Статья поступила в редакцию 20.01.15. Ред. рег. № 2168 The article has entered in publishing office 20.01.15. Ed. reg. No. 2168

УДК 662.612

НОВЫЙ ТИП ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ЭНЕРГОУСТАНОВОК НЕБОЛЬШОЙ МОЩНОСТИ НА ОСНОВЕ ГОРЕНИЯ ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ АЛЮМИНИЯ И СЖИГАНИЯ БИОГАЗА В МАТРИЧНЫХ ГОРЕЛКАХ

В.М. Шмелев, В.С. Арутюнов*, А.А. Захаров

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Россия 119991, Москва, ул. Косыгина, 4
e-mail: arutyunov@chph.ras.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.01.004

Заключение совета рецензентов: 22.01.15 Заключение совета экспертов: 27.01.15 Принято к публикации: 30.01.15

Предложен новый тип высокоэффективных экологически чистых энергоустановок небольшой мощности на основе возобновляемых энергоносителей как органической, так и неорганической природы: биогаза и алюминия. Окисление алюминия в водной суспензии происходит в волне горения в высокотемпературном реакторе при давлениях до 100 атм и температурах 2 500 – 3 000 ^{o}C с раздельной генерацией водорода и энергетического пара. На первой стадии происходит горение водно-алюминиевой суспензии стехиометрического состава с образованием водорода и твердого каркаса из раскаленного оксида алюминия. На второй стадии после отбора водорода в реактор подается дополнительное количество воды, превращающейся при взаимодействии с раскаленным оксидом алюминия в высокопотенциальный пар. После удаления твердого оксида алюминия процесс может быть повторен. При этом удается избежать попадания мелкодисперсных частиц корунда в энергоустановку. В качестве устройства для сжигания низкокалорийного биотоплива используется объемная матричная горелка. Возможность устойчивого горения низкокалорийного биогаза в такой гибридной энергоустановке обеспечивается как особенностями горелочного устройства на основе объемной матрицы, так и подачей в него водорода, генерируемого при горении водно-алюминиевой суспензии. Таким образом, данная комбинированная энергоустановка позволяет совместить процессы горения двух различных типов возобновляемых энергоносителей в единый энергетический процесс, в котором образующийся при окислении алюминия водород поддерживает устойчивое горение в матричном горелочном устройстве низкокалорийного биогаза, обеспечивая тем самым экологически чистое производство энергии из возобновляемых энергоносителей для распределенной энергетики.

Ключевые слова: распределенная энергетика, возобновляемые источники, горение алюминия, биогаз, матричные горелки.

NEW TYPE OF ECOLOGICALLY CLEAN SMALL-SCALE POWER PLANTS BASED ON FAST COMBUSTION OF WATER-ALUMINUM SUSPENSION AND BIOGAS COMBUSTION IN MATRIX BURNERS

V.M. Shmelev, V.S. Arutyunov, A.A. Zakharov

Semenov Institute of Chemical Physics, RAS
4 Kosygina Str., Moscow, 119991 Russian Federation
e-mail: arutyunov@chph.ras.ru

Referred 22 January 2015 Received in revised form 27 January 2015 Accepted 30 January 2015

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

The paper describes the new type of highly effective ecologically clean small-scale power plants that use renewable energy resources of both organic and inorganic origin, notably biogas and aluminum. The oxidation of aluminum in water suspensions proceeds in combustion wave in high temperature reactor at pressures up to 100 atm and temperatures 2500-3000°C. The process let separate generation of hydrogen and high temperature steam. The first stage involves the combustion of water-aluminum suspension of stoichiometric composition with the production of hydrogen and rigid frame of very hot aluminum oxide. At the second stage after hydrogen removing the additional portion of water is introduced into reactor. At the interaction with hot aluminum oxide this water converts to high temperature steam. After aluminum oxide removing the process can be repeated. Such process enables us to escape the penetration of highly dispersed corundum particles in power plant. As a combustor for low calorific biogas a volumetric matrix burner is used. The possibility of stable combustion of low calorific biogas in such combine power plant is provided both by the peculiarities of matrix combustors and addition of hydrogen generated at the combustion of water-aluminum suspension. Thus, such combination enables us to use two different types of renewable energy sources in combined device. At that, aluminum oxidation produces hydrogen that provides sustained combustion of low calorific biogas in matrix burner for ecologically clean distributed power generation from renewable sources.

Key words: distributed energy, renewable energy resources, combustion of aluminum, biogas, matrix burners.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Шмелев Владимир Михайлович
Vladimir M. Shmelev

Сведения об авторе: доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий Лабораторией горения ФГБУН Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

Образование: Московский инженерно-физический институт.

Область научных интересов: неравновесные процессы, воспламенение, горение, детонация, взрыв.

Публикации: 200.

Information about the author: Dr. Sci. (in Physics), Professor, Head of Laboratory, Semenov Institute of Chemical Physics, RAS.

Education: Moscow Institute of Engineering and Physics.

Area of researches: non-equilibrium processes, ignitions, combustion, detonation, explosions.

Publications: 200.

Арутюнов Владимир Сергеевич
Vladimir S. Arutyunov

Сведения об авторе: доктор химических наук, профессор, заведующий Лабораторией окисления углеводородов ФГБУН Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН; профессор кафедры газохимии РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина; иностранный член Национальной академии наук Республики Армения.

Образование: Московский физико-технический институт.

Область научных интересов: кинетика газофазных реакций, окисление и переработка углеводородов, кинетическое моделирование, экологические проблемы энергетики и транспорта, социология науки.

Публикации: 350.

Information about the author: Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Head of Laboratory, Semenov Institute of Chemical Physics, RAS.

Education: Moscow Institute of Physics and Technology.

Area of researches: kinetics of gas phase reactions, oxidation and processing of hydrocarbons, kinetic simulation, ecological issues of energy and transportation, sociology of science.

Publications: 350.

Захаров Александр Алексеевич
Alexandr A. Zakharov

Сведения об авторе: научный сотрудник Лаборатории окисления углеводородов ФГБУН Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. Работал в:

Московском Акустическом институте им. Н.Н. Андреева по направлениям гидроакустика и распознавание звуковых образов;

Всесоюзном внешнеторговом объединении «Электроноргтехника», импорт – экспорт средств вычислительной техники и матобеспечения;

заместителем главы представительства «ИТЕРА Пет Лимитед» Кипр;

заведующим лабораторией новых энергетических устройств в ГНУ ГОСНИТИ.

Образование: Московский Авиационный институт им. С. Орджоникидзе и дневное отделение Всесоюзной академии внешней торговли по специальности «Экономист по внешнеэкономическим связям».

Область научных интересов: альтернативная энергетика (тепловые насосы), экология, вопросы горения, переработка углеводородов.

Публикации: 25.

Information about the author: Scientific Researcher of Laboratory, Semenov Institute of Chemical Physics, RAS.

Previous positions:

N.N. Andreev Acoustic Institute,

All-USSR Foreign Trade Organization “Elektronorgtechnika”,

Deputy Head of agency of “ITERA Pet Limited”, Cyprus,

Head of Laboratory, GNU GOSNITY.

Education: Moscow Aviation Institute, National Academy of Foreign Trade.

Area of researches: alternative energy, ecology, combustion, processing of hydrocarbons.

Publications: 25.

International Publishing House for scientific periodicals “Space”

Международный издательский дом научной периодики “Спейс”

Введение

Одной из ведущих тенденций современной энергетики стало развитие систем децентрализованного энергоснабжения и резервирования мощностей. Децентрализация энергоснабжения за счет местных и индивидуальных источников энергии, работающих на складируемых энергоресурсах, позволяет наиболее эффективно исключить угрозу прерывания энергоснабжения вследствие техногенных катастроф и системных аварий, вероятность которых по мере развития техносферы непрерывно нарастает. Децентрализованная энергетика также дает возможность ликвидировать региональные диспропорции в развитии энергетики. В связи с этим прогнозируется увеличение к 2030 г. доли местных и индивидуальных источников энергии (в том числе для резервирования мощности, получаемой от централизованных источников) до 25–30 % мирового энергопотребления [1, 2]. Кроме того, в ряде случаев выгоднее экономить на электрических сетях, чем на оборудовании электростанций. Сооружение малых электростанций при некотором росте стоимости оборудования сильно снижает затраты на электрические сети. Особенно эффективна децентрализация в теплоснабжении [3]. При этом, несмотря на общее увеличение установленной мощности и снижение загрузки, повышается эффективность использования энергоресурсов, снижаются их потери.

При развитии децентрализованной энергетики, как правило, упор делается на использовании местных и возобновляемых источников энергии. Важным требованием является доступность и простота складирования используемых энергоресурсов. Кроме того, предъявляются высокие требования к экологическим параметрам энергоустановок, особенно в тех случаях, когда их размещение планируется вблизи густонаселенных жилых комплексов.

В настоящей работе предложен новый тип высокоэффективных экологически чистых энергоустановок небольшой мощности, использующих в качестве топлива сочетание таких возобновляемых видов энергоносителей, как биогаз и алюминий. Этот подход базируется на эффективном методе сжигания алюминия с использованием технологии «быстрого реактора», а также новой технологии экологически чистого сжигания низкокалорийных видов топлива в объемных матричных горелочных устройствах.

Окисление мелкодисперсного алюминия в водной среде

Окисление алюминия, а также других легких металлов (лития, магния), может быть одним из эффективных источников водорода для многочисленных сфер его использования, в том числе в энергетике. При горении в воде 1 кг алюминия образуется 1 244 литров водорода, последующее сжигание которого в энергоустановках позволяет получить 3 200 ккал, что составляет почти 43 % энергии, необходимой для регенерации окисленного алюминия (7 480 ккал/кг). С учетом энергии образующегося при этом высокопотенциального пара открывается перспектива циклического использования алюминия в качестве возобновляемого энергоносителя, при этом в процессах, не приводящих к выбросам токсичных или экологически проблемных соединений в окружающую среду.

Окислению алюминия в воде или в водных растворах в последние годы уделяется большое внимание. В значительной степени этому способствует высокая активность высокодисперсного алюминия, состоящего из частичек микронного и наноразмера, в реакциях с водой и водяным паром. Использование

чистой воды при окислении алюминия позволяет получать водород очень высокой чистоты, большое количество высокопотенциального энергетического пара и различные гидроксиды алюминия. Основным элементом установок для гидротермального окисления алюминия водой или паром является реактор, генерирующий пароводородную смесь, которая может быть использована в качестве рабочей среды для различных типов энергоустановок. Одна из наиболее важных и сложных проблем при создании подобных энергоустановок – это организация непрерывного процесса генерирования таких смесей. В зависимости от условий проведения процесса различают низкотемпературное и высокотемпературное окисление алюминия.

Низкотемпературное окисление алюминия водой предполагает осуществление контролируемой реакции при большом избытке воды. В этом случае алюминий окисляется до гидроксидов с минимальным выделением тепла. Окисление алюминия водой протекает через следующие реакции:

$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2, \quad (1)$$

$$Al + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 1{,}5H_2, \quad (2)$$

$$Al + 2H_2O \rightarrow AlOOH + 1{,}5H_2. \quad (3)$$

В зависимости от температуры и давления могут протекать как некоторые из этих процессов, так и все одновременно, причем вклад каждого из них также может быть различным.

Как показано в работах [4–6], в условиях гидротермальной реакции при высоком давлении процесс конверсии алюминия протекает в основном через стадию образования $Al(OH)_3$. Термодинамические расчеты дегидрирования гидроксида алюминия в условиях гидротермальной реакции были проведены в [4]. Необходимо отметить, что образование корунда при окислении алюминия в гидротермальных условиях при температурах 380–400 ^oC вызывает серьезные технологические проблемы. Высокая скорость окисления низкодисперсного алюминия в этой области температур и высоких давлений в замкнутом объеме реактора делает невозможным контроль температуры реактора. Образующиеся агломераты корунда повреждают аппаратуру, блокируют магистрали вывода пароводородной смеси и гидроксидов алюминия. Различные аспекты генерации водорода при гидротермальном окислении алюминия описаны в работах [7–9].

Высокотемпературное окисление алюминия в воде, в противоположность его низкотемпературному окислению в большом избытке воды, основано на быстром горении алюминия в воде при стехиометрическом или близком к нему соотношении реагентов. Но проведенные эксперименты показали, что устойчивое горение микронного или субмикронного порошка алюминия возможно только при высоких давлениях в сгущенном водяном геле. На условия горения сильно влияет форма частиц. Например, сферические частицы в воде не горят. И только переход к чешуйчатым и наноразмерным частицам позволяет осуществлять горение в широком диапазоне параметров. Поэтому с практической точки зрения крайне привлекательна возможность использования для получения водорода дешевого и коммерчески доступного чешуйчатого алюминия. Однако процесс горения такого алюминиевого порошка пока малоисследован.

Продуктами высокотемпературного горения алюминия являются горячий водород и корунд. Для снижения температуры образующегося водорода до приемлемого уровня можно использовать различные методы: разбавление продуктов сгорания водой с получением пароводородной смеси, последующее охлаждение в теплообменнике и другие. Важным преимуществом высокотемпературного горения алюминия в воде является возможность избежать попадания мелких частиц оксида алюминия в пароводородную смесь, приводящего к серьезным технологическим проблемам, поскольку после сгорания водной суспензии алюминия образуется каркас связанного оксида алюминия [10].

Добавка 1–5 % фторидов Li, Na, K and Al к стехиометрической смеси $Al + H_2O$ улучшает ее воспламеняемость при атмосферном давлении. Значительное повышение pH водного раствора NaF и KF при добавлении $Al(OH)_3$ позволяет предположить, что влияние этих соединений на процесс горения связано с разрушением оксидной пленки на поверхности частиц алюминия.

Теплота сгорания алюминия в кислороде, протекающего в соответствии с уравнением

$$2Al(\text{тв.}) + 3/2O_2(\text{газ}) \rightarrow Al_2O_3$$
$$\Delta H^\circ\ (298K) = -404{,}1\ \text{ккал/моль}, \quad (4)$$

составляет 7 480 ккал/кг, а адиабатическая температура пламени достигает примерно 4 000 К. Поэтому теплота, выделяемая при горении алюминия в водяном паре (4 260 ккал/кг), составляет примерно 57 % от количества тепла при горении алюминия в кислороде. При большом числе исследований, посвященных горению алюминия в воздушной атмосфере, например [11], имеется и множество работ, посвященных его горению в H_2O и/или CO_2 [12, 13], в которых сформировалось представление о том, что отдельные частички алюминия горят сферическим пламенем, окружающим жидкую каплю алюминия. При этом скорость горения ограничена скоростью, с которой тепло и окислитель могут диффундировать к поверхности капли.

Большинство литературных источников согласны в том, что для того чтобы зажечь алюминиевую частичку в кислородной атмосфере, ее температура должна превысить температуру плавления Al_2O_3

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

(2327±6 K) для начала испарения алюминия, защищенного оксидным покрытием на поверхности. Однако в атмосфере H_2O, как показали экспериментальные исследования, температура воспламенения частичек алюминия может быть гораздо ниже, всего 1 600–1 700 K [10, 11]. Предполагается, что снижение температуры воспламенения дисперсного алюминия в атмосфере паров воды может быть связано с образованием на поверхности частицы менее стойкого слоя гидроксида или гидратированного оксида. Таким образом, возможно понижение температуры воспламенения алюминия при его окислении паром, протекающего в соответствии с уравнением

$$2Al(s) + 3H_2O(g) \rightarrow Al_2O_3(s) + 3H_2, \quad \Delta H^\circ (298\ K) = -230\ \text{ккал/моль} \tag{5}$$

с выделением соответствующего количества тепла. При этом за счет сжигания образующегося водорода возможно получение дополнительного количества энергии в соответствии с уравнением

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O, \quad \Delta H^\circ (298\ K) = -57{,}8\ \text{ккал/моль}. \tag{6}$$

Так как три моля водорода, выделяющиеся на два моля вступающего в реакцию Al, дают при сжигании 174 ккал, суммарная теплота реакции (5) и сжигания образующегося в ней водорода по реакции (6) равна теплоте реакции (4). Однако в данном случае мы можем использовать воду в жидком состоянии, т. е. все компоненты реакции находятся в конденсированном состоянии, и получать рабочий газ не только для тепловых машин, но и для топливных элементов. Поскольку при горении алюминия в парах воды также выделяется огромное количество тепла, температура высокотемпературного окисления алюминия водой может превышать 3 500 K (рис. 1).

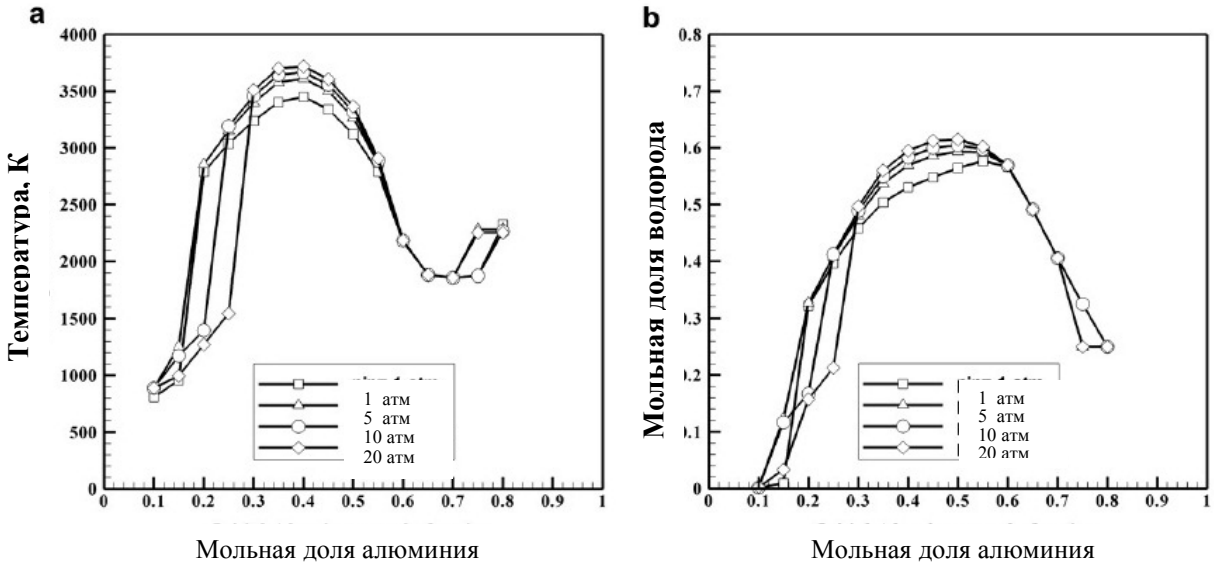


Рис. 1. Зависимость адиабатической температуры горения алюминия в воде (а) и мольной доли образующегося при этом водорода (б) от мольной доли алюминия в исходных реагентах [14]

Fig. 1. Dependence of adiabatic temperature of aluminum combustion in water (a) and mole fraction of emerging hydrogen (b) on mole fraction of aluminum in initial reagents [14]

Концепция совместного производства пара и водорода

Идея использования высокотемпературного горения мелкодисперсного алюминия в воде для получения смеси, состоящей из высокопотенциального перегретого пара и практически чистого водорода, для последующей выработки энергии привлекательна во многих отношениях. Помимо преимуществ, связанных с использованием экологически чистого и возобновляемого энергоносителя – алюминия, – она позволяет легко транспортировать и складировать относительно большие ресурсы этого дешевого и высокоэнергетического сырья.

Алюминий является третьим по содержанию после кислорода и кремния элементом в земной коре, на который приходится примерно 8 % ее состава. Его производят восстановлением оксида алюминия Al_2O_3 (боксита), поэтому продукты горения снова могут быть рециркулированы в алюминий. С учетом близости энергии, выделяемой при сжигании алюминия и водорода, с энергией, необходимой для его восстановления, появляется возможность создания замкнутых энергетических циклов.

Относительная простота выделения водорода из пароводородной смеси после совершения работы в тепловой машине и конденсации пара открывает отличные перспективы для реального развития эколо-

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

гически чистой водородной энергетики, широкого применения водорода в качестве экологически чистого энергоносителя для стационарных энергоустановок на базе топливных элементов и на транспорте. Однако высокая температура горения алюминия делает нетривиальным решение многих технических проблем, связанных с утилизацией тепла реакции.

На рис. 1 показана зависимость адиабатической температуры горения алюминия в воде и мольной доли образующегося при этом водорода от мольной доли алюминия в исходных реагентах при различных давлениях смеси. Видно, что при оптимальном соотношении реагентов, соответствующем максимальному выходу водорода, температура продуктов превышает 3 500 К.

Помимо водорода, источником энергии, образующимся при горении алюминия, являются нагретые продукты реакции. Количество тепла, генерируемое при окислении алюминия водой в жидком состоянии, составляет 3 687 ккал/кг алюминия. Это позволяет испарить 3,5 литра воды и нагреть полученный пар до температуры 1 000 К. Таким образом, может быть дополнительно получено большое количество перегретого энергетического пара для использования в паровых энергетических циклах.

Общая концепция гибридной энергоустановки

Для энергоустановок небольшой мощности, работающих на возобновляемых экологически чистых источниках энергии, нами предложена концепция гибридной энергоустановки, позволяющей использовать одновременно или раздельно два вида возобновляемого топлива: мелкодисперсный металлический алюминий и биогаз. Практическое создание такой установки требует решения двух относительно независимых задач:

- Разработки надежного и эффективного реактора для «быстрого» сжигания мелкодисперсного алюминия в парах воды с генерацией дополнительного пара за счет охлаждения водой горячих твердых продуктов горения алюминия.
- Разработки горелочного устройства, позволяющего устойчиво сжигать забалластированные паром пароводородные смеси, низкокалорийный биогаз и их различные комбинации.

При наличии их адекватного решения общая схема энергоустановки на основе гибридной схемы, позволяющей использовать два возобновляемых вида топлива – алюминий и биогаз – будет иметь следующий вид (рис. 2).

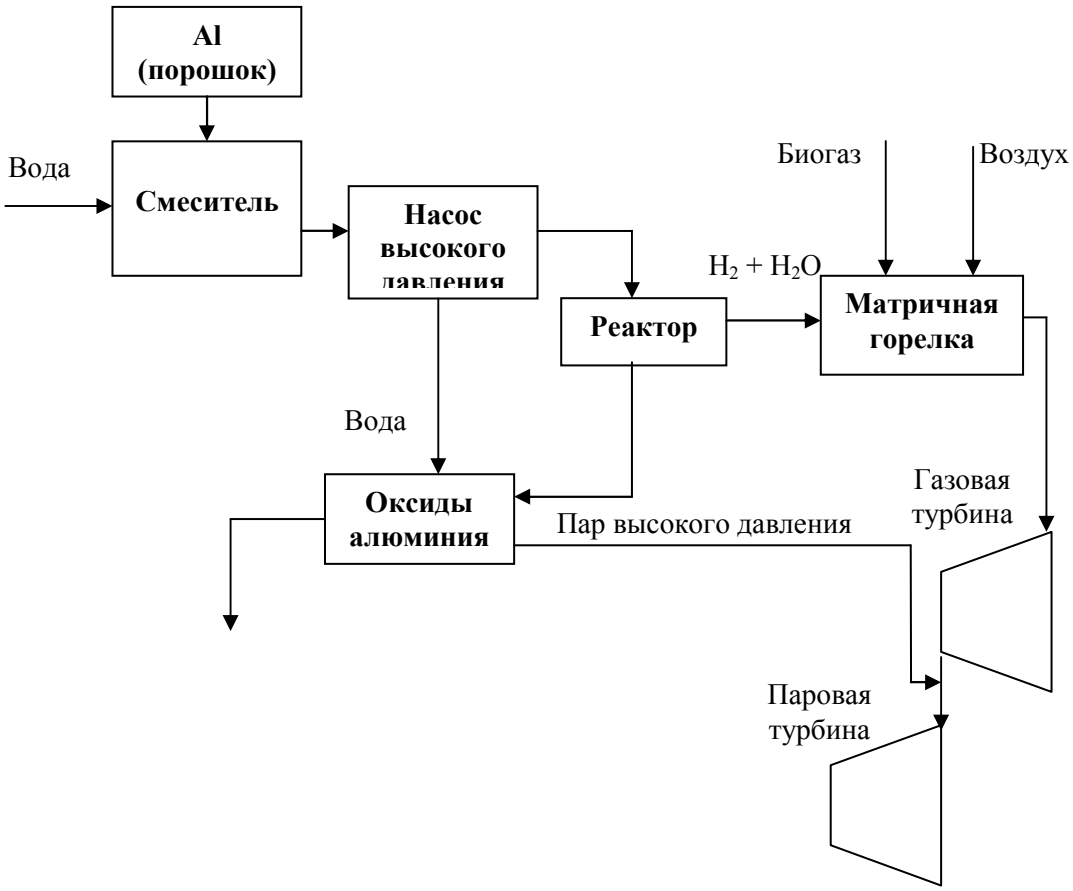


Рис. 2. Гибридная схема для использования двух видов возобновляемого топлива: алюминия и биогаза
Fig. 2. Hybrid scheme to use two types of renewable fuels – aluminum and biogas

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Реактор «быстрого» окисления алюминия в волне горения

Алюминий широко применяется, особенно в оборонной спецтехнике, в качестве компактного и недорого энергоносителя, способного при окислении водой давать большое количество водорода и тепла. Однако возникающие при этом серьезные проблемы организации непрерывной генерации водорода и предотвращения попадания образующихся частиц корунда в последующие части топливного тракта энергоустановки остаются до сих пор практически нерешенными.

Для решения этой задачи нами был разработан метод «быстрого реактора», позволяющий сжигать водную суспензию мелкодисперсного алюминия при высоком давлении в волне быстро распространяющегося (со скоростью ~1–5 мм/с) горения. Высокотемпературное окисление водно-алюминиевой суспензии в «быстром» реакторе, протекающее в волне горения, позволяет значительно повысить скорость процесса по сравнению с низкотемпературным окислением и, соответственно, скорость генерации водорода и тепловую мощность энергоустановки. Для этого была исследована зависимость скорости горения, температуры и состава образующихся продуктов от параметров процесса, разработана соответствующая конструкция реактора.

Исследования [10] проводили с алюминиевыми частицами порошка ПАП-2 (алюминиевой пудрой), имеющими чешуйчатую форму с тонкой оксидной пленкой. На поверхности имеется тонкое защитное жировое покрытие. Насыпной вес порошка около 0,15–0,2 г/см^3, удельная площадь поверхности ~5 м^2/г, содержание активного алюминия ~94 %. Средняя толщина лепестков ~1–5 мкм, средний линейный размер ~20–30 мкм.

Для экспериментов порошок алюминия первоначально смешивался вручную с дистиллированной водой в стеклянном судне. Затем перед каждым экспериментом для подготовки однородной смеси ее перемешивали в течение ~15 мин в смесителе "TURBULA", так называемой пьяной бочке.

Основные эксперименты были выполнены со смесями насыпной плотности. Подготовленная смесь помещалась в бумажный стаканчик диаметром 10–15 мм и высотой 40 мм. Измеренная плотность насыпного порошка алюминия, определяемая на основе измерения ее массы и объема заполнения стаканчика, составила 0,17 г/см^3. Насыпная плотность смеси порошка алюминия с водой при соотношении Al/H_2O=1:1 составляла 0,32 г/см^3. Ряд экспериментов был выполнен со слегка спрессованной смесью. Отметим, что насыпная плотность наночастиц Al сферической формы размером 38 нм составляет 0,35 г/см^3, а их стехиометрической смеси с водой – 0,72 г/см^3 [16]. При увеличении отношения массы воды к массе алюминия $\beta = m_w/m_a$ в интервале $0 < \beta < 2$, где m_w и m_a – массы воды и алюминия соответственно, плотность смеси порошка алюминия ПАП-2 с водой линейно возрастает от 0,17 до 0,52 г/см^3.

Характерная особенность всех смесей на основе алюминиевого порошка с водой – пористая структура. Коэффициент пористости η существенно зависит от размера частиц, их формы и состояния воды (жидкость или гель). Пористая структура образца может привести к особенностям горения и наряду с размером частиц влиять на линейную скорость горения. Сравнительные параметры смесей с частицами различной формы и размеров, а также различным состоянием воды представлены в табл. 1. С учетом оксидной пленки плотность частицы алюминия была принята равной 3 г/см^3, что соответствует пикнометрическим измерениям. Коэффициент пористости для стехиометрических смесей алюминий–обычная вода находился из выражения

$$\eta = 1 - \frac{\rho}{1+\beta}\left[\frac{\beta}{\rho_w} + \frac{1}{\rho_a}\right],$$ где ρ_w и ρ_a – плотность воды и алюминия соответственно.

Таблица 1

Зависимость пористости композиции алюминия с водой от исходного сырья и технологии приготовления

Table 1

Dependence of porosity of aluminum-water compositions on raw staff and technology of preparation

Размер частиц, мкм	Окислитель	ρ_{st}	η_{Al}	ρ_{lim}	η_c	Пористость η, %	Источник
1 x 30 (чешуйки, насыпной)	жидкая вода	0,32	0,053	1,1	0,21	79	Данная работа
1 x 30 (чешуйки, прессованный)	жидкая вода	0,55	0,092	1,19	0,37	63	Данная работа
d = 0,038 (сферический)	жидкая вода	0,72	0,12	1,24	0,48	52	[14]
d = 0,012 (сферический)	гель	1,46	0,24	1,48	0,96	4	[11]

Из табл. 1 видно, что наибольшая пористость η = 79 % для смеси стехиометрического состава достигается для композиции на основе чешуйчатого алюминия ПАП-2 и воды при плотности ρ = 0,32 г/см^3. Объемное содержание алюминия η_a = 0,053; воды – η_w = 0,212. Предельная плотность смеси при заполнении всех пор водой должна быть 1,1 г/см^3. Путем прессования смеси удается уменьшить ее пористость

до 63 %. Использование наночастиц сферической формы [15] приводит к увеличению плотности смеси до ρ = 0,72 г/см^3 при соответствующем уменьшении ее пористости до η = 52 %. Минимальную пористость η = 4 % имеют композиции на основе сферических частиц диаметром *d* = 0,12 мкм и загущенной воды [12].

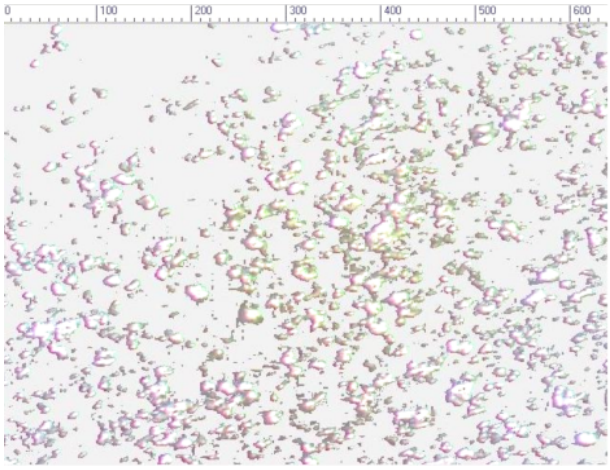
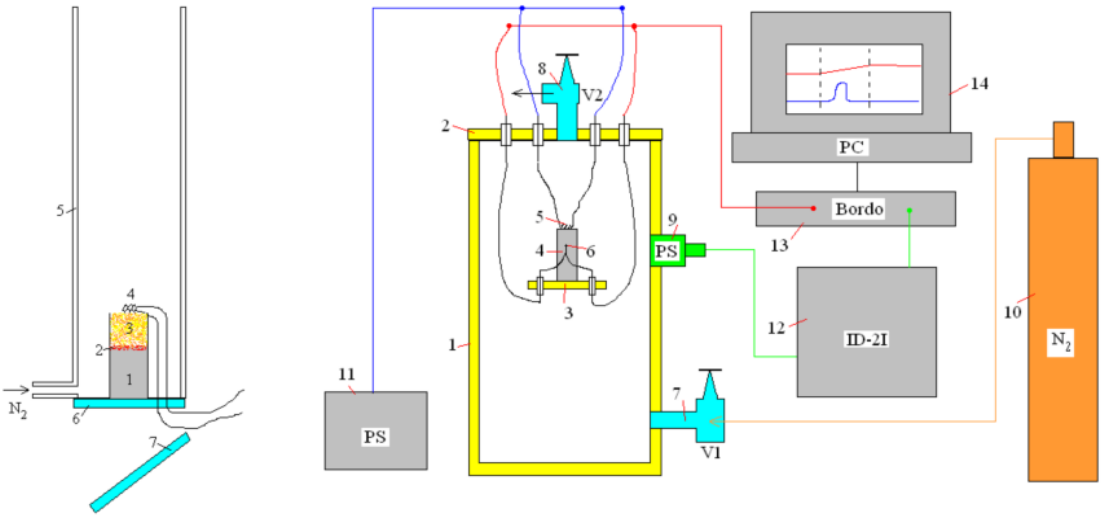


Рис. 3. Структура стехиометрической смеси алюминия с водой. Шкала в пикселях, 1 пиксель = 2,8 мкм
Fig. 3. Structure of aluminum-water stoichiometric mixture. The scale in pixels, 1 pixel = 2.8 μ

Детальный анализ структуры смеси алюминий–вода стехиометрического состава показал, что не алюминиевые частицы покрыты пленкой воды, а, наоборот, микрокапли воды размером ~50–100 мкм окружены тонким слоем алюминиевых частиц толщиной ~5–10 мкм (рис. 3). Это означает возможность свободного доступа окружающего газа к поверхности алюминия.

Горение образцов со смесью алюминий–вода изучалось при атмосферном и повышенном давлении [10, 16, 17]. В первом случае в большинстве экспериментов для измерения скорости горения использовалась следующая методика (рис. 4*а*). Бумажный стаканчик без дна закреплялся на прозрачной полимерной пластине и заполнялся исследуемой смесью. Под пластиной устанавливалось зеркало, через которое можно было видеть свечение, когда фронт горения достигал конца образца. В ряде экспериментов образец окружался длиной трубой из кварца, через которую мог подаваться азот для исключения влияния на горение кислорода воздуха. Время сгорания образца с достаточной точностью фиксировалось секундомером. Образцы воспламенялись спиралью из нихромовой проволоки толщиной 0,4 мм при нагревании ее электрическим током.



а) б)

Рис. 4. Схема экспериментов по определению скорости горения водно-алюминиевых суспензий при атмосферном (а) и высоком (б) давлениях.
а) 1 – образец, 2 – зона реакции, 3 – конденсированные продукты реакции , 4 – нихромовая спираль, 5 – кварцевая трубка, 6 – прозрачная полимерная пластина, 7 – зеркало;
б) 1 – бомба постоянного давления, 2 – крышка, 3 – платформа, 4 – образец, 5 – спираль для воспламенения, 6 – термопара, 7 – впускной клапан, 8 – выпускной клапан, 9 – датчик давления, 10 – азот, 11 – источник напряжения, 12 – электронный блок, 13 – цифровой осциллограф, 14 – монитор
Fig. 4. Experimental apparatus for investigation of burning velocity of water-aluminum suspensions at atmospheric (a) and high (b) pressures.
a) 1 – sample, 2 – reaction zone, 3 – condensed reaction products, 4 – nichrome heating coil, 5 – quartz tube, 6 – transparent polymeric plate, 7 – mirror;
b) 1 – constant pressure vessel, 2 – cap, 3 – plate, 4 – sample, 5 - nichrome heating coil, 6 – thermocouple, 7 - inlet valve, 8 - escape valve, 9 – pressure transducer, 10 – cylinder with nitrogen, 11 - voltage source, 12 – electronic block, 13 - digital oscilloscope, 14 – monitor

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Для измерения скорости горения при высоком давлении использовалась бомба постоянного давления объемом 2,3 литра и насыпные образцы диаметром 12 мм и длиной 36–40 мм. Образец крепился на платформе, соединенной с крышкой бомбы (рис. 4*б*). На вершине образца размещалась спираль для воспламенения, на дне образца размещалось небольшое количество порошка смесевого топлива. Крышка с платформой вставлялась в бомбу и закреплялась болтами, затем в сосуд напускался азот до определенного давления, контролируемого манометром. На спираль подавалось напряжение, и происходило воспламенение образца. Во время горения образца давление незначительно повышалось, и когда фронт горения достигал дна образца, происходило воспламенение смесевого топлива. Поскольку смесевое топливо обладает более сильным газовыделением, то на кривой записи давления появлялся отчетливый пик, сигнализирующий о завершении горения образца.

При сгорании алюминия образуется твердый каркас из оксида алюминия. Применение сигнальной навески топлива дает более высокую точность измерения, но сильное газовыделение приводит к разрушению каркаса из оксида алюминия и разбрасыванию конденсированных продуктов по всему объему бомбы. Для того чтобы сохранить каркас для последующего анализа, проводили эксперименты без навески топлива. Ряд экспериментов был выполнен в камере малого полузамкнутого объема при нестационарном режиме горения.

Для измерения давления использовалась система ИД-2И с датчиком давления ДД-10. При незначительном повышении давления в бомбе во время горения образца можно было определить время горения, и, следовательно, скорость горения образца. В ряде опытов в образец монтировалась W-Re термопара толщиной 100 или 350 мкм. Сигналы с датчика давления и термопары записывались на цифровом PC осциллографе Bordo PCS64i.

Для определения полноты сгорания использовался химический метод, основанный на реакции несгоревшего алюминия с 20 % раствором NaOH. Навеска конденсированных продуктов сгорания помещалась в небольшую реторту с NaOH, и с помощью бюретки измерялся объем выделившегося водорода, свидетельствующий о количестве несгоревшего алюминия.

Основные полученные результаты, более подробно изложенные в [10, 16, 17], состоят в следующем:

Опыты с чешуйчатым порошком алюминия марки ПАП-2 показали, что смесь этого порошка с водой в стаканчиках из негорючего материала (кварц) не горит при атмосферном давлении. В то же время она легко воспламеняется и устойчиво горит в стаканчиках диаметром даже менее 10 мм, выполненных из тонкой бумажной оболочки. Это можно объяснить тем, что помимо водорода продуктом горения суспензии являются твердые конденсированные частицы, в основном оксиды алюминия, образующие на поверхности заряда своеобразную раскаленную пробку. В зоне реакции под пробкой образующийся водород приподнимает эту пробку, резко уменьшая тем самым поток тепла в исходные реагенты. Горение затухает. В стаканчиках со сгорающими стенками водород выходит в стороны и сгорает над поверхностью заряда, не препятствуя устойчивому режиму горения.

Максимальная скорость горения 2 мм/сек достигается в богатых смесях при коэффициенте избытка горючего ~2. Анализ показывает, что полнота сгорания алюминия при стехиометрическом соотношении компонентов $\beta = 1$ не выше 60–70 %. Конденсированные продукты представляли собой легко рассыпающийся спек, состоящий в основном из частиц оксида алюминия размером порядка 10–30 мкм.

Скорость сгорания образцов в бомбе постоянного давления измерялась в интервале давлений от 1 до 80 атм (рис. 5). В качестве наполняющего газа использовали азот. После воспламенения образца наблюдалось устойчивое распространение волны горения вдоль образца, сопровождающееся интенсивным излучением горячего оксида алюминия.

Эксперименты показали, что во всем диапазоне изменения давления максимальная скорость горения достигается для стехиометрической смеси (рис. 5*а*). Однако даже двукратное увеличение содержания алюминия в смеси приводит в области давлений ~50 атм к снижению скорости сгорания не более чем на 15–20 % (рис. 5*б*). При давлении 80 атм значения скорости горения для $\beta = 1$ и 0,5 сравниваются. В случае избытка воды скорость горения с увеличением давления резко снижается, и при давлении свыше 45 атм образец практически невозможно воспламенить нагретой спиралью. Это удивительный факт, говорящий о том, что в отличие от горения нанопорошка в загущенной воде [12], образующаяся пробка сильно ограничивает испарение воды из зоны горения.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

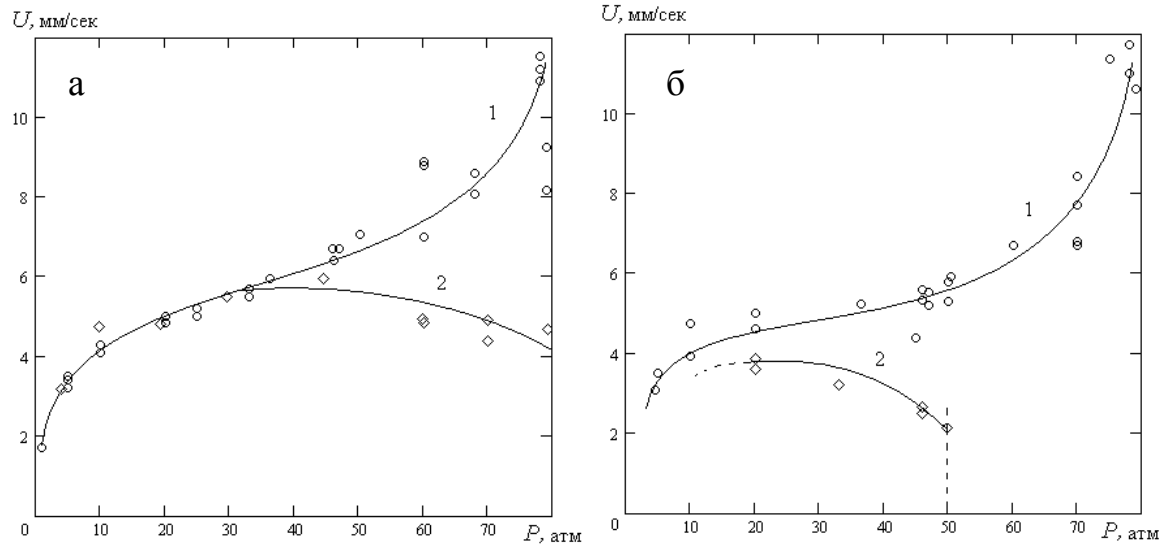


Рис. 5. Зависимость скорости горения водно-алюминиевой суспензии от давления.
а) стехиометрическая смесь в атмосфере азота (1) и аргона (2); б) богатая смесь β = 0,5 – 0,75 (1) и бедная смесь β = 1,5 (2) в атмосфере азота
Fig. 5. Dependence of burning velocity of water-aluminum suspensions on pressure.
a) stoichiometric mixture in nitrogen (1) and argon (2); b) rich mixture β = 0.5 - 0.75 (1) and lean mixture β = 1.5 (2) in nitrogen

В [12] высказано предположение о том, что при горении порошка алюминия в загущенной воде, когда пробка отсутствует, происходит обеднение смеси в зоне горения при интенсивном испарении воды. Увеличение количества воды до 60 % приводило к возрастанию скорости и полноты сгорания. Полнота сгорания алюминия достигала 99 % при давлении P = 50 атм. В нашем случае для смеси стехиометрического состава, имеющей максимальную скорость горения, полнота сгорания φ находилась в пределах от 70 до 90 % , монотонно возрастая с увеличением давления (рис. 6).

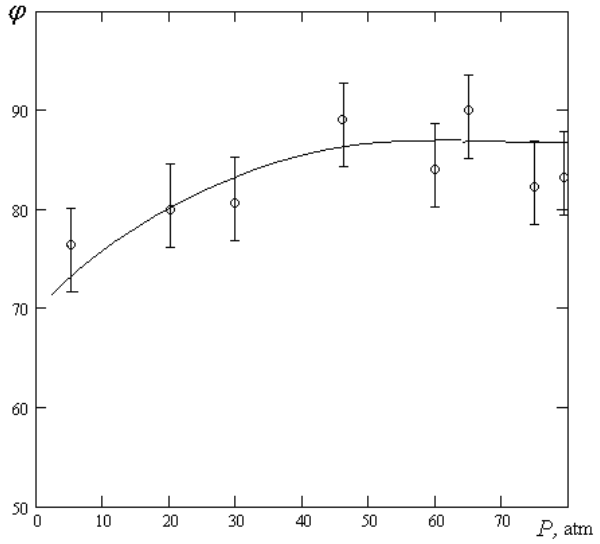


Рис. 6. Зависимость полноты сгорания водно-алюминиевой суспензии стехиометрического состава от давления
Fig. 6. Dependence of completeness of combustion of stoichiometric water-aluminum suspension on pressure

На рис. 7 приведены сравнительные зависимости скорости горения смеси стехиометрического состава от давления, полученные в [12], [15] и настоящей работе.

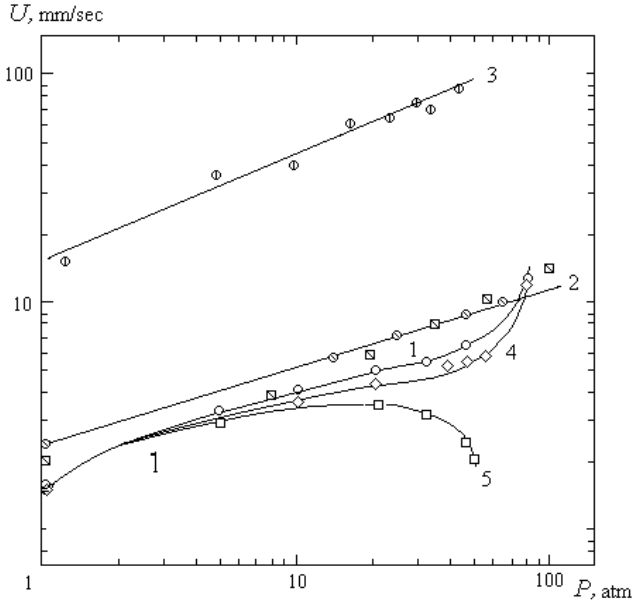


Рис. 7. Зависимость скорости горения различных смесей алюминия с водой от давления. Стехиометрические смеси: 1 – настоящая работа; 2 – алюминий диаметром 1 мкм (ø) и 0,12 мкм (□) с загущенной водой [12]; 3 – алюминий диаметром 38 нм с дистиллированной водой [15]; 4 – богатая смесь с β = 0,5 и 5 – бедная смесь с β = 1,5 (настоящая работа)
Fig. 7. Dependence of burning velocity of different water-aluminum mixtures on pressure. Stoichiometric mixtures: 1 – this work; 2 – aluminum with diameter 1 μ (ø) and 0.12 μ (□) with gelled water [12]; 3 – aluminum with diameter 38 nm with distilled water [15]; 4 – rich mixture with β = 0.5 and 5 – lean mixture with β = 1.5 (this work)

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Показатель ν в зависимости $U = AP^{\nu}$, определенный в [12] и [15] при горении образцов с наноразмерным, субмикронным и микронным алюминием в атмосфере аргона, равняется 0,47. Такое значение показателя ν предполагает первый порядок химической реакции, в котором молекулы воды сталкиваются непосредственно с поверхностью частиц алюминия, и температура пламени ниже температуры испарения алюминия. Продукты реакции содержат Al_2O_3, который может понижать величину ν по сравнению со случаем чисто газофазных продуктов [15]. Отметим, что скорость горения наноразмерного алюминия с водой значительно выше скорости горения субмикронного и микронного алюминия во всем исследованном интервале давлений.

Наши результаты для чешуйчатого алюминия микронного размера в диапазоне давлений 2–50 атм дали примерно ту же величину показателя ν = 0,47. Недостаток воды практически не влияет на порядок реакции, имеющей тот же показатель ν, хотя скорость горения несколько уменьшается из-за снижения температуры горения. Однако избыток воды дает противоположный эффект. В [12] обнаружили, что обогащение смеси водой до β = 1,5 изменяет показатель ν, почти удваивая его по сравнению со стехиометрической смесью. Более того, в [12] обнаружено, что скорость горения богатой смеси при β = 1,5 выше, чем стехиометрической смеси (~15 мм/сек при ~70 атм). Эти данные находятся в противоречии с результатами данной работы и работы [15], возможно потому, что в [12] использовалась загущенная вода. При использовании загущенной воды в реакционной зоне в интервале от температуры кипения воды до ~540–570 K наблюдается образование слоя из пены. В наших экспериментах и в [15] при использовании обычной воды такого слоя из пены не наблюдалось. Отличие наших результатов для горения бедных смесей от результатов [12] и [15] связано, вероятно, с особенностями горения чешуйчатого алюминия, в ходе которого образуется связанный каркас из оксида алюминия. Именно эта важная особенность, исключающая образование наноразмерного корунда, делает возможным при горении алюминия в воде раздельную генерацию водорода и паров воды, не загрязненных корундом.

На рис. 8 показан лабораторный реактор-генератор пароводородной смеси для высокотемпературного сверхкритического окисления мелкодисперсного алюминия гелеобразной водой в волне горения, в котором генерация высокоэнергетических продуктов происходит в две стадии. На первой стадии при подаче в реактор стехиометрической водно-алюминиевой суспензии и ее поджигании происходит горение алюминия в воде при давлении свыше 80 атм и температурах 2 500–3 000 °C с образованием водорода и раскаленного до температуры выше 2 000 °C каркаса (спека) из твердого оксида алюминия. После сброса водорода в ресивер для его последующего сжигания в реактор подается дополнительное количество воды, которое при контакте с раскаленным каркасом из оксида алюминия превращается в пар высокого давления. После сброса пара в паровой ресивер спек оксида алюминия удаляется из реактора, и процесс может быть повторен.

Рис. 8. Лабораторный реактор-генератор для получения пароводородной смеси при сжигании мелкодисперсного алюминия в гелеобразной воде
Fig. 8. Laboratory reactor-generator for production of steam-hydrogen mixture at the combustion of highly dispersed aluminum in gelled water

Матричное горелочное устройство для сжигания низкокалорийных видов топлива

Сжигание забалластированных пароводородных смесей, получаемых при окислении алюминия водой, и низкокалорийного биогаза может быть осуществлено в горелочных устройствах на основе проницаемых объемных матриц [18–23]. Такие устройства значительно расширяют концентрационные пределы горения за счет эффективной рекуперации тепла продуктов сгорания и существенно снижают концентрации оксидов азота и монооксида углерода в продуктах сгорания. При этом добавление к основному топливу 10–20 % водорода позволяет еще более расширить предел горения бедных смесей и снизить концентрацию NO_x и CO в продуктах сгорания (рис. 9).

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

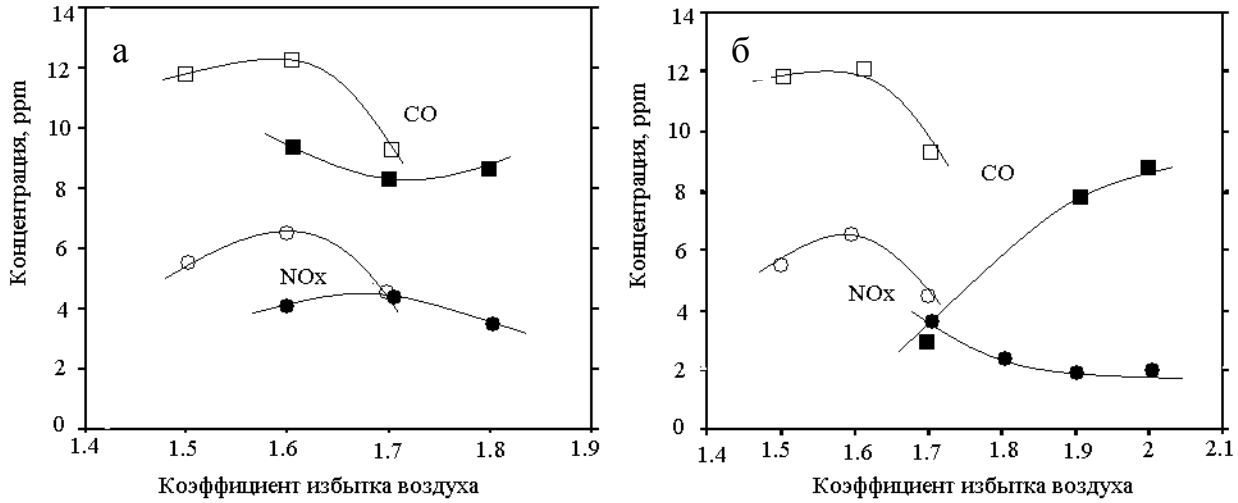


Рис. 9. Сравнение зависимости концентраций CO (■, □) и NO_x (●, o) от коэффициента избытка окислителя в объемной матричной горелке при удельной мощности горения 30 Вт/см^2 для метановоздушных и метано-водородо-воздушных смесей состава: а) 90%CH_4+10%H_2, б) 80%CH_4+20%H_2. Незаполненные символы – 100%CH_4, заполненные символы – смеси с добавкой водорода [24]

Fig. 9. Comparison of dependences of CO (■, □) and NO_x (●, o) concentrations on oxygen excess coefficient in volumetric matrix combustor at specific combustion power 30 W/cm^2 for methane-air and methane-hydrogen-air mixtures with compositions: a) 90%CH_4+10%H_2, b) 80%CH_4+20%H_2. Unfiled symbols – 100%CH_4, filed symbols – mixtures with H_2 [24]

Применение горелочных устройств на основе проницаемых объемных матриц для дожигания образующейся пароводородной смеси, а также ее совместного сжигания с биогазом, позволяет полностью использовать весь тепловой потенциал реакции окисления алюминия в одной энергоустановке. При этом отпадает необходимость в дополнительных процессах и устройствах для выделения водорода и получения из него энергии.

Проницаемые объемные матрицы являются наиболее эффективным типом горелочных устройств для использования в энергетике низкокалорийного биогаза. В них беспламенное горение топлива происходит вблизи проницаемой для газовоздушной смеси внутренней поверхности матрицы. Вследствие интенсивного конвективного и радиационного теплообмена фронта пламени с поверхностью матрицы такой режим горения позволяет рекуперировать в свежую смесь значительную часть тепла продуктов сгорания. Наряду с практически полным запиранием ИК излучения фронта пламени в замкнутой полости матрицы это значительно расширяет пределы стабильного горения топливно-воздушных смесей. Такие устройства позволяют использовать в качестве топлива биогаз с уникально низким содержанием горючих компонентов, менее 50 % [20]. Кроме того, за счет сжигания очень бедных смесей обеспечивается экологически чистое горение топлива с уникально низким уровнем вредных выбросов NO_x и CO, менее 10 ppm (рис. 9).

В принципе, матричные горелочные устройства могут быть использованы для сжигания мелкодисперсного алюминия непосредственно в горящем биогазе. В энергетических установках, использующих энергию окисления легких металлов водой или кислородом, для начала их работы необходимо обеспечить высокую температуру от внешнего источника, а затем поддерживать постоянный подвод тепла в зону горения, что может быть обеспечено за счет горения биогаза. Кроме того, если в качестве окислителя используется вода, то для полного использования энергетического потенциала процесса необходимо дожигать образующийся водород. В условиях его сильного разбавления парами воды без ее хотя бы частичной конденсации и соответствующей потери энергетического потенциала это сделать сложно.

Комбинированное использование в качестве возобновляемого топлива биогаза и алюминия позволяет получить синергетический эффект, усиливающий их достоинства и практически полностью компенсирующий основные недостатки. Во-первых, оба продукта горения биогаза – водяной пар и диоксид углерода – одновременно являются окислителями для металлических энергоносителей. Во-вторых, высокая температура продуктов горения биогаза, выходящих из матричного горелочного устройства, обеспечивает необходимые условия для начала высокоэкзотермических реакций окисления подаваемых в них металлических энергоносителей образовавшимся водяным паром и остающимся после сжигания бедных смесей кислородом. В-третьих, остаточный кислород воздуха после сжигания бедной биогаз-воздушной смеси обеспечивает полное сжигание водорода, образующегося при окислении алюминия парами воды, и CO, образующегося при восстанов-

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

лении алюминием CO_2, в разогретых до температуры около 1 800 °С продуктах процесса.

Регулируя подачу металлического энергоносителя, можно оперативно и в широких пределах регулировать мощность энергоустановки. А наличие легко складируемых запасов компактного металлического энергоносителя позволяет компенсировать возможные перебои с поступлением возобновляемого биотоплива. Важным преимуществом данной энергоустановки был бы уникально низкий выброс таких вредных веществ, как NO_x и CO, а также значительно более низкий выброс CO_2 на единицу произведенной энергии за счет производства части энергии из неорганического энергоносителя.

Такая комбинированная энергоустановка позволила бы совместить процессы горения двух различных типов возобновляемых энергоносителей в единый энергетический процесс, в котором матричное горелочное устройство на биогазе обеспечивает условия, необходимые для горения возобновляемых металлических энергоносителей за счет обеспечения необходимой температуры и производства окислителей – водяного пара и диоксида углерода. Как показали экспериментальные исследования, температура воспламенения частичек алюминия в атмосфере паров воды может быть всего 1 300 – 1 400 °С, что как раз соответствует температуре продуктов, достигаемой в матричном горелочном устройстве. Кроме того, введение в выходящие из матричного горелочного устройства продукты горения металлических энергоносителей за счет их сильноэкзотермической реакции с горячими парами воды позволяет повысить температуру газа до ~1 800 °С, соответствующей требованиям современных газотурбинных установок. Отсутствие углеводородов в газовой смеси в высокотемпературной части процесса резко снижает скорость образования NO_x, не позволяя им достигнуть за время процесса термодинамически равновесной концентрации.

Однако при всей своей внешней простоте и привлекательности такая схема оставляет нерешенной одну из наиболее сложных проблем, возникающих в связи с использованием алюминия в качестве энергоносителя. В ходе конверсии мелкодисперсного алюминия в продуктах горения биогаза будет неизбежно образовываться наноразмерный корунд, полное отделение которого от газового потока, подаваемого на турбину, практически маловероятно. Поэтому после анализа достоинств и недостатков описанной выше схемы нами был сделан выбор в пользу гибридной энергоустановки с раздельной генерацией пара и водорода и использованием водорода для промотирования горения биогаза, в которой отсутствует проблема мелкодисперсного корунда.

Гибридная энергоустановка с раздельной генерацией пара и водорода, используемого для промотирования горения биогаза

Наиболее эффективный путь решения проблемы попадания наноразмерного корунда в энергетическую установку – это организация процесса горения алюминия в режиме, не приводящем к его образованию. Кроме того, желательно разделить процессы образования водорода и получения пара, так как сильное разбавление водорода паром затрудняет его дальнейшее использование в качестве топлива. Как было показано выше, режим раздельной генерации водорода и пара при отсутствии условий образования наноразмерного корунда можно реализовать в реакторе с окислением алюминия водой в волне горения. При этом оксид алюминия образуется в виде сплошного каркаса (спека) без образования мелкодисперсных частиц. В случае стехиометрического соотношения мелкодисперсного алюминия и воды, в том числе входящей в состав суспензии, в качестве газообразного продукта горения получается практически чистый водород. После отбора водорода в реактор с нагретым до температуры выше 2 000 °С спеком оксида алюминия может быть подано дополнительное количество воды, которая при этом превращается в высокопотенциальный энергетический пар. После сброса пара в ресивер и удаления спека процесс в реакторе может быть повторен. А наиболее эффективный способ использования полученного водорода в комбинированной энергоустановке, использующей биогаз, – это промотирование горения низкокалорийного биотоплива в матричном горелочном устройстве, так, например, как это было предложено на представленной выше схеме (см. рис. 2). Водород обладает очень широкими пределами горения, и его добавление к различным видам топлива широко используется в энергетике для повышения стабильности горения и снижения уровня вредных выбросов [25].

Поскольку описанный выше «быстрый» реактор работает в периодическом режиме, для непрерывной генерации рабочего тела для турбины энергоустановки необходимо несколько параллельно работающих реакторов. При наличии ресиверов пара и водорода это обеспечит циклический (квазинепрерывный) режим генерации пара и водорода.

Схема энергоустановки, реализующей описанный выше процесс получения энергии на базе возобновляемых источников энергии – алюминия и биогаза, – представлена на рис. 10. Энергоустановка функционирует следующим образом:

Порошок мелкодисперсного алюминия смешивают в смесителе со стехиометрическим количеством воды с образованием гелеобразной суспензии алюминия в воде. Образовавшуюся суспензию через от-

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

крытый клапан подают насосом высокого давления попеременно в один из реакторов (минимум три реактора) и поджигают электрическим запалом. Во время горения заряда через открытый клапан образующийся водород поступает в водородный ресивер высокого давления и оттуда в смеситель, где смешивается с биогазом и воздухом. Полученную топливно-воздушную смесь подают на сжигание в матричное горелочное устройство. Выходящие горячие газы смешивают с паром высокого давления и подают на турбину. После полного сгорания заряда водно-алюминиевой суспензии клапан водородной магистрали закрывают, а через открывшийся клапан водной магистрали в реактор подают воду, которая при контакте с разогретым до температуры выше 2 000 °С спеком оксида алюминия превращается в пар высокого давления. Через открытый клапан паровой магистрали образовавшийся пар подают в ресивер. Затем из ресивера пар подают в поток продуктов сгорания матричного горелочного устройства, вместе с которым он подается на турбину. По завершении цикла охлажденный спек оксида алюминия выдавливают следующей порцией суспензии из реактора и повторяют процесс. Наличие нескольких действующих попеременно реакторов в сочетании с ресиверами водорода и пара позволяет обеспечить квазинепрерывный режим процесса.

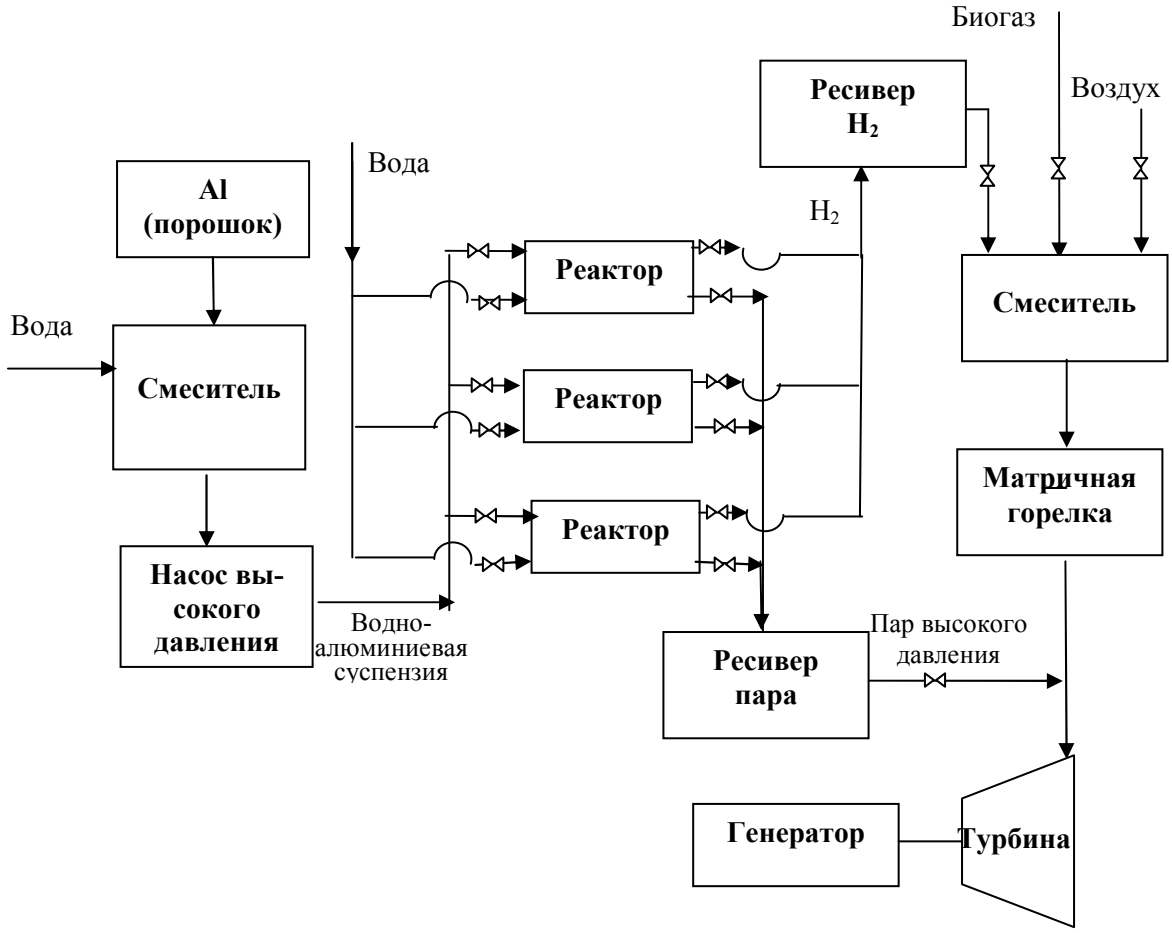


Рис. 10. Схема энергоустановки с раздельной генерацией водорода и пара и последующим использованием водорода для промотирования горения биогаза
Fig. 10. Chart of power plant with separate generation of hydrogen and steam with subsequent use of hydrogen to promote combustion of biogas

Таким образом, эта комбинированная энергоустановка позволяет совместить процессы горения двух различных типов возобновляемых энергоносителей в единый энергетический процесс, в котором образующийся при окислении алюминия водород обеспечивает устойчивое горение в матричном горелочном устройстве низкокалорийного биогаза. Действующий макет горелочной части установки представлен на рис. 11.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Рис. 11. Стенд с установленными реактором-генератором пароводородной смеси и матричным горелочным устройством для сжигания биогаза и пароводородной смеси
Fig. 11. Test bench with the reactor-generator for production of steam-hydrogen mixture and matrix combustor for combustion of biogas and steam-hydrogen mixture

Выводы

Комбинированные энергоустановки на базе высокотемпературного окисления алюминия в водной суспензии при высоком давлении в волне горения, обеспечивающего раздельную генерацию водорода и энергетического пара, и матричных горелочных устройств, использующих биогаз и пароводородные смеси, могут обеспечить экологически чистое производство энергии из возобновляемых энергоносителей для распределенной энергетики.

Список литературы

1. Арутюнов В.С. Ведущие тенденции энергетики начала века: повышение эффективности использования ресурсов, энергосбережение и децентрализация // Российский химический журнал. 2008. Т. 52, №6. С. 4–10.

2. ExxonMobil: Energy demand to increase 50 % by 2030 // Oil & Gas J, Jan 9, 2006.

3. Фаворский О.Н. // Вестник РАН. 2007. Т. 77, №2. С. 121–132.

4. Альмяшева О.В., Корыткова Е.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В. // Неорганические материалы. 2005. Т. 41, № 5. С. 540.

5. Мазалов Ю.А., Берш А.В., Клейменов Б.В., Низовцев В.Е.. Перспективы развития водородной энергетики на основе алюминия. М.: Информост «Радиоэлектроника и Телекоммуникации». 2005. № 2(38). С. 62-65.

6. Клейменов Б.В., Мазалов Ю.А., Берш А.В., Низовцев В.Е. Получение водорода при взаимодействии алюминия с водой – безотходное и экологически чистое производство. М.: Информост «Радиоэлектроника и Телекоммуникации». 2005. №3 (39). С. 58-60.

7. Digne M., Sautet P., Raybaud P., Toulhoat H., Artacho E. Structure and Stability of Aluminum Hydroxides: A Theoretical Study // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. P. 5155–5162.

8. Deng Z-Y, Ferreira J.M.F., Tanaka Y., and Ye J. Physicochemical Mechanism for the Continuous Reaction of γ-Al2O3-Modified Aluminum Powder with Water // J. Am. Ceram. Soc. 2007. Vol. 90. P. 1521–1526.

9. McCafferty E. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions // Corrosion Science. 2003. Vol. 45. P. 1421–1438.

10. Шмелев В.М., Финяков С.В. Особенности горения смесей алюминия с водой // Хим. физ. 2013. Т. 32, № 7. С. 1–11.

11. Kuehl, D. K. Ignition and combustion of aluminum and beryllium // AIAA J. 1965. Vol. 3. P. 12.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

12. Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Коротков А.И. О горении и воспламенении частиц мелкодисперсного алюминия // ФГВ. 1968. Т. 4. С. 323–329.

13. Беляев А.Ф., Ермолаев Б.С., Коротков А.И., Фролов Ю.Б. Особенности горения порошкообразного алюминия // ФГВ. 1969. Т. 5. С. 207–217.

14. Franzoni F., Milani M., Montorsi L., Golovitchev V. Combined hydrogen production and power generation from aluminum combustion with water: Analysis of the concept // Int. J. Hydrogen En. 2010. Vol. 35. P. 1548–1559.

15. Bruno C., Ingenito A. and Cuoco F. Using powdered aluminum for space propulsion // University of Rome "La Sapienza". Report, Via Eudossiana 18, 00185. Roma, Italy.

16. Шмелев В.М., Финяков С.В. Особенности горения смесей алюминия с водой. Сб. трудов «Горение и взрыв». М.: Торус пресс, 2013. Вып. 6. С. 169–173.

17. Ермолаев Б.С., Храповский В.Е., Шмелев В.М. О конвективном горении смеси алюминия с водой // Химическая физика. 2014. Т. 33, № 9. С. 44–51.

18. Шмелев В.М., Николаев В.М., Арутюнов В.С. Эффективные энергосберегающие горелочные устройства на основе объемных матриц // Газохимия. 2009. № 4(8). С. 28–34.

19. Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Лобанов И.Н., Политенкова Г.Г. Генератор синтез-газа и водорода на основе радиационной горелки // ТОХТ. 2010. Т. 44, № 1. С. 21–30.

20. Shapovalova O.V., Young Nam Chun, Arutyunov V.S., Shmelev V.M. Syngas and hydrogen production from biogas in 3D matrix reformers // Int. J. Hydr. Energy. 2012. Vol. 37. No. 19. P. 14040–14046.

21. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Sinev M.Yu., Shapovalova O.V. Syngas and hydrogen production in a volumetric radiation burners // Chem. Eng. J. 2011. Vol. 176–177. P. 291–294.

22. Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Рахметов А.Н., Шаповалова О.В., Захаров А.А., Рощин А.В. Новые подходы к созданию низкоэмиссионных камер сгорания ГТУ // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2013. № 06 (128). С. 105–120.

23. Рахметов А.Н., Шмелев В.М., Арутюнов В.С. Низкоэмиссионные камеры сгорания ГТУ на основе проницаемых объемных матриц // Горение и плазмохимия. 2013. Т. 11, № 2. С. 83–91.

24. Шмелев В. М. Горение природного газа на поверхности из высокопористой металлической пены // Химическая физика. 2010. Т. 29, № 7. С. 1–10.

25. Трошин К.Я., Борисов А.А., Рахметов А.Н., Арутюнов В.С., Политенкова Г.Г. Скорость горения метан-водородных смесей при повышенных давлениях и температурах // Химическая физика. 2013. Т. 32, № 5. С. 76–87.

References

1. Arutyunov V.S. Vedušie tendencii ènergetiki načala veka: povyšenie èffektivnosti ispol'zovaniâ resursov, ènergosbereženie i decentralizaciâ. *Rossijskij himičeskij žurnal*, 2008, vol. 52, no. 6, pp. 4–10 [in Russ.].

2. ExxonMobil: Energy demand to increase 50% by 2030. *Oil & Gas J*, Jan 9, 2006.

3. Favorskij O.N. *Vestnik RAS*, 2007, vol. 77, no. 2, pp. 121–132 [in Russ.].

4. Al'myasheva O.V., Korytkova E.N., Maslov A.V., Gusarov V.V. *Neorganičeskie materialy*, 2005, vol. 41, no. 5, p. 540 [in Russ.].

5. Bersh A.V., Klejmenov B.V., Mazalov Yu.A., Nizovcev V.E. *Inform. Bûl. Radioèlektronika i telekommunikacii*, 2005, no. 38, p. 62 [in Russ.].

6. Klejmenov B.V., Mazalov Yu.A., Bersh A.V., Nizovcev V.E. *Inform. Bûl. Radioèlektronika i telekommunikacii*. 2005, no. 39, p. 58 [in Russ.].

7. Digne M., Sautet P., Raybaud P., Toulhoat H., Artacho E. Structure and Stability of Aluminum Hydroxides: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, pp. 5155–5162.

8. Deng Z-Y, Ferreira J.M.F., Tanaka Y., and Ye J. Physicochemical Mechanism for the Continuous Reaction of γ-Al2O3-Modified Aluminum Powder with Water. *J. Am. Ceram. Soc*, 2007, vol. 90, pp. 1521–1526.

9. McCafferty E. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions. *Corrosion Science*, 2003, vol. 45, pp. 1421–1438.

10. Shmelev V.M., Finyakov S.V. Osobennosti gorenia smesej alûminiâ s vodoj. *Him. Fiz.,* 2013, vol. 32, no. 7, pp. 1–11 [in Russ.].

11. Kuehl, D. K. Ignition and combustion of aluminum and beryllium. *AIAA J*, 1965, vol. 3, p. 12.

12. Belyaev A.F., Frolov Yu.V., Korotkov A.I. O gorenii i vosplamenenii častic melkodispersnogo alûminiâ. *FGV*, 1968, vol. 4, pp. 323–329 [in Russ.].

13. Belyaev A.F., Ermolaev B.S., Korotkov A.I., Frolov Yu.B. Osobennosti gorenia poroškoobraznogo alûminiâ. *FGV*, 1969, vol. 5, pp. 207–217 [in Russ.].

14. Franzoni F., Milani M., Montorsi L., Golovitchev V. Combined hydrogen production and power generation from aluminum combustion with water: Analysis of the concept. *Int. J. Hydrogen En*, 2010, vol. 35. pp. 1548-1559.

15. Bruno C., Ingenito A. and Cuoco F. Using powdered aluminum for space propulsion. University of Rome "La Sapienza", Report, Via Eudossiana 18, 00185. Roma, Italy.

16. Shmelev V.M., Finyakov S.V. Osobennosti gorenia smesej alûminiâ s vodoj. Collection of works «*Gorenie i vzryv*», Moscow: Torus press, 2013, issue. 6, pp. 169–173 [in Russ.].

17. Ermolaev B.S., Hrapovskij V.E., Shmelev V.M. O konvektivnom gorenii smesi alûminiâ s vodoj. *Himičeskaâ fizika*, 2014, vol. 33, no. 9, pp. 44–51 [in Russ.].

18. Shmelev V.M., Nikolaev V.M., Arutyunov V.S. Èffektivnye ènergosberegaûšie goreločnye ustrojstva na

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

osnove ob"emnyh matric. *Gazohimiâ*, 2009, no. 4(8), pp. 28–34 [in Russ.].

19. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Lobanov I.N., Politenkova G.G. Generator sintez-gaza i vodoroda na osnove radiacionnoj gorelki. *TOHT*, 2010, vol. 44, no. 1, pp. 21–30.

20. Shapovalova O.V., Young Nam Chun, Arutyunov V.S., Shmelev V.M. Syngas and hydrogen production from biogas in 3D matrix reformers. *Int. J. Hydr. Energy*, 2012, vol. 37, no. 19, pp. 14040–14046.

21. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Sinev M.Yu., Shapovalova O.V. Syngas and hydrogen production in a volumetric radiation burners. *Chem. Eng. J,* 2011, vol. 176–177, pp. 291–294.

22. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Rahmetov A.N., Shapovalova O.V., Zaharov A.A., Roschin A.V. Novye podhody k sozdaniû nizkoèmissionnyh kamer sgoraniâ GTU. *International Scientific Journal "Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ" (ISJAEE)*, 2013, no. 06 (128), pp. 105–120 [in Russ.].

23. Rahmetov A.N., Shmelev V.M., Arutyunov V.S. Nizkoèmissionnye kamery sgoraniâ GTU na osnove pronicaemyh ob"emnyh matric. *Gorenie i plazmohimiâ*, 2013, vol. 11, no. 2, pp. 83–91 [in Russ.].

24. Shmelev V. M. Gorenie prirodnogo gaza na poverhnosti iz vysokoporistoj metallič eskoj peny. *Himičeskaâ fizika*, 2010, vol. 29, no. 7, pp. 1–10 [in Russ.].

25. Troshin K.Ya., Borisov A.A., Rahmetov A.N., Arutyunov V.S., Politenkova G.G. Skorost' goreniâ metan-vodorodnyh smesej pri povyšennyh davleniâh i temperaturah. *Himičeskaâ fizika*, 2013, vol. 32, no. 5, pp. 76–87 [in Russ.].

Транслитерация по ISO 9:1995

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Biogaz Europe

19-20 march 2015 – Nantes, Exhibition Park - FR

EXPOBIOGAZ

Biogaz Europe 2015 - традиционное место встречи для профессионалов газовой отрасли. Выставка носит статус международной и проводится ежегодно. Задача выставки - представление последних разработок в сфере управления, добычи и распределения газа; также на данной выставке в большом объеме представлены решения по обеспечению безопасности, автоматизации газового сектора и многое другое. Биогаз - это горючий газ, который состоит в основном (60%) из метана (CH_4)и углекислого газа (CO_2), полученных в результате расщепления органических веществ в отсутствии кислорода. Это процесс анаэробного сбраживания.

Биогаз можно получать, используя реакторы, в том числе непосредственно расположенные на мусорных свалках. Все органические вещества могут быть конвертированы в биогаз с различной концентрацией метана. Жидкий навоз, сельскохозяйственные отходы и энергетические культуры могут быть поданы в биогазовые установки на фермах или в коллективные центры по переработке различных видов отходов. Сточные воды могут быть переработаны в очистных сооружениях. Зеленые и твердые бытовые отходы также могут быть преобразованы в биогаз. Анаэробное сбраживание позволяет фермерам, в частности, на молочных фермах, заменить химические удобрения на продукт анаэробной переработки, тем самым параллельно вносить свой вклад в решение проблемы хранения и переработки отходов.

В 2008 году, согласно немецкой Биогазовой ассоциации Германии, целых 20 % потребляемого в Германии природного газа могут быть поставлены из биогаза к 2020 году, а к 2030 году биогаз может заменить весь импорт Германии природного газа из России. Германия, Австрия и Дания производят наибольшую долю биогаза из сельскохозяйственных растений (с использованием энергетических культур растений, сельскохозяйственных продуктов и навоза), в то время как Великобритания, Италия, Франция и Испания преимущественно используют свалочный газ. Правовые и нормативные рамки, однако, меняются во многих государствах, которые хотят иметь биогазовую промышленность. Биогазовая отрасль во Франции обладает важным экономическим и промышленным потенциалом, особенно для сельского населения. Биогаз дает возможность разработать сельскохозяйственную практику, которая не только отлично сочетается с окружающей средой, но и обеспечивает решение проблемы отходов.

Аудитория Biogaz Europe 2015 - представители всех секторов газовой промышленности. На данной выставке представлены экспозиции экспортеров и импортеров оборудования для нефтегазовой отрасли; компаний, специализирующихся на хранении и транспортировке газа; энергетических и топливных компаний, а также организаций, занятых в области охраны окружающей среды. Biogaz Europe 2015 - превосходная бизнес-площадка для получения новых контактов, заключения перспективных контрактов, успешного ведения бизнеса и взаимовыгодного сотрудничества.

WWW.EURO-EXPO.RU ПО МАТЕРИАЛАМ BIOGAZ-EUROPE.COM