прочность на раздавливание в статических условиях, МПА не менее:	10
3.	Химический состав, % масс содержание Mn_2O_3 La_2O_3	 4,5±0,5 2,5±0,5
4.	Удельная поверхность, $м^2/г$	10±2
5.	Активность катализатора, оцениваемая по температуре 50 %-го превращения, °С 1 об.% СО 1 об.% бутана	 не более 200 не более 400

Таблица 2. Характеристики носителя

№ п/п	Наименование показателей	Норма
1.	Внешний вид Размер стороны канала, мм не менее Масса блока, г	Блок с прямоугольным сечением с прямоугольными каналами белого или розоватого цвета. 2,2 300±30
2.	Механическая прочность на раздавливание по образующей в статических условиях, МПА не менее:	9
3.	Удельная поверхность, $м^2/г$	не менее 10
4.	Влагоемкость, $см^3/г$	0,20±0,05
4.	Фазовый состав	- α-Al_2O_3; - α-SiO_2 (кварц); - $MgSiO_3$

вающих постоянную циркуляцию раствора через каналы блоков. Допускается пропитка в статических условиях при периодическом переворачивании блоков в растворе. Пропитку проводили в течение 30 мин, затем удаляли раствор из каналов блоков встряхиванием и обдувом сжатым воздухом.

После пропитки и удаления избытка пропиточного раствора влажные блоки обвертывали полиэтиленовой пленкой, оставляя открытыми торцы блоков, пленку закрепляли с двух сторон резиновыми кольцами. Блоки ставили на металлические решетки и помещали в сушильный агрегат, где под решетки подавали восходящий поток нагретого до 70 ^{o}C воздуха. Во время сушки, продолжительностью 3-4 часа, блоки периодически переворачивали для обеспечения равномерного распределения активного компонента по геометрической поверхности блоков. Затем снимали обертку и досушивали блоки в тех же условиях.

После сушки блоки прокаливали в муфельной печи, поднимая температуру от комнатной до 550 ^{o}C со скоростью 2 град/мин. Продолжительность прокаливания при 550 ^{o}C составляла 4 часа.

После кондиционирования 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 [2]. 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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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.
2. *Salgado, Fabricio.* 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.
3. *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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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 , доктор хим.наук, член-корр. РАН, зав.каф. углехимии, пластмасс и инженерной защиты окружающей среды, директор ИУХМ СО РАН. Email: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

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

Хайрулин Сергей Рифович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, Email:sera_59@mail.ru.