

УДК: 66.097.3

UDC: 66.097.3

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА СЖИГАНИЯ
ДЛЯ ИНТЕНСИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА БИОГАЗА**

**CATALYTIC COMBUSTION SYSTEM FOR
INTENSIVE TECHNOLOGY OF BIOGAS
PRODUCTION**

Костромин Денис Владимирович
к.т.н.

Kostromin Denis Vladimirovich
Cand.Tech.Sci.

Медяков Андрей Андреевич
к. т. н.

Medyakov Andrei Andreevich
Cand.Tech.Sci.

Спиридонова Марина Викторовна
специалист
*Поволжский государственный технологический
университет, Йошкар-Ола, Россия*

Spiridonova Marina Viktorovna
specialist
*Volga State University of Technology, Ioshkar-Ola,
Russia*

В статье обосновываются структурированные нанокаталитические системы преобразования энергии биогаза в тепловую. Представлены исследования элементов каталитических систем применяемые в интенсивной технологии производства биогаза

This article substantiates structured catalytic systems for conversion of biogas energy to heat. The study of the elements of catalytic systems, used in intensive technology of biogas production has been presented

Ключевые слова: КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА, ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ, ИНТЕНСИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОГАЗА

Keywords: CATALYST SYSTEM, PROBE MICROSCOPY, INTENSIVE TECHNOLOGY OF BIOGAS PRODUCTION

Создание максимально энергонезависимой технологии утилизации органических отходов на базе биогазовых технологий не возможно без создания системы преобразования энергии биогаза в тепловую. Для этой цели, в рамках разработки и исследования интенсивной технологии производства биогаза в замкнутом цикле утилизации органических отходов предложено использовать устройство сжигания биогаза основанное на базе структурированных нанокаталитических систем [1]. В настоящее время разработаны различные конструкции каталитических устройств сжигания, учитывающие особенности реакций полного окисления углеводородов, однако не исследованы особенности использования каталитических систем для преобразования энергии биогаза в тепловую [2]. При этом исследованы вопросы каталитических конверсии составляющих биогаза: основная часть составляющих биогаза эффективно окисляется (CH_4 , H_2 , CO) на металлических и оксидных катализаторах или

не вступает с ними во взаимодействие (CO_2 , N_2), причем количество сжигаемого газа зависит не только от активности каталитического покрытия и времени контакта смеси с катализатором, но и от структуры катализатора, которая определяет эффективную площадь взаимодействия [3,4].

Исследования наноструктурных элементов каталитических систем

Для исследования наноструктурных элементов каталитических систем были созданы опытно-экспериментальные образцы катализатора, за основу которых был взят силикагель двух видов крупный силикагель крупнопористый гранулированный (КСКГ) и крупный силикагель мелкопористый гранулированный (КСМГ).

Для изготовления катализаторов был выбран метод соосаждения [5]. С помощью этого метода необходимо получить пленку оксида металла, обладающего каталитической активностью в отношении реакций полного окисления углеводородов, на поверхности носителя – силикагеля.

Силикагели обладают выраженной наноструктурой. Средний эффективный диаметр пор силикагелей находится в диапазоне 20—150Å, а удельная поверхность составляет 102 - 103 м²/г. Таким образом, нанесение методом соосаждения оксида металла на поверхность, обладающую выраженной наноструктурой, должно позволить создать активную пленку оксидного катализатора, обладающую аналогичной наноструктурой.

Стоит отметить, что силикагели, так же как цеолиты и кварцевый аэрогель, которые также рассматривались в качестве возможных носителей для активного покрытия, обладают стойкостью к составляющим компонентам биогаза, что обуславливает перспективность их использования в каталитических системах для процессов получения биогаза.

Однако формирование каталитически активного оксидного покрытия связано с технологией его нанесения. Поэтому важным является выявление особенностей формирования оптимальной наноструктуры каталитического покрытия в зависимости от параметров технологических процессов, осуществляемых при его изготовлении.

Нанесение каталитически активного покрытия осуществлялось в следующей последовательности. Сначала производилось приготовление растворов щелочи и соли металла. Затем производилось сливание этих растворов в присутствии носителя – силикагеля. Поверхность силикагеля выступала в качестве зародышей для формирования твердой фазы осадка гидроокиси металла. Затем носитель извлекался и просушивался на воздухе. После частичной просушки носитель в тиглях помещался в муфельную печь, где осуществлялось его прокаливание до образования оксида металла характерного цвета.

При проведении исследований в качестве активного каталитического покрытия был выбран оксид меди. Для этого в качестве реактивов были выбраны медь сернокислой 5-водной марки (Ч) ГОСТ-4105-78 ($CuSO_4$) и натрия гидроксид ГОСТ-4328-77 ($NaOH$). Цель исследований состояла в выявлении особенностей формирования наноструктуры каталитически активного покрытия из оксида меди при различных концентрациях исходных реагентов на различных марках силикагеля.

Таким образом, были выбраны 3 фактора, в рамках которых проводились экспериментальные исследования: концентрация раствора меди сернокислой, концентрация раствора гидроокиси натрия и марка силикагеля.

Уровни варьирования факторов были выбраны на основе предварительных эксперимент по оценке количества осадка гидроокиси металла при различных концентрациях исходных смесей. На основании принятых уровней варьирования факторов был составлен план проведения

экспериментальных исследований представленный в Табл.1. Приготовление растворов осуществлялось с помощью мензурок с нанесенной шкалой в миллилитрах, а так же прецизионных весов Ohaus Adventurer Pro. Размешивание осуществлялось с помощью стеклянных палочек и перемешивающего устройства фирмы Экрос. Степень растворения реактивов проверялась визуально, размешивание осуществлялось до полного растворения реактивов.

Таблица 1 - План проведения экспериментальных исследований.

Марка силикагеля	Концентрация раствора меди сернокислой	Концентрация раствора гидроокиси натрия
КСМГ	1%	5%
	5%	
	10%	
	15%	
	1%	10%
	5%	
	10%	
	15%	
КСКГ	1%	5%
	5%	
	10%	
	15%	
	1%	10%
	5%	
	10%	
	15%	

Полученные образцы весьма наглядно представляли влияние концентраций реактивов на количество осажденной гидроокиси меди на поверхности носителя. Все образцы после сливания окрасились в синий цвет, что говорит о наличии гидроокиси меди на поверхности и в порах силикагеля, однако наглядно наблюдалось отличие по насыщенности окраски при изменении любого из исследуемых факторов. Это подтверждает выбранные для эксперимента факторы и уровни их варьирования.

Для силикагеля марки КСКГ был изготовлен только один образец при концентрации раствора гидроокиси натрия 10%. Это обусловлено высокой степенью разрушения носителя под действием щелочи выбранной концентрации. Принято не перспективным дальнейшее исследование силикагеля марки КСКГ при концентрации раствора гидроокиси натрия 10% и более.

После частичного просушивания в помещении образцы прокаливались в муфельной печи при температуре 400°C в течение 1 часа.

Полученные образцы были исследованы с помощью зондового микроскопа NTEGRA PRIMA BASIC. Для исследований с помощью зондовой микроскопии [6] был оставлен упрощенный план эксперимента, приведенный в таблице 2. Результаты исследований с помощью зондовой микроскопии представлены на Рис. 1-6.

Таблица 2 – Упрощенный план эксперимента

Марка силикагеля	Концентрация раствора меди сернокислой	Концентрация раствора гидроокиси натрия
КСМГ	1%	10%
	15%	
КСКГ	1%	5%
	15%	
КСМГ	-	-
КСКГ	-	-

На Рис. 1,2 приведены результаты сканирования образцов силикагеля марок КСМГ и КСКГ в масштабе 4мкм *4 мкм. На трехмерных изображениях наглядно видна сложная структура силикагелей, однако поверхность силикагеля КСМГ отличается более плавным профилем поверхности, чем силикагель марки КСКГ, что обуславливается большей упорядоченностью ввиду меньшего диаметра пор.

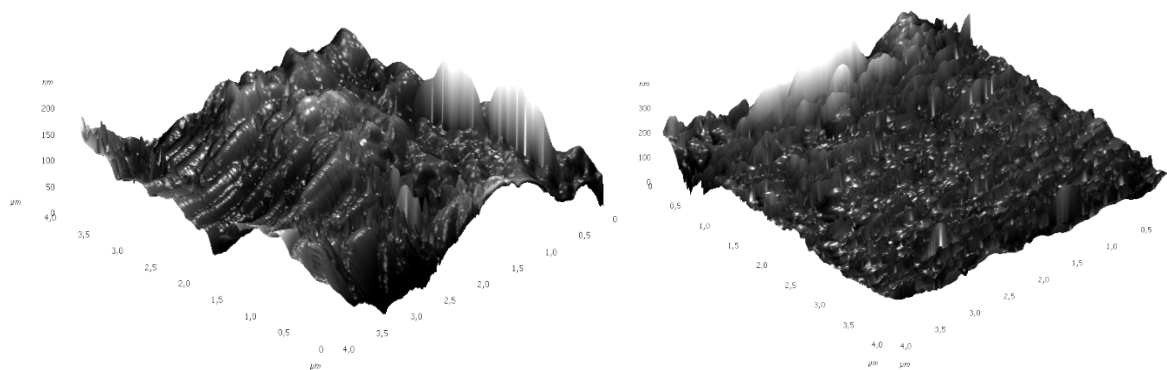


Рисунок 1 – Результаты сканирования носителей - силикагелей КСМГ (слева) и КСКГ (справа) без покрытия в 3D.

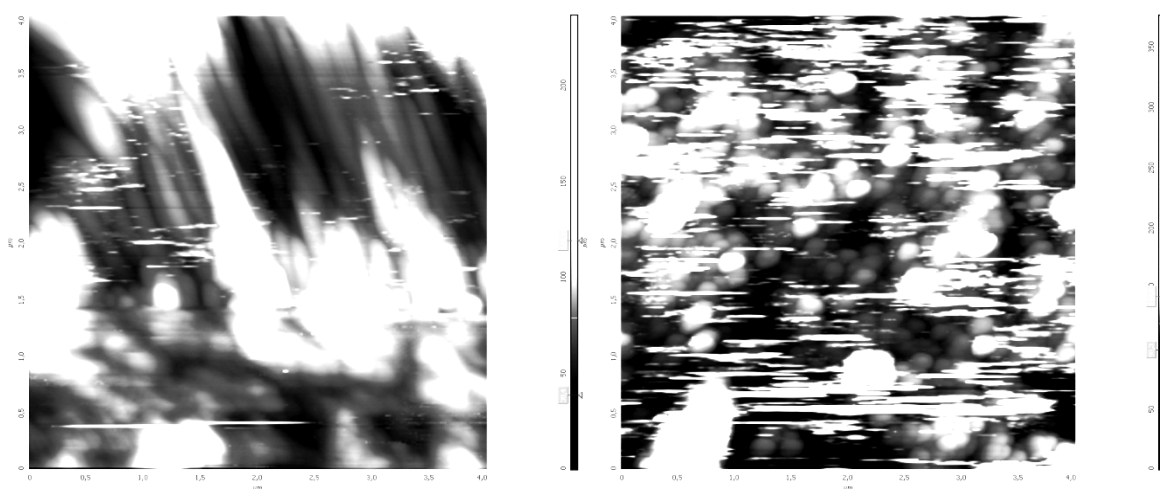


Рисунок 2 – Результаты сканирования носителей - силикагелей КСМГ (слева) и КСКГ (справа) без покрытия в 2D.

На Рис. 2 более наглядно видна структура поверхности. Для силикагеля марки КСКГ поверхность представляет совокупность шариков диаметром около 0,1 мкм, а для силикагеля КСМГ поверхность имеет более гладкую структуру, с ярко выраженными продольными полосами, являющимися следствием изготовления гранул силикагеля.

Для силикагеля КСКГ были получены результаты сканирования в масштабе 500нм*500нм (Рис. 3). О наличии пор на поверхности носителя можно судить по величине отклонения зонда от общего профиля поверхности носителя. Однако подобные отклонения частично могли быть вызваны помехами, возникающими при сканировании. Изображение

практически полностью покрыто отклонениями, что позволяет судить о значительном количестве пор, образующих поверхность носителя.

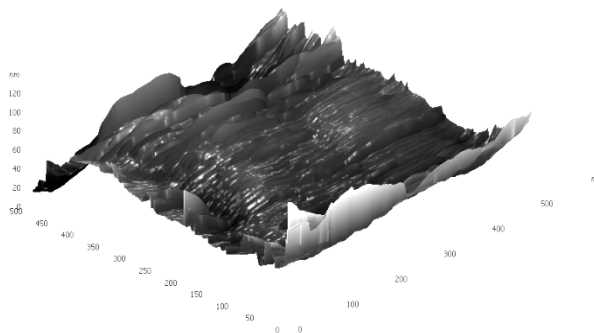


Рисунок 3 – Результаты сканирования носителя - КСКГ в 3D масштаб 500нм*500нм

Так же были получены результаты сканирования для образцов после нанесения каталитически активного покрытия. Для силикагеля КСМГ при концентрации гидроксида натрия 10% и меди сернистой 1% и 15% результаты представлены на Рис. 4.

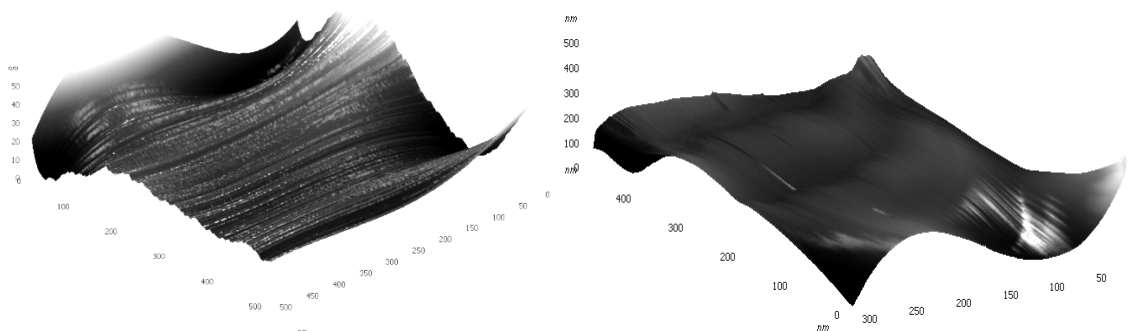


Рисунок 4– Результаты сканирования образцов силикагеля КСМГ при концентрации гидроксида натрия 10% и меди сернистой 1% (слева) и 15% (справа).

Наглядно видно, что поверхность образца, полученного с использованием раствора меди сернистой 1%, отличается большим числом отклонений от профиля объекта, чем образец, полученный с использованием раствора меди сернистой 15%. Это позволяет судить о значительном сокращении пор при использовании более

концентрированного раствора меди сернокислрой, что связано со значительным осаждением покрытия и забиванием пор. Общий профиль поверхностей остается схожим для обоих образцов.

На Рис. 5 приведены результаты сканирования для образцов силикагеля КСКГ при концентрации гидроокиси натрия 5% и меди сернокислрой 1% и 15%. Профиль поверхностей образцов отличается, что связано с особенностями выбора области сканирования. Однако величина отклонений у обоих образцов значительна. Это позволяет заключить, что поверхность обоих образцов образованна значительным числом пор.

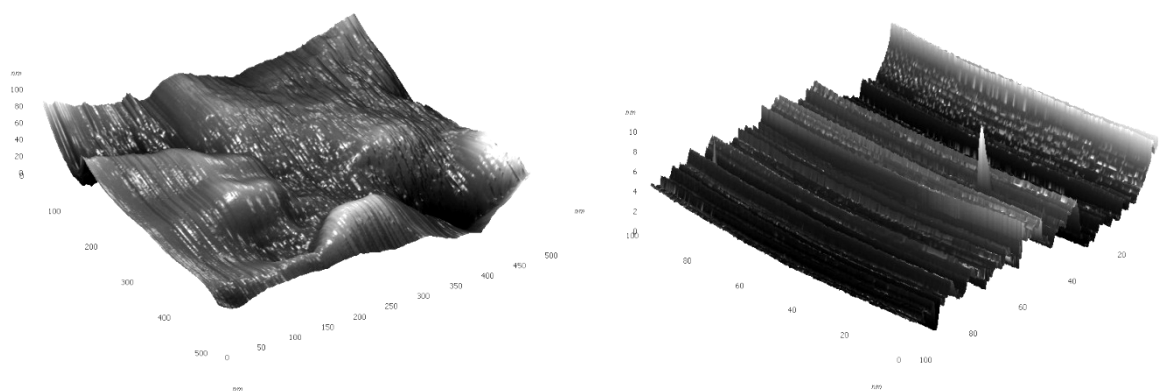


Рисунок 5 – Результаты сканирования образцов силикагеля КСКГ при концентрации гидроокиси натрия 5% и меди сернокислрой 1% (слева) и 15% (справа).

Для образца силикагеля КСКГ при концентрации гидроокиси натрия 5% и меди сернокислрой 1% было произведено сканирование в масштабе 3мкм*3мкм (Рис. 6). Особенностей организации структуры, присущей образцу без покрытия (Рис. 1, 2) не выявлены, что позволяет судить об изменении не только наноструктуры носителя-силикагеля, но и об изменении его микроструктуры при приготовлении катализаторов.

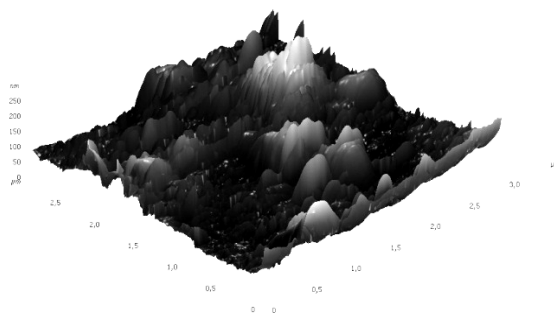


Рисунок 6 – Результаты сканирования образцов силикагеля КСКГ при концентрации гидроксида натрия 5% и меди сернокислой 1% в масштабе 3мкм*3мкм

Проведенные экспериментальные исследования особенностей формирования наноструктуры наполнителя каталитических систем показали наличие явных зависимостей между параметрами технологических процессов, осуществляемых при приготовлении катализаторов, и их формируемой наноструктуры. При этом оптимальная наноструктура каталитически активного покрытия, отличающаяся сохранением значительного числа пор носителя, формируется на поверхности силикагеля-носителя марки КСКГ при использовании для приготовления раствора щелочи малой концентрации, ввиду возможности разрушения поверхности носителя щелочью.

Информационная модель функционирования каталитических систем преобразования энергии биогаза в тепловую

Для расчета процесса функционирования каталитических систем использовались уравнения для стационарных тепловых процессов [7]:

уравнение для теплового потока

$$q = k * F * \Delta T, \quad (1)$$

уравнение для переданной теплоты

$$Q = k * F * \Delta T * t, \quad (2)$$

где k – коэффициент теплопередачи Вт/м²*К, F – площадь теплообмена, м², $\Delta T = T_1 - T_2$ - температурный напор, К, t – период времени, с.

Расчет каталитических систем для процессов перемешивания и обогрева биогазовой установки проводился согласно приведенному на Рис. 7 принципу функционирования. Представленный принцип функционирования реализуется с помощью устройств достаточно простой конструкции и позволяет регулировать параметры обогревающего теплоносителя.

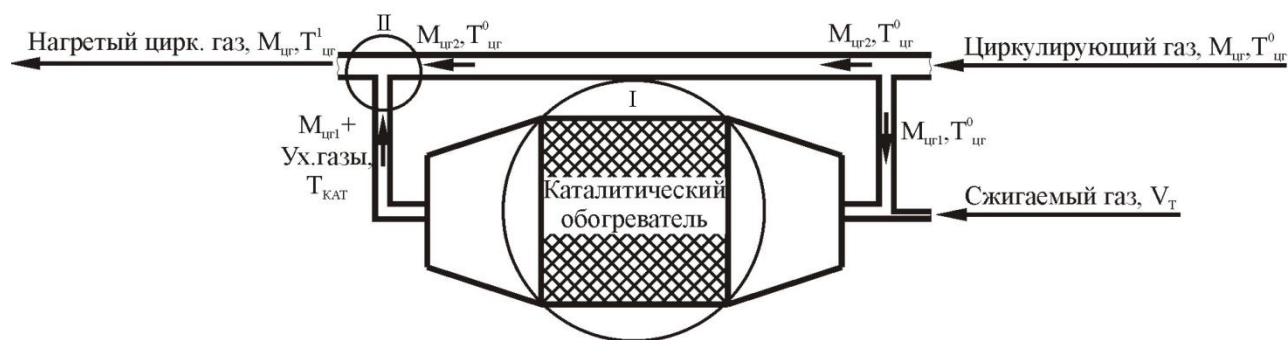


Рисунок 7 - Принцип функционирования каталитической системы обогрева

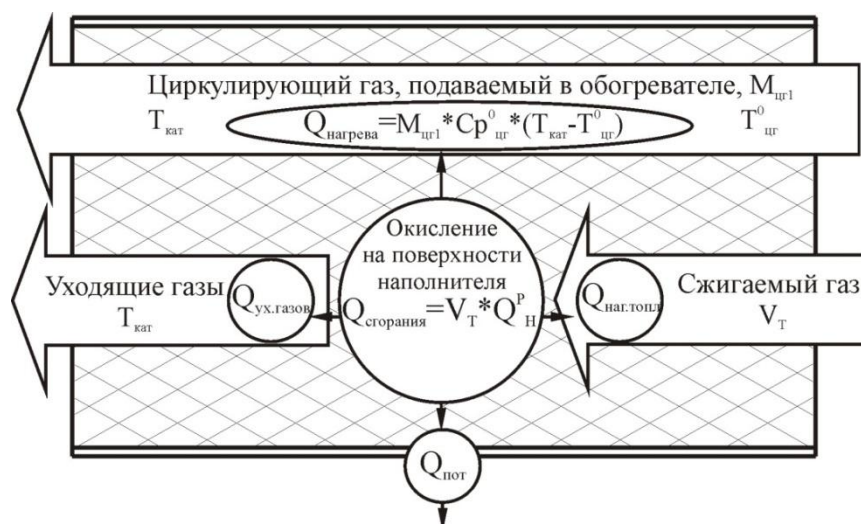


Рисунок 8 – Схема I процессов, происходящих в обогревателе



Рисунок 9 - Схема II смешения основной части циркулирующего газа и выходящих из обогревателя газов

Принцип функционирования заключается в том, что система каталитического обогрева представляет собой обогреватель циркулирующего через нее газа, который служит одновременно для обогрева помещений и биореактора. Циркулирующий газ забирается из помещения и смешивается с биогазом из биореактора и с помощью компрессора направляется непосредственно в каталитический обогреватель для поддержания его температуры постоянной (это так же не допускает перегрев обогревателя). В соответствии со схемой I (Рис. 8) в обогреватель подаются топливо и кислород, которые в процессе сгорания выделяют теплоту, которая отводится циркулирующим через обогреватель газом. Затем в соответствии со схемой II (Рис. 9) происходит процесс смешивания циркулирующего газа и продуктов сгорания. В результате циркулирующий газ полностью воспринимает теплоту сгорания топлива.

Тепловой баланс для процессов, происходящих в обогревателе (схема I):

$$V_T * Q_i^D = \dot{I}_{\sigma.\dot{a}.1} * Cp_{\sigma.\dot{a}.}^0 * (T_{\dot{a}\dot{o}.} - T_{\sigma.\dot{a}.}^0) + Q_{\dot{n}\dot{o}.} + Q_{\dot{i}\dot{a}\dot{a}.\dot{o}\dot{i}\dot{n}\dot{e}.} + Q_{\dot{o}\dot{o}.\dot{a}\dot{a}\dot{c}\dot{i}\dot{a}.}, \quad (3)$$

где V_T - объем израсходованного топлива, Q_i^D - низшая удельная теплота сгорания топлива, $\dot{I}_{\sigma.\dot{a}.1}$ - масса циркулирующего газа, подаваемая

в обогреватель, $C_{p_{\text{г.а.}}}^0$ - удельная теплоемкость циркулирующего газа при постоянном давлении в диапазоне $[T_{\text{г.а.}}^0 \dots T_{\text{г.а.}}]$, $T_{\text{г.а.}}^0$ - температура циркулирующего газа до входа в обогреватель, $\dot{Q}_{\text{г.а.}}$ - температура обогревателя, $Q_{\text{ит}} \dots$ - потери в окружающую среду от обогревателя, $Q_{\text{г.а.}} \dots$ - теплота, необходимая для нагрева топлива до температуры горения, $Q_{\text{г.а.}} \dots$ - теплота, необходимая для нагрева уходящих газов до температуры обогревателя.

Потери в окружающую среду от обогревателя определяются по формулам (1), (2). Для стехиометрического сгорания метана, осуществляемого в каталитическом обогревателе, на 1 м^3 метана необходимо 2 м^3 кислорода, с учетом условий сгорания теплота, необходимая для нагрева топлива до температуры горения, определяется по формуле:

$$Q_{\text{г.а.}} \dots = V_T * C_{\text{CH}_4} * (\dot{Q}_{\text{г.а.}} - \dot{Q}_{\text{г.а.}}^0) + 2 * V_T * C_{\text{I}_2} * (\dot{Q}_{\text{г.а.}} - \dot{Q}_{\text{г.а.}}^0), \quad (4)$$

где C_{CH_4} - удельная объемная теплоемкость метана, $\dot{Q}_{\text{г.а.}}$ - температура каталитического горения, $\dot{Q}_{\text{г.а.}}^0$ - температура топлива, C_{I_2} - удельная объемная теплоемкость кислорода, $\dot{Q}_{\text{г.а.}}^0$ - температура кислорода.

При стехиометрическом сгорании 1 м^3 метана выходит 1 м^3 углекислого газа и 2 м^3 паров воды, при этом теплота, необходимая для нагрева уходящих газов до температуры обогревателя, определяется по формуле:

$$\begin{aligned} Q_{\text{г.а.}} \dots &= V_T * C_{\text{CO}_2} * (\dot{Q}_{\text{г.а.}} - \dot{Q}_{\text{г.а.}}^0) + 2 * V_T * C_{\text{H}_2\text{O}} * (\dot{Q}_{\text{г.а.}} - \dot{Q}_{\text{г.а.}}^0) = \\ &= V_T * (C_{\text{CO}_2} + 2 * C_{\text{H}_2\text{O}}) * (\dot{Q}_{\text{г.а.}} - \dot{Q}_{\text{г.а.}}^0), \end{aligned} \quad (5)$$

где C_{CO_2} - удельная объемная теплоемкость углекислого газа, $C_{\text{H}_2\text{O}}$ - удельная объемная теплоемкость паров воды.

С учетом (1), (2), (4) тепловой баланс (3) необходимо использовать в виде:

$$\begin{aligned}
 V_T * Q_I^D = \dot{I}_{\delta.\bar{a}.1} * Cp^0_{\delta.\bar{a}.} * (T_{\dot{e}\dot{a}\dot{o}.} - T_{\delta.\bar{a}.}^0) + k_{\dot{e}\dot{a}\dot{o} - \dot{i}\dot{n}} * F_{\dot{e}\dot{a}\dot{o} - \dot{i}\dot{n}} * \Delta t * (T_{\dot{e}\dot{a}\dot{o}} - \dot{O}_{\dot{i}\dot{a}\dot{o}}) + \\
 + V_T * C_{CH_4} * (\dot{O}_{\dot{a}\dot{i}\dot{o}\dot{a}\dot{i}\dot{e}\dot{y}} - \dot{O}_{\dot{i}\dot{a}^+}^{\dot{o}\dot{i}\dot{i}}) + 2 * V_T * C_{I_2} * (\dot{O}_{\dot{a}\dot{i}\dot{o}\dot{a}\dot{i}\dot{e}\dot{y}} - \dot{O}_{\dot{i}\dot{a}^+}^{\dot{i}}) + \\
 + V_T * (C_{CO_2} + 2 * C_{H_2O}) * (\dot{O}_{\dot{e}\dot{a}\dot{o}} - \dot{O}_{\dot{a}\dot{i}\dot{o}\dot{a}\dot{i}\dot{e}\dot{y}}),
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

где $k_{кат-ос}$ - коэффициент теплопередачи обогреватель – окружающая среда, $F_{кат-ос}$ - площадь теплопередачи обогреватель – окружающая среда, Δt - период работы обогревателя, $T_{нар}$ - температура окружающей среды.

Тепловой баланс для процесса смешения основной части циркулирующего газа и выходящей из каталитического обогревателя смеси (Схема П):

$$\begin{aligned}
 \dot{I}_{\delta.\bar{a}.1} * Cp^1_{\delta.\bar{a}.} * (T_{\dot{e}\dot{a}\dot{o}} - T_{\delta.\bar{a}.}^1) + V_T * (C_{CO_2} + 2 * C_{H_2O}) * (\dot{O}_{\dot{e}\dot{a}\dot{o}} - T_{\delta.\bar{a}.}^1) = \\
 = \dot{I}_{\delta.\bar{a}.2} * Cp^2_{\delta.\bar{a}.} * (T_{\delta.\bar{a}.}^1 - T_{\delta.\bar{a}.}^0),
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

где $Cp^1_{\delta.\bar{a}.}$ - удельная теплоемкость циркулирующего газа при постоянном давлении в диапазоне $[T_{\delta.\bar{a}.}^1...T_{\dot{e}\dot{a}\dot{o}}]$, $T_{\delta.\bar{a}.}^1$ - необходимая температура циркулирующего газа, $\dot{I}_{\delta.\bar{a}.2}$ - основная масса циркулирующего газа, подаваемая в обход обогревателя, $Cp^2_{\delta.\bar{a}.}$ - удельная теплоемкость циркулирующего газа при постоянном давлении в диапазоне $[T_{\delta.\bar{a}.}^0...T_{\delta.\bar{a}.}^1]$.

В соответствии с (7) масса циркулирующего газа, подаваемая в обогреватель ($\dot{I}_{\delta.\bar{a}.1}$) определяется по формуле:

$$\begin{aligned}
 \dot{I}_{\delta.\bar{a}.1} = \frac{V_T * Q_I^D - k_{\dot{e}\dot{a}\dot{o} - \dot{i}\dot{n}} * F_{\dot{e}\dot{a}\dot{o} - \dot{i}\dot{n}} * \Delta t * (T_{\dot{e}\dot{a}\dot{o}} - \dot{O}_{\dot{i}\dot{a}\dot{o}}) - V_T * C_{CH_4} * (\dot{O}_{\dot{a}\dot{i}\dot{o}\dot{a}\dot{i}\dot{e}\dot{y}} - \dot{O}_{\dot{i}\dot{a}^+}^{\dot{o}\dot{i}\dot{i}}) - \\
 - 2 * V_T * C_{I_2} * (\dot{O}_{\dot{a}\dot{i}\dot{o}\dot{a}\dot{i}\dot{e}\dot{y}} - \dot{O}_{\dot{i}\dot{a}^+}^{\dot{i}}) - V_T * (C_{CO_2} + 2 * C_{H_2O}) * (\dot{O}_{\dot{e}\dot{a}\dot{o}} - \dot{O}_{\dot{a}\dot{i}\dot{o}\dot{a}\dot{i}\dot{e}\dot{y}})}{Cp^0_{\delta.\bar{a}.} * (T_{\dot{e}\dot{a}\dot{o}.} - T_{\delta.\bar{a}.}^0)}
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

С учетом (8), (6) и соотношения $\dot{I}_{\delta.\bar{a}.} = \dot{I}_{\delta.\bar{a}.1} + \dot{I}_{\delta.\bar{a}.2}$ $V_{\dot{O}}$ объем израсходованного топлива будет определяться по формуле:

$$V_{\dot{o}} = \frac{\dot{I}_{\dot{o}.\dot{a}.} * Cp^{2}_{\dot{o}.\dot{a}.} * (T^{1}_{\dot{o}.\dot{a}.} - T^{0}_{\dot{o}.\dot{a}.}) + \frac{k_{\dot{e}\dot{a}\dot{o}-\dot{i}\dot{n}} * F_{\dot{e}\dot{a}\dot{o}-\dot{i}\dot{n}} * \Delta t * (T_{\dot{e}\dot{a}\dot{o}} - \dot{O}_{\dot{i}\dot{a}\dot{o}})}{Cp^{0}_{\dot{o}.\dot{a}.} * (\dot{O}_{\dot{e}\dot{a}\dot{o}} - T^{0}_{\dot{o}.\dot{a}.})}}{(C_{CO_2} + 2 * C_{H_2O}) * (\dot{O}_{\dot{e}\dot{a}\dot{o}} - T^{1}_{\dot{o}.\dot{a}.}) + (Cp^{1}_{\dot{o}.\dot{a}.} * (T_{\dot{e}\dot{a}\dot{o}} - T^{1}_{\dot{o}.\dot{a}.}) + Cp^{2}_{\dot{o}.\dot{a}.} * (T^{1}_{\dot{o}.\dot{a}.} - T^{0}_{\dot{o}.\dot{a}.})) * (Cp^{1}_{\dot{o}.\dot{a}.} * (T_{\dot{e}\dot{a}\dot{o}} - T^{1}_{\dot{o}.\dot{a}.}) + Cp^{2}_{\dot{o}.\dot{a}.} * (T^{1}_{\dot{o}.\dot{a}.} - T^{0}_{\dot{o}.\dot{a}.}))} * \left(\frac{Q_j^D - C_{CH_4} * (\dot{O}_{\dot{a}\dot{i}\dot{d}\dot{a}\dot{i}\dot{e}\dot{y}} - \dot{O}_{\dot{i}\dot{a}^+}) - 2 * C_{I_2} * (\dot{O}_{\dot{a}\dot{i}\dot{d}\dot{a}\dot{i}\dot{e}\dot{y}} - \dot{O}_{\dot{i}\dot{a}^+}) - (C_{CO_2} + 2 * C_{H_2O}) * (\dot{O}_{\dot{e}\dot{a}\dot{o}} - \dot{O}_{\dot{a}\dot{i}\dot{d}\dot{a}\dot{i}\dot{e}\dot{y}})}{Cp^{0}_{\dot{o}.\dot{a}.} * (T_{\dot{e}\dot{a}\dot{o}} - T^{0}_{\dot{o}.\dot{a}.})} \right) \quad (9)$$

$\dot{I}_{\dot{o}. \dot{a}.}$ - суммарная масса циркулирующего газа.

Барботажное перемешивающее устройство для системы обогрева биореактора рассчитывалось на основании эмпирических зависимостей [8] между характеристикой перемешивания, параметрами барботируемого газа и конструктивными особенностями биореактора:

$$V_{газа} = k_{интен} * F_{пов} * P, \quad (10)$$

Где $V_{газа}$ - объем барботируемого газа, $k_{интен}$ - опытный коэффициент (для слабого перемешивания 0,24...0,3, для малоинтенсивного перемешивания 0,3...0,45, для интенсивного перемешивания 0,45...0,6), P - давление барботируемого газа.

При этом давление барботируемого газа на входе в барботажное устройство, обусловленное гидростатическим давлением жидкости в биореакторе и давлением над поверхностью сбрасываемой массы:

$$P = H_{биореакт} * \rho_{суб} * g + P_0, \quad (11)$$

где $H_{биореакт}$ - гидростатическая высота биореактора, $\rho_{суб}$ - плотность субстрата, g - ускорение свободного падения, P_0 - давление над поверхностью аппарата.

Расчет параметров формируемого в жидкости пузырька газа (диаметр пузырька ($D_{0пуз}$) и скорость подъема пузырька ($w_{0пуз}$)) проводился по формулам [8] при условии турбулентного режима всплытия

$$Re_{пуз} = \frac{w_{0пуз} * D_{0пуз} * \rho_{ж}}{\mu_{ж}} > 9$$

$$D_{0\text{пуз}} = \left(\frac{12 * r_{ж} * V_{\text{на_отв.}}^2}{\rho^2 * g * (r_{ж} - r_{0г})} \right)^{\frac{1}{5}}$$

$$w_{0\text{пуз}} = 5,46 * \sqrt{\frac{D_{0\text{пуз}} * (r_{ж} - r_{0г})}{r_{ж}}}, \tag{12}$$

где $\rho_{ж}$ - плотность жидкости, $V_{\text{на_отв.}}$ - расход барботируемого газа на отверстие, $\rho_{0г}$ - плотность газа.

При этом необходимо учитывать рекомендации для интенсивности барботажного перемешивания [9] , которую предлагается принимать слабоинтенсивной.

Приведенные зависимости позволили рассчитать объем метана, необходимый каталитической системе для обогрева биогазовой установки. Результаты расчета для температурного режима 35°C приведены на графиках Рис. 10.

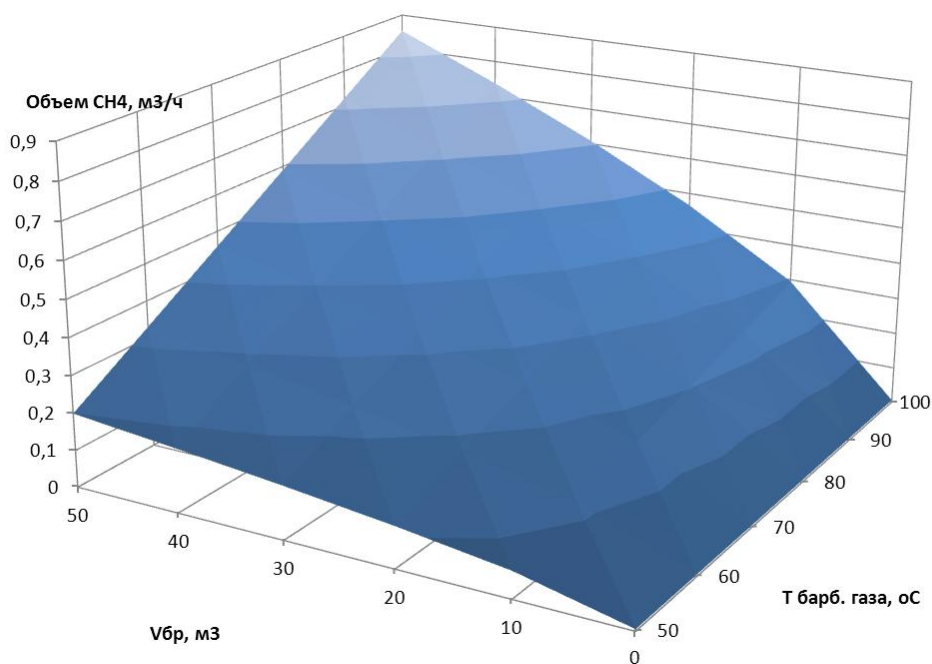


Рисунок 10 – Результаты расчета для температурного режима 35°C

Конструкция каталитической системы с наноструктурированными элементами для преобразования энергии биогаза в тепловую

На основании проведённого обзора научных информационных источников и в соответствии с принцип функционирования каталитической системы обогрева (рис. 7) была разработана схема системы каталитического обогрева, представленная на Рис. 11

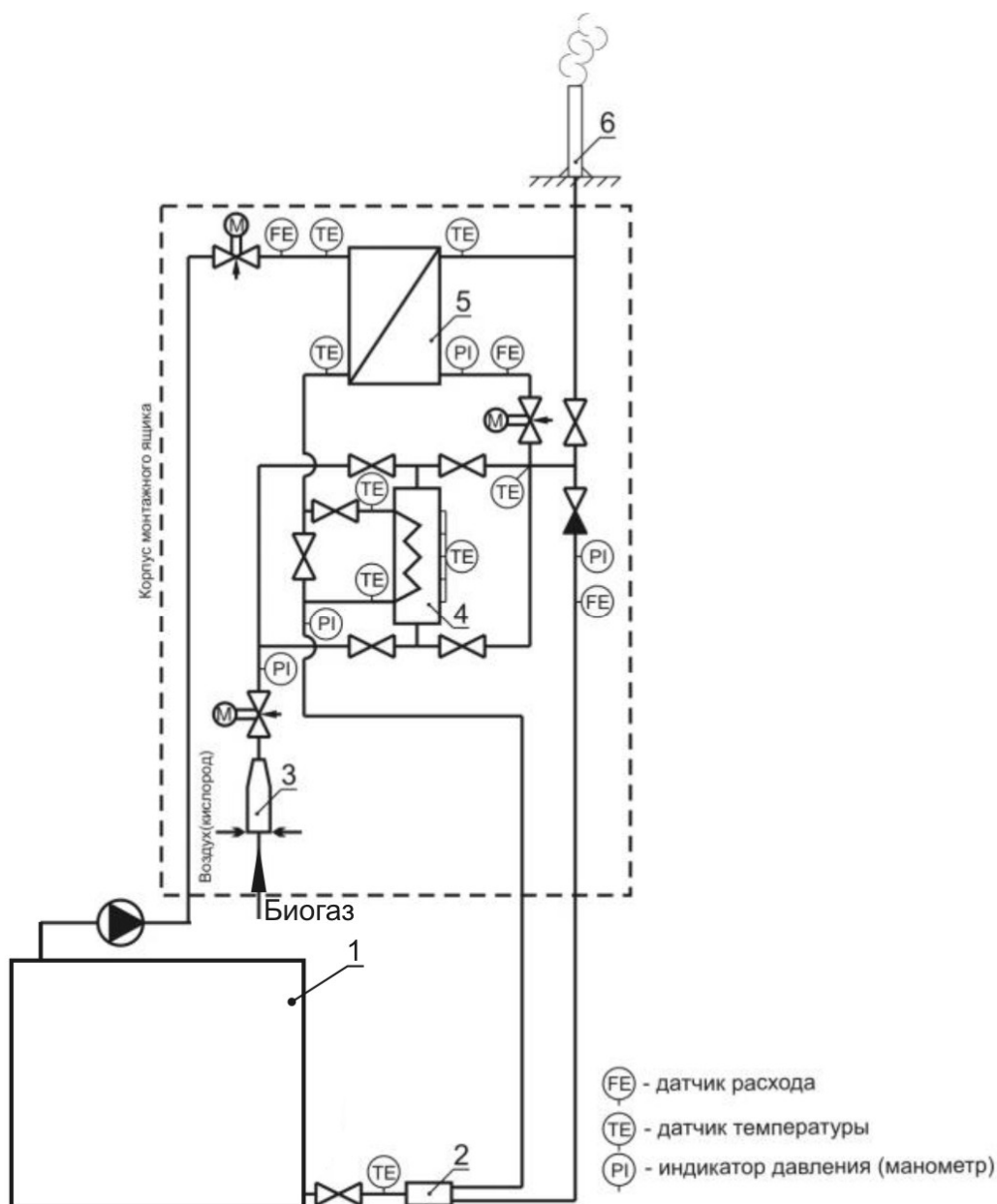


Рисунок 11 - Схема системы каталитического обогрева
 1 – обогреваемый объект; 2 – газовый смеситель; 3 – эжекционный смеситель биогаза с воздухом (кислородом); 4 – каталитический обогреватель; 5 – газо-газовый теплообменник; 6 – дымовая труба.

В системе каталитического обогрева комплекса (Рис.11) происходит отбор циркулирующего газа и биогаза и подогрев циркулирующего газа с помощью каталитического обогревателя при конверсии органической составляющей биогаза. После этого циркулирующий газ направляется в обогреваемый объект, где осуществляется обогрев по средством смешивания с воздухом помещений. В системе могут быть реализованы возможности контактного теплообмена при смешении подогреваемого и подогревающего газов в газовом смесителе 2 и рекуперативного теплообмена в газо-газовом теплообменнике 5 с отводом продуктов горения через дымовую трубу 6, а также их комбинации при частичном смешении газов в смесителе и частичном отводе газов через теплообменник в дымовую трубу.

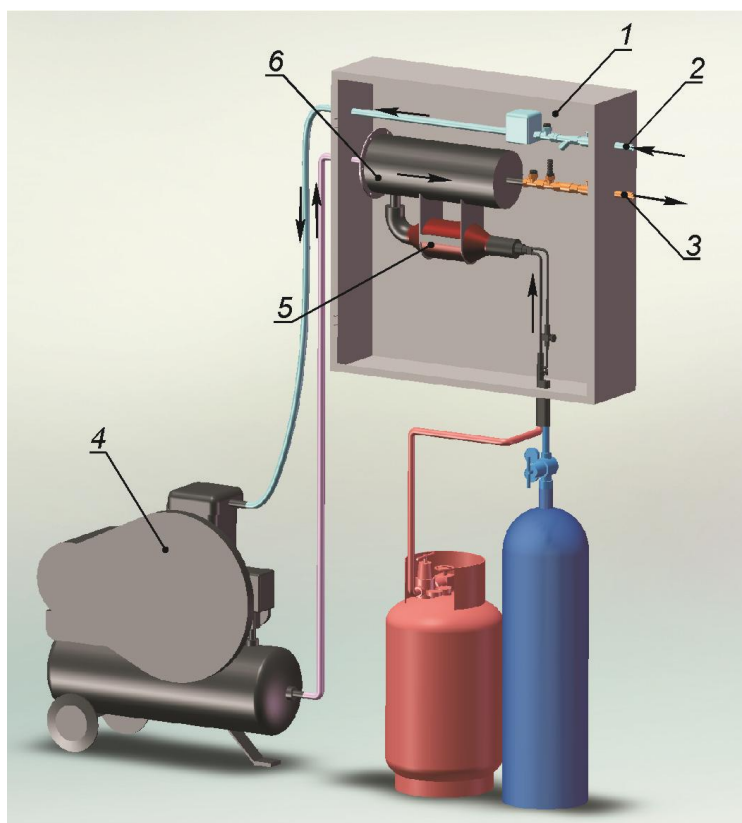


Рисунок 12 – Трехмерная модель системы каталитического обогрева
1 - модуль каталитического обогревателя; 2 - линия забора газа; 3 - линия

подачи нагретого газа; 4 – компрессор; 5 - каталитический источник тепла;
6 – смеситель.

Предложенная система обеспечивает работу каталитического обогревателя 4 в стационарном режиме при однонаправленном потоке стехиометрической смеси горючего газа и окислителя, а также в режиме «Реверс-процесса» при периодически сменяемом направлении потока смеси из большого количества горючего газа и заданного количества окислителя. Предложенная система каталитического обогрева позволяет фиксировать параметры обогреваемого и обогревающего газов (температуру, расход) при любых режимах работы, а также измерять количество теплоты, подведенной к обогреваемому газу, количество теплоты, отведенной от обогревающего газа, количество теплоты, передаваемое и воспринимаемое при контактном теплообмене, а также количество теплоты, выделяющееся при каталитическом сжигании.

В соответствии с предложенной схемой была разработана 3D модель системы каталитического обогрева в упрощенном варианте, пригодном для эксплуатации и натурной реализации (Рис. 12).

Таким образом, проведенные исследования структурированных нанокаталитических систем преобразования энергии биогаза в тепловую позволили обосновать конструктивные решения системы каталитического обогрева и подходы к изготовлению каталитического наполнителя, используемые в технологии интенсивного производства биогаза. Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ (МК-3710.2012.8)

Литература

1. Сидыганов, Ю.Н. Интенсивная технология производства биогаза: монография / Ю.Н. Сидыганов, Д.В. Костромин, и др. – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2013. -332 с.
2. Лукьянов Б. Н. Экологически чистое окисление углеводородных газов в каталитических нагревательных элементах / Б. Н. Лукьянов, Н. А. Кузин, В. А. Кириллов, В. А. Куликов, В. Б. Шигаров, М. М. Данилова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – №9. – с. 667 – 677

3. Мариненко Е.Е. Основы получения и использования биотоплива для решения вопросов энергосбережения и охраны окружающей среды в жилищно-коммунальном и сельском хозяйстве: Учебное пособие. – Волгоград: ВолгГАСА, 2003. - 100 с.

4. Крылов, О. В. Гетерогенный катализ / О. В. Крылов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679с.

5. Боресков, Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды / Боресков Г.К. – Новосибирск: Наука, 1987. – 537с.

6 . Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – Н.Новгород: ИФМ РАН, 2004 г. - 110 с.

7. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. - М.: ООО ТИД "Альянс", 2004. - 753 с.

9. Медяков, А. А. Повышение эффективности работы малых биореакторов для анаэробной переработки органических отходов животноводства: автореферат дис ... канд. техн. наук : 05.20.01 / Медяков Андрей Андреевич. - Москва, 2012. – 20 с.

References

1. Sidyganov, Ju.N. Intensivnaja tehnologija proizvodstva biogaza: monografija / Ju.N. Sidyganov, D.V. Kostromin, i dr. – Joshkar-Ola: PGTU, 2013. -332 s.

2. Luk'janov B. N. Jekologicheski chistoe okislenie uglevodorodnyh gazov v kataliticheskix nagrevatel'nyh jelementah / B. N. Luk'janov, N. A. Kuzin, V. A. Kirillov, V. A. Kulikov, V. B. Shigarov, M. M. Danilova // Himija v interesah ustojchivogo razvitija. – 2001. – №9. – s. 667 – 677/

3. Marinenko E.E. Osnovy poluchenija i ispol'zovanija biotopliva dlja reshenija voprosov jenergoberezenija i ohrany okruzhajushhej sredy v zhilishhno-kommunal'nom i sel'skom hozjajstve: Uchebnoe posobie. – Volgograd: VolgGASA, 2003. - 100 s. (In Russian)

4. Krylov, O. V. Geterogennyj kataliz / O. V. Krylov. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679с.

5. Boreskov, G.K. Kataliz. Voprosy teorii i praktiki. Izbrannye trudy / Boreskov G.K. – Novosibirsk: Nauka, 1987. – 537s.

6 . Mironov, V. L. Osnovy skanirujushhej zondovoj mikroskopii / V. L. Mironov. – N.Novgorod: IFM RAN, 2004 g. - 110 s.

7. Kasatkin A. G. Osnovnye processy i apparaty himicheskoj tehnologii / A. G. Kasatkin. - М.: ООО ТИД "Альянс", 2004. - 753 s.

9. Medjakov, A. A. Povyshenie jeffektivnosti raboty malyh bioreaktorov dlja anajerobnoj pererabotki organicheskix othodov zhivotnovodstva: avtoreferat dis ... kand. tehn. nauk : 05.20.01 / Medjakov Andrej Andreevich. - Moskva, 2012. – 20 s.