

Высокопористые проницаемые ячеистые материалы для экологически безопасных теплогенераторов

**В. Н. Анциферов, В. Д. Храмцов, А. И. Поливода, Э. П. Волков,
Г. А. Цой, А. П. Бевз**

На основе использования окалинностойких высокопористых проницаемых ячеистых материалов (ВПЯМ) — носителей каталитического слоя разработана новая технология получения тепла, включающая блочный каталитический инфракрасный тепловыделяющий элемент (БКТЭ). При каталитическом сгорании топлива БКТЭ выделяется инфракрасное излучение (ИКИ), зарегистрированы и исследованы Фурье-спектры ИКИ. Разработана технология изготовления и исследованы основные эксплуатационные свойства ВПЯМ на основе хромаля. Изготовлен компактный экологически безопасный промышленный водогрейный котел КТГ-0,5 на основе БКТЭ с применением природного газа.

Введение

Рост экономики определяется скоростью возрастания энергопотребления и необходимостью ввода новых генерирующих мощностей одновременно с модернизацией уже существующих. Наряду с этим важной задачей является обеспечение должного уровня энергобезопасности и экологичности, о чем свидетельствует опыт России и зарубежных стран.

После недавних (2003–2005 гг.) катастрофических аварий энергосистем в США, когда почти половина Америки осталась без света и тепла, а также в России (г. Москва и др.) с практически полным прекращением электротеплоснабжения населения, транспорта и промышленности, сопровождавшихся человеческими жертвами и огромным экономическим ущербом, начала развиваться “кластерная” энергетика. Основа “кластерной” энергетика — мелкие автономные энергоустановки мощностью 30–250 кВт, использующие природный газ, оборудованные микрогазотурбинными и другими двигателями в боксах размером $2 \times 3 \times (2 \pm 0,5)$ м. Каждый энергетический “кластер” состоит из 5–100 шт. таких миниэнергоустановок, расположенных на крышах или в подвальных этажах жилых и промышленных зданий, на участках, не пригодных для застройки (склонах, оврагах и т.п.). Такие “кластеры” также

могут устанавливаться на объектах нефтедобычи или нефтепереработки, используя в качестве топлива попутный нефтяной газ.

Согласно результатам мониторинга, проведенного ЗАО “Гидромашсервис”, компаниями США: Capstone, Elliot, Bowman и др. в 2003–2007 гг., произведено несколько тысяч таких энергоустановок общей электрической мощностью более 1800 МВт. В России разработаны и серийно производятся микрогазотурбинные установки КОБМ: ТЭС-100 мощностью 100 кВт на природном газе.

По своему характеру производство тепла в стране — стагнирующая отрасль экономики, так как более 60 % оборудования городских котельных изношено. Кроме того, оставляет желать лучшего и неблагоприятная экологическая обстановка целого ряда регионов, что связано с высоким содержанием в среде NO_x , CO и канцерогенов. К примеру, только в Москве по данным Департамента топливно-энергетического хозяйства на данный момент функционирует более 1500 мелких котельных, практически выработавших свой ресурс и оказывающих негативное воздействие на окружающую среду.

К настоящему времени в России созданы различные малоэффективные типы каталитических тепловыделяющих элементов [1]. При невысокой удельной мощности с единицы поверхности ($<140 \text{ кВт/м}^2$) они имеют сравнительно высокие

показатели по эмиссии оксидов азота (NO_x) и CO , величина которых составляет >50 ррт в продуктах сгорания газового топлива. Другие газотопливные каталитические нагревательные элементы с керамическими носителями имеют еще более низкую мощность тепловыделения при весьма высоком газодинамическом сопротивлении для газозвдушной смеси ($> 60 - 180$ мм водн. ст.).

В условиях переориентации рынка сбыта на новую экологически чистую каталитическую технологию “кластерного” энергоснабжения необходимо создать технологическую базу для ее развития. Организация высокотехнологического производства позволит повысить конкурентоспособность нового энергооборудования на мировом и внутреннем рынках, избежать зависимости от иностранных фирм, повысить эффективность смежных отраслей промышленности. Кроме того, применение новых энергетических технологий приведет к росту эффективности оборонной промышленности, например, при обслуживании мобильных ракетных комплексов, противоатомных командных бункеров, полевых госпиталей и т.п.

Исходя из вышесказанного, проблема разработки автономных экологически чистых каталитических энергоустановок для теплоэлектроснабжения является актуальной.

Результаты и их обсуждение

В ЭНИНе им. Г.М. Кржижановского совместно с рядом предприятий, с Научным центром порошкового материаловедения (НЦ ПМ, г.Пермь), ЗАО “Гидромашсервис”, с Калужским опытным бюро моторостроения (КОБМ) выполняются работы, связанные с созданием новой технологии получения тепла и электроэнергии при каталитическом горении топлива и с разработкой энергетической установки такого рода. Речь идет о создании энергетического каталитического реактора — парогенератора, работающего на газе, с блочным инфракрасным каталитическим тепловыделяющим элементом для производства тепла.

Данная схема содержит принципиально новый теплоэнергетический элемент: каталитический реактор-парогенератор, позволяющий проводить беспламенное глубокое окисление топлива при температурах в реакторе ниже 1000 °С, что практически полностью исключает образование оксидов азота NO_x , а также CO .

Согласно предложенной в ЭНИНе модели [2], каталитическая Fe-магнитная матрица в виде наноструктурных микрогранул, расположенных на

поверхности высокопористого проницаемого ячеистого материала, служит специфической магнитной ловушкой для парамагнитных электронно-возбужденных радикалов CN^x , HO^x , OH^x и др., а также парамагнитных атомарных H^x , O^x и снижает, тем самым, энергетический барьер E_0 реакции окисления топлива при его беспламенном каталитическом сжигании, обеспечивая при этом большую скорость окисления. Учет высокой парамагнитной восприимчивости кислорода ($\chi = 108 \cdot 10^9$ м³/кг), единственного уникального парамагнитного газа в атмосфере Земли, и применение Fe-магнитных БКТЭ, позволяет в перспективе повысить их мощность тепловыделения с единицы поверхности до 1 МВт/м². Проведенные в ЭНИНе теоретические и экспериментальные исследования, изложенные в [2], стали основой для создания вышеуказанных экологически чистых энергоустановок. При каталитическом беспламенном горении может быть достигнута высокая скорость реакции окисления и высокая удельная (до 10 МВт/м³) тепловая мощность энергетического реактора-парогенератора (в отличие от $0,15 - 0,2$ МВт/м³ для современных паровых котлов). Практически полностью исключается образование оксидов азота, а также угарного газа.

На рис. 1 приведен эмиссионный спектр селективного инфракрасного излучения БКТЭ с кобальтхромовым катализатором при различных температурах беспламенного сгорания газообразного углеводородного топлива (метана CH_4), зарегистрированный в ЭНИНе на Фурье-спектрометре “ФСМ 1201”. Интегральная энергия ΣQ полного потока тепловыделения эмиссионного каталитического излучения БКТЭ для кривых с контактными квазитемпературами 530 , 680 и 850 °С составляет соответственно 100 , 200 и 300 кВт/м² при величине радиационной составляющей $W_j \geq 0,5$ от ΣQ в полусферическом потоке.

Как следует из рис. 1, главная эмиссионная монокроматическая полоса каталитического излучения БКТЭ $\lambda_m \Pi = 4,37$ мкм с полушириной $\Delta\lambda = 0,29$ мкм, возможно обусловленная нелинейно-оптическими эффектами аналогично происходящим в лазерах [3], сдвинута в соответствии с принципом Франка-Кондона [4,5] в длинноволновую часть спектра за полосой поглощения CO_2 $\lambda = 4,2$ мкм, образующейся в продуктах сгорания CH_4 , а эмиссионная полоса $\lambda_m \Pi = 2,5$ мкм находится за полосой поглощения H_2O $\lambda = 2,3$ мкм.

Предварительная энергетическая оценка показывает, что в главной полосе $\lambda_m = 4,37$ мкм содержится около $1/4$ интегральной энергии ΣQ БКТЭ, что соответствует отдаваемой им мощности и W_j с

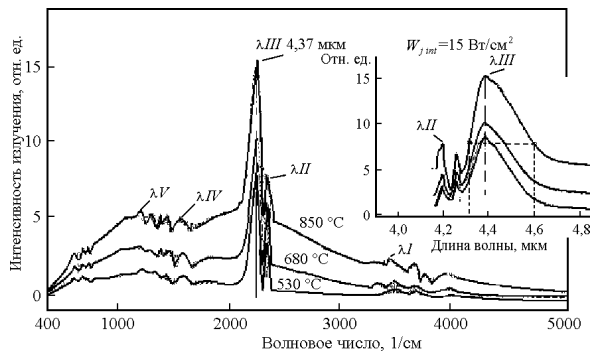


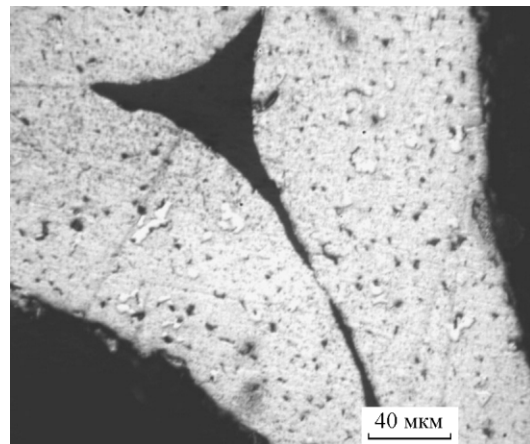
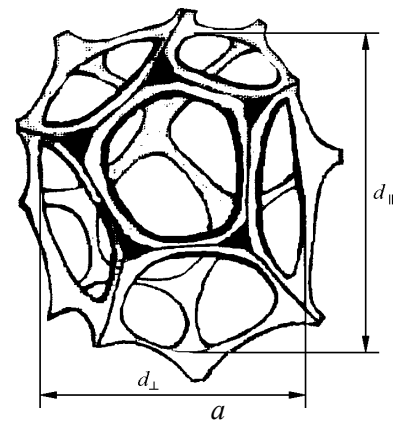
Рис. 1. Фурье-спектр инфракрасного каталитического излучения БКТЭ. На вставке показана тонкая структура монохроматической полосы.

единицы излучающей поверхности, порядка $0,3 \text{ МВт/м}^2$ при величине $\Sigma Q = 1,2 \text{ МВт/м}^2$.

Создан инфракрасный каталитический тепловыделяющий элемент с удельной мощностью $>1 \text{ МВт/м}^2$. Согласно работе [1], технология изготовления блочного катализатора сложной структуры осуществляется в несколько основных этапов: а) создание заготовки высокопористого проницаемого ячеистого материала — первичной основной структуры; б) создание вторичной анизотропной структуры; в) создание микроструктуры с нанесением катализатора по отдельному технологическому регламенту.

Наиболее эффективными являются кобальт-хромовые магнитные катализаторы на ВПЯМ, не содержащие драгметаллов, с помощью которых можно получить максимальную инфракрасно-лучистую (радиационную) и конвективную тепловую мощность в единице объема энергетического реактора-парогенератора при температуре для обеспечения максимального термодинамического КПД энергоустановки при одновременном исключении синтеза оксидов азота. Максимальная температура ограничена способностью катализатора и подложки для его нанесения (ВПЯМ) сохранять параметры и ресурс и в зависимости от типа катализатора может колебаться от 1150 до 1350 °С.

Тепловая энергия, выделяемая БКТЭ, состоит из двух частей: инфракрасного каталитического излучения, составляющая до 55 %, и остальная конвективная часть. Кроме того, благодаря близкому расположению тепловыделяющих элементов и тепловоспринимающих поверхностей, напряжение топочного объема более чем на порядок выше, чем в обычных топках факельного горения, что приводит к уменьшению размеров парогенератора и к снижению его стоимости.



б

Рис. 2. а — элементарная ячейка ВПЯМ; б — микро-структура матрицы ВПЯМ-хромаля (сечение перемычки).

Применение в качестве двигателя вместо дорогой турбины, простой объемной машины — двухступенчатого турбоэксандера — дает возможность еще значительно уменьшить стоимость основного оборудования, и, следовательно, стоимость установленного киловатта тепловой и электрической мощности. Все вышесказанное позволяет получить не только экологически чистую, но и достаточно дешевую энергетическую установку, которая может использоваться как автономный источник электроэнергии и тепла сравнительно небольшой мощности (от 100 кВт до 5 МВт в одной установке) для энергоснабжения отдельных домов, небольших поселков и городских микрорайонов с населением до нескольких тысяч человек. При этом протяженность тепловых сетей значительно сокращается, надежность их работы повышается, а потери тепла и воздействие на окружающую среду практически полностью ликвидируются.

Основа БКТЭ — окалино- и термостойкий ВПЯМ. В НИЦПМ впервые в России разработан ряд технологий изготовления ВПЯМ на основе широкой гаммы

металлов и сплавов, керамик; исследованы их структура и основные физико-механические и специфические эксплуатационные характеристики [6].

Уникальность структуры ВПЯМ заключается в том, что этот материал при пористости 85 – 98 % обладает наибольшим отношением прочности к относительной плотности и высокопроницаем. Достигается это благодаря однородной сетчаточаечистой пространственной структуре. Элементарная ячейка ВПЯМ представлена на рис. 2а. С применением ряда разработанных технологий он может быть изготовлен практически из любого металла, сплава или керамики [6].

Идея использования керамических и металлических ВПЯМ в качестве блочных носителей катализаторов и непосредственно в качестве катализаторов впервые проверена и доказана в совместных исследованиях НЦ ПМ и Института катализа СО РАН и зафиксирована в авторских свидетельствах в 1985 г. [7].

При использовании ВПЯМ в качестве блочного носителя катализаторов или катализатора окислительных процессов, протекающих при температурах до 800 – 900 °С, он должен быть изготовлен из окалиностойких сплавов или сталей, таких как нихром или хромаль. При температурах эксплуатации ниже 600 °С возможно использование никелевого или кобальтового ВПЯМ. Такие материалы при относительных плотностях от 5 до 10 % имеют достаточную механическую прочность, стойкость к вибрации, к механическим и тепловым ударам при рабочих температурах.

Использование металлических ВПЯМ в качестве блочных носителей катализаторов способствует термостабилизации и выравниванию температуры в зоне катализа за счет теплопроводности металласновы. Благодаря электропроводности матрицы температура может поддерживаться пропуском электрического тока или за счет индуктора ТВЧ.

Экспериментальные исследования показали, что электропроводность ВПЯМ, не зависимо от способа получения, в интервале относительных плотностей (2 % ≤ θ ≤ 15 %) с достаточной точностью определяется по упрощенному уравнению [8]:

$$\frac{\delta}{\delta_k} = \frac{\theta}{3}, \quad (1)$$

где δ, δ_к — удельная электропроводность ВПЯМ и компактного металла его матрицы, θ — относительная плотность ВПЯМ. Относительная электропроводность равна 1/3 относительной плотности.

Перенос тепла через ВПЯМ происходит через матрицу излучением и через заполняющую среду.

По результатам экспериментов в атмосфере спокойного воздуха для ВПЯМ нихрома со средним диаметром ячеек 0,8 мм и относительной плотностью 3 % его теплопроводность (λ) в интервале температур от 20 до 800 °С может быть выражена, как

$$\lambda = \lambda_k \frac{\theta}{3} + \lambda_r (1 - \theta) + kT^3, \quad (2)$$

где λ_к, λ_г — коэффициент теплопроводности нихрома и заполняющего газа; k — эмпирическая константа (k = 0,9 · 10⁻¹² Вт/(м·К)); T — средняя абсолютная температура ВПЯМ.

Немаловажную роль при применении ВПЯМ как блочного носителя катализатора играет его высокая проницаемость для реагирующих газов или жидкостей.

В экспериментальных исследованиях проницаемости ВПЯМ при скоростях входящего воздушного потока от 0 до 5 м/с [9] установлено следующее.

Для ВПЯМ и пенополиуретана, который является прототипом ВПЯМ, выполняется закон сопротивления газовому потоку:

$$\frac{\Delta P}{h} = \alpha \mu v + \beta \rho v^2, \quad (3)$$

где ΔP — перепад давления, Па; h — толщина слоя ВПЯМ, м; α — вязкостный коэффициент сопротивления потоку; μ — вязкость газа; v — скорость газа на входе; β — инерционный коэффициент сопротивления потоку; ρ — плотность газа на входе.

Установлено, что если структура ВПЯМ не деформирована, вязкостный коэффициент сопротивления потоку газа обратно пропорционален квадрату диаметра ячейки (d), а инерционный коэффициент — обратно пропорционален диаметру ячейки в первой степени с критериями аппроксимации R² на уровне 0,91. Наличие инерционного коэффициента сопротивления свидетельствует о турбулизации потока в ячейках ВПЯМ, что способствует эффективному перемешиванию реакционной смеси и ее контактированию с каталитическим слоем на поверхности ВПЯМ. В работе [10] описана методика определения диаметров ячеек ВПЯМ и их неоднородности, а также пересчета диаметров ячеек в принятую на западе меру оценки размеров ячеек — число пор на линейном дюйме (ppi).

В БКТЭ использованы деформированные по толщине пластины ВПЯМ-хромаль. Исследование изменения сопротивления газовому потоку по мере возрастания степени деформации ВПЯМ показало (рис. 3), что при сохранении общего вида зависимости перепада давления от скорости возрастает величина вязкостного и инерционного коэффициентов сопро-

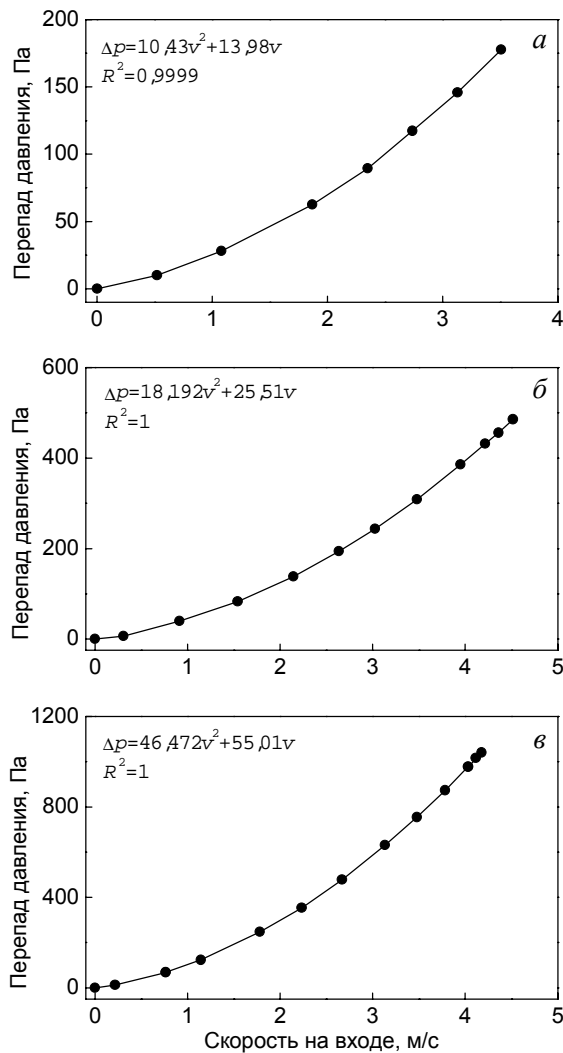


Рис. 3. Влияние деформации на проницаемость ВПЯМ-хромаля. Сопротивление при толщине: а – 12 мм, б – 7 мм, в – 5,3 мм.

тивления. Значения R^2 для уравнений связи $\Delta P = f(v)$ на уровне 1 свидетельствуют об адекватности описания проницаемости в указанном диапазоне скоростей потока воздуха зависимостью (3).

Из полученных результатов следует, что деформация ВПЯМ существенным образом влияет и на вязкостный и на инерционный коэффициенты сопротивления и приводит к возрастанию перепада давления на образце. Например, при скорости потока 3 м/с деформация ВПЯМ по толщине с 12 до 7 мм и далее до 5,3 мм приводит к возрастанию перепада давления соответственно в ряду 130, 245, 580 Па (13,2; 25,0; 59,1 мм водн. ст.). При этом обобщенное сопротивление ВПЯМ набегающему потоку возрастает в ряду 10,8, 35, 109 Па/мм.

В НИЦ ПМ совместно с ЗАО “Гидромашсервис” разработан способ получения высокопористых сплавов, в том числе и хромаля [11]. Впервые изготовлены образцы ВПЯМ-хромаля с габаритами $250 \times 250 \times 12$ мм. Средний диаметр ячеек в плоскости пластин составляет $d_{\perp} = 1,15 \pm 0,21$ мм, диаметр ячеек перпендикулярно к плоскости пластин — $d_{\parallel} = 1,37 \pm 0,07$ мм. Средний диаметр ячеек $d_{cp} = 1,22 \pm 0,20$ мм или 34 поры на линейный дюйм. Пористость составляет 93–96 %, плотность регулируемая — от 0,5 до 0,85 г/см³.

По разработкам ОАО “ЭНИН им. Г.М. Кржижановского” и НИЦ ПМ в качестве первого практического результата в ЗАО “Гидромашсервис” изготавливают и проходят испытания каталитические водогрейные котлы КТГ-0,5. Экологически чистые котлы КТГ в результате каталитического окисления газообразного топлива производят горячую воду. КПД установок на 3 % выше, чем у традиционных образцов аналогичного назначения. Это достигается за счет увеличения доли вырабатываемого инфракрасного тепла при снижении температуры горения в активной зоне с 1500 до 850 °С.

Подтвержденный данными независимой экологической экспертизы уровень выбросов по NO_x составляет <12 ppм, по CO <35 ppм, в то время как фоновый уровень вредных выбросов в атмосферах мегаполисов составляет более 10 – 12 ppм. По результатам приемочных испытаний межведомственной комиссии Департаментом энергетического хозяйства г.Москвы каталитические водогрейные котлы КТГ-0,5 рекомендованы к производству с целью использования на вновь строящихся и реконструируемых объектах г.Москвы и Подмосковья. Оборудование сертифицировано, имеется разрешение Федеральной службы по экологическому, техническому и атомному надзору на применение оборудования № РРС 00-2077. Высокая удельная

Таблица

Основные характеристики каталитического водогрейного котла КТГ-0,5

Теплопроизводительность, МВт	0,5
Тепловой КПД, %	95
Расход оборотной воды, м ³ /ч	8,6
Температура воды на выходе не более, °С	115
Рабочая температура реактора, °С	850
Номинальное давление теплоносителя, МПа	0,6
Расход топлива, м ³ /ч	52
Давление газа на входе, мбар	25-35
Температура уходящих газов, °С	145
Габаритные размеры, мм длина × ширина × высота	1370 × 1560 × 1800
Масса, кг	850

напряженность пространства теплообмена в реакторной зоне котла позволяет сократить размеры и вес установок по сравнению с существующими аналогами и использовать каталитические котлы в составе крышных котельных. Основные характеристики КТГ-0,5 представлены в таблице.

Заключение

В результате создания технологии изготовления и исследования структурных особенностей и каталитических свойств высокопористых проницаемых окалиностойких материалов на основе хромаля изготовлен компактный экологически безопасный промышленный водогрейный газовый котел КТГ-0,5. Основной узел КТГ — блочный каталитический инфракрасный тепловыделяющий элемент из ВПЯМ.

Литература

1. Волков Э.П., Поливода А.И., Поливода Ф.А. Разработка новой экологически чистой технологии получения электроэнергии и тепла с использованием каталитического горения топлива. Известия Академии наук. Энергетика. 2005, № 3, с. 9 – 35.
2. Волков Э.П., Поливода А.И., Поливода Ф.А. Экологически чистые каталитические теплоэлектростанции с турбоэксандерами. Известия Академии наук. Энергетика. 2002, № 1, с. 3 – 31.
3. Овчинников В.М. и др. Основы лазерной техники. Л.: “Советское радио”. 1972, 408 с.
4. Рид С. Возбужденные электронные состояния в химии и биологии. М.: Изд-во иностр. лит. 1960, 256 с.
5. Грибов Л.А., Муштакова С.П. Квантовая химия. М.: Изд-во “Гардарики”. 1999, 390 с.
6. Анциферов В.Н., Храмов В.Д. Способы получения и свойства высокопористых проницаемых ячеистых металлов и сплавов. Перспективные материалы. 2000, № 5, с. 56 – 60.
7. А.С. 1189500 СССР, МКИ⁴ В 01 J 23/86, 23/74; С 01 В 3/40. Анциферов В.Н., Храмов В.Д., Нохрина Т.Ф., Симагина В.И., Кундо Н.Н., Порозова С.Е. Катализатор для воздушно-кислородной конверсии метана. Оpubл. 07.11.85. Бюл. № 41.
8. Анциферов В.Н., Храмов В.Д., Питиримов О.М., Щурик А.Г. Свойства высокопористых металлов. Порошковая металлургия. 1980, № 12, с. 20 – 24.
9. Храмов В.Д. Определение проницаемости высокопористых материалов. Межотраслевой научно-технический журнал. Конструкции из композиционных материалов. 2006, вып. 4, с. 154 – 158.
10. Храмов В.Д. Метод определения диаметров ячеек и их неоднородности в высокопористых материалах. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003, т. 69, № 4, с. 32 – 35.
11. Патент на изобретение РФ № 2300444. Анциферов В.Н., Храмов В.Д., Бевз А.П. и др. Способ получения высокопористых сплавов. Оpubл. 10.06.2007. Бюл. № 16.

Анциферов Владимир Никитович — Научный центр порошкового материаловедения государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Пермский государственный технический университет”, академик РАН, доктор технических наук, научный руководитель. Специалист в области порошкового материаловедения.

Храмов Владимир Дмитриевич — Научный центр порошкового материаловедения государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Пермский государственный технический университет”, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области порошковой металлургии по разработке, исследованию структуры и свойств новых материалов.

Поливода Анатолий Иванович — ОАО “ЭНИН” им. Г.М. Кржижановского, кандидат технических наук, профессор. Специалист в области исследования процессов каталитического горения.

Волков Эдуард Петрович — ОАО “ЭНИН” им. Г.М. Кржижановского, доктор технических наук, академик РАН, исполнительный директор. Специалист в области теплоэнергетики.

Цой Герман Алексеевич — ЗАО “Гидромашсервис”, генеральный директор. Специалист в области машиностроения.

Бевз Анатолий Павлович — ЗАО “Гидромашсервис”, заместитель генерального директора. Специалист в области теплоэнергетического машиностроения.