

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



**Альтернативные энергоносители:
научные основы и перспективы практического
применения**

Власкин Михаил Сергеевич

Ученый совет ОИВТ РАН, 25 апреля 2019 года

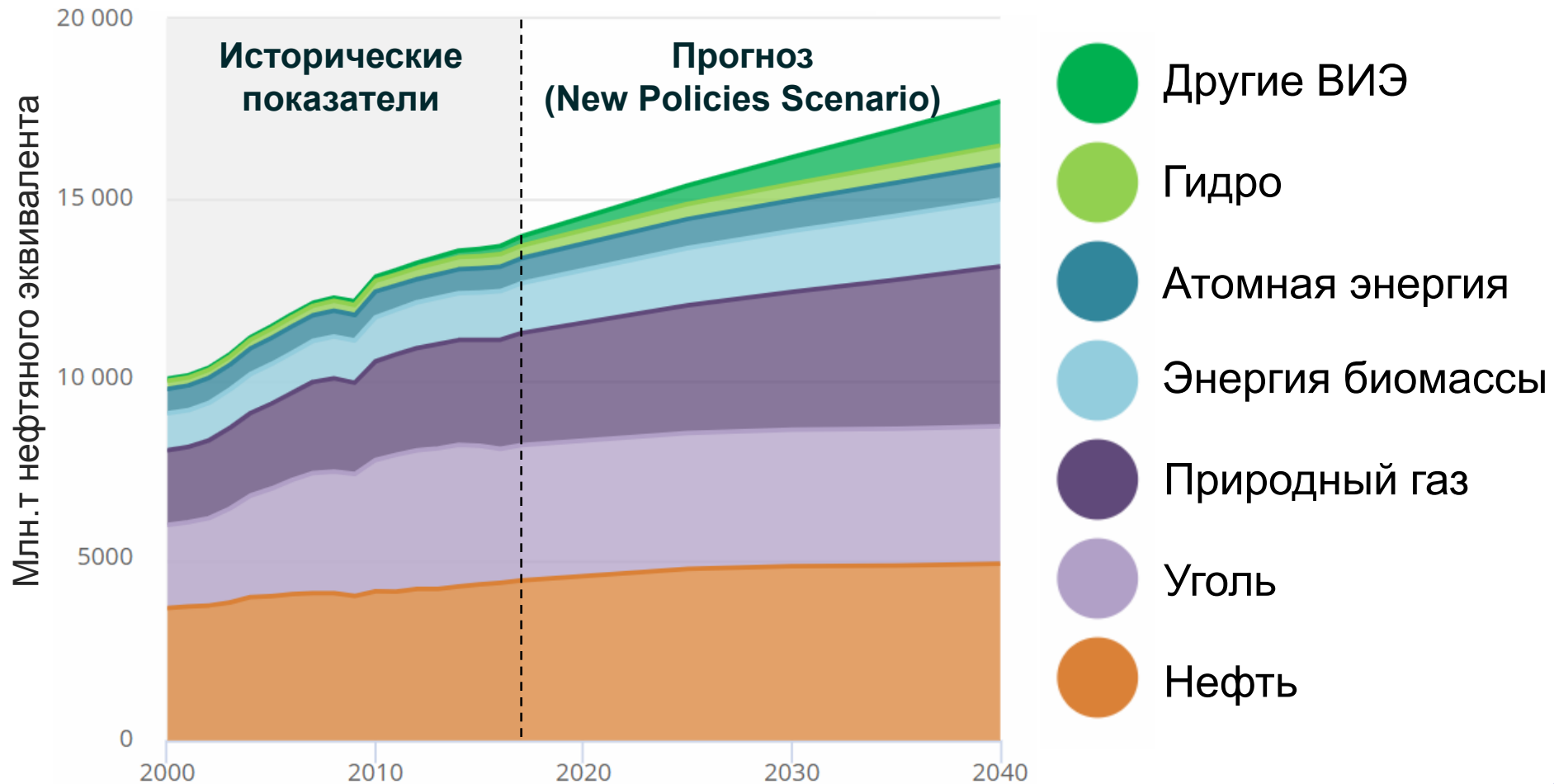


Путин В.В. (5 июля 2017 г.): «Итак, у нас есть нефть, газ, уголь, металлы, причем самые разные, и черные, и цветные, и золото, и платина, алмазы, чего у нас только нет... Но нам нужен с Вами рывок. Вот что нужно, и нужно это обеспечить. Один из наших коллег в одной из арабских стран, бывший министр нефти, он как-то сказал: «Каменный век закончился не потому, что камни кончились, а потому, что появились новые технологии». Вот они появляются в мире... У нас есть все шансы, все возможности, используя вот те факторы, о которых я уже сказал, а их нужно максимально использовать... Для того, чтобы обеспечить вот этот рывок и прорыв в будущее».

Энергетика = физика + экономика + экология

Из интервью В.Е. Фортова («Известия Науки», 2006)

Потребление первичных энергетических ресурсов
(Международное энергетическое агентство, 2019)



План доклада

- 1. Переработка органических отходов в биотопливо (биоуголь) методом гидротермальной карбонизации**
Стажер-иссл. Рындин К.Г., вед.инж. Волощук Н.И.
- 2. Микроводоросли – средство захвата углекислого газа и возобновляемый источник биотоплива**
Н.с. Григоренко А.В., инж. Колокольников В.Н.
- 3. Энергоустановки с алюминиевым топливом**
Н.с. Буряковская О.А., стажер-иссл. Комиссаров В.В., вед.инж. Леонов А.А.
- 4. Функциональные материалы на основе оксидов и гидроксидов алюминия**
М.н.с. Амбарян Г.Н., тех. Валиуллин И.Г.
- 5. Хранение и транспортировка природного газа в газогидратном состоянии**
Н.с. Дудолодов А.О., м.н.с. Гайкович М.В.



1. Переработка органических отходов в биотопливо (биоуголь) методом гидротермальной карбонизации

Проблема отходов

«Человечество не погибнет в атомном кошмаре – оно задохнется в собственных отходах» Нильс Бор (1885 – 1962)

По данным Международной ассоциации твердых отходов общемировой объем образуемых ежегодно отходов составляет более 200 млрд. тонн, из которых твердые бытовые отходы (ТБО) – около 2 млрд. тонн

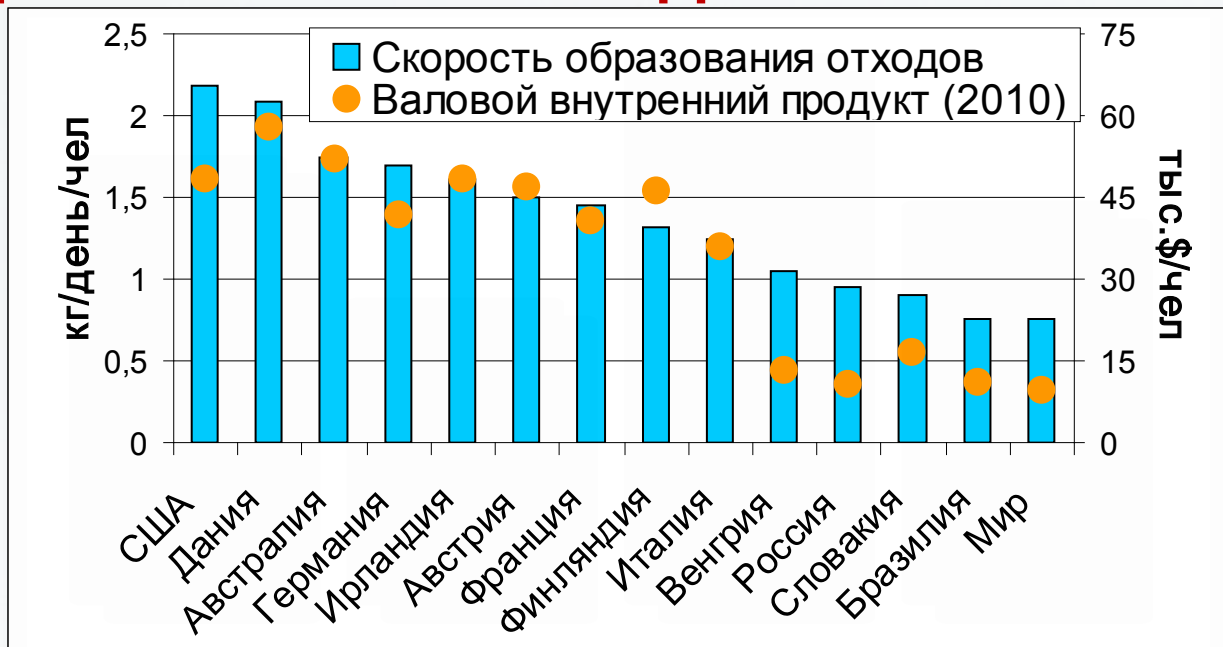
По данным Росприроднадзора в России ежегодно образуется около 3,5 млрд. тонн различного рода отходов, из которых около 70 млн. тонн ТБО

По данным Правительства Москвы в Москве ежегодно образуется около 20 млн. тонн различного рода отходов, из которых около 5 млн. тонн ТБО

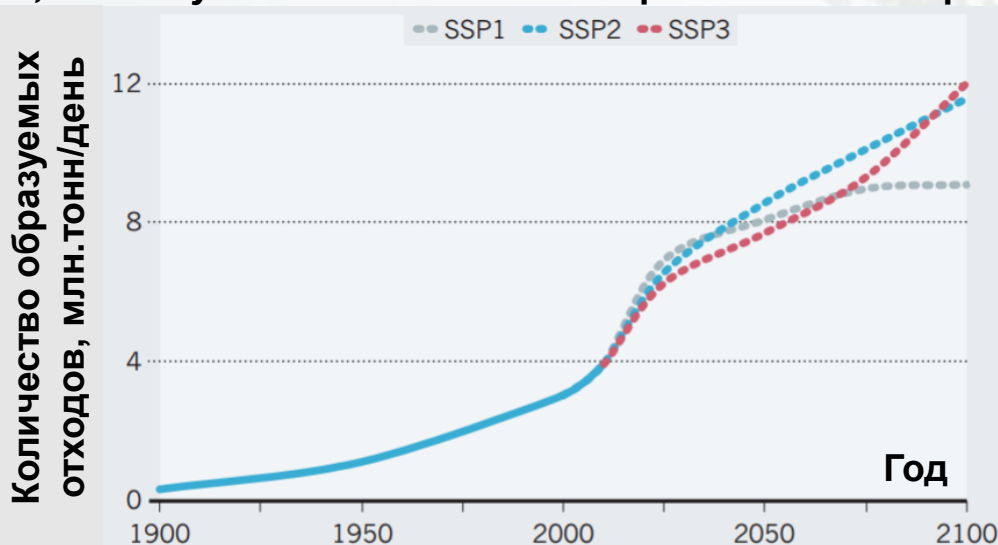
Твердые бытовые отходы

Основными драйверами роста объемов образования ТБО являются:

- увеличение численности населения;
- урбанизация населения;
- рост экономики.



Прогноз объема образования твердых отходов в зависимости от прогнозной общемировой численности населения и степени урбанизации (Hoornweg D, Perinaz B-T, Kennedy C. Environment: Waste production must peak this century. Nature 2013. p. 615-7):



Прогноз	Население в 2100 г., млрд.чел	Степень урбанизации в 2100 г., %
SSP1	7	90
SSP2	9,5	80
SSP3	13,5	70

Сравнение энергетических потенциалов ТБО и угля

		2012	2035	Увеличение, %
ТБО	Образование отходов, млрд.тонн	2	4	100
	Энергетический потенциал*, млрд.ГДж	20	40	
Уголь	Потребление угля, млрд.т.у.т.	5,4	6,3	16
	Энергетический потенциал, млрд.ГДж	158	184	

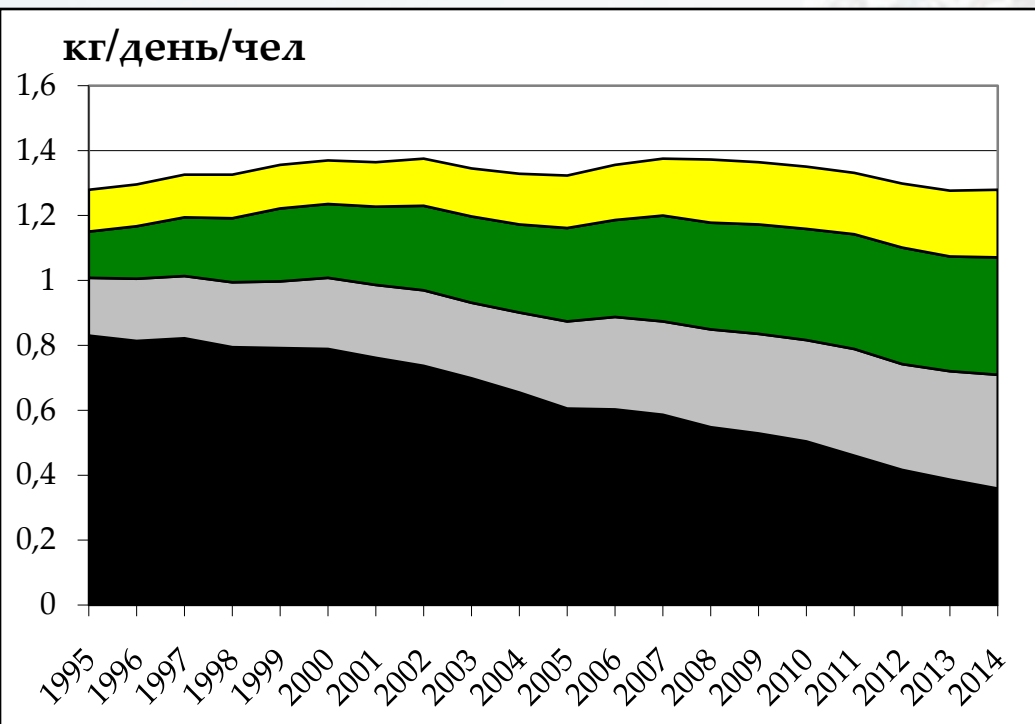
*Теплота сгорания ТБО принята равной 10 МДж/кг

В 2035 году энергетический потенциал ТБО в соответствии с прогнозами составит более 20 % от энергетического потенциала угля

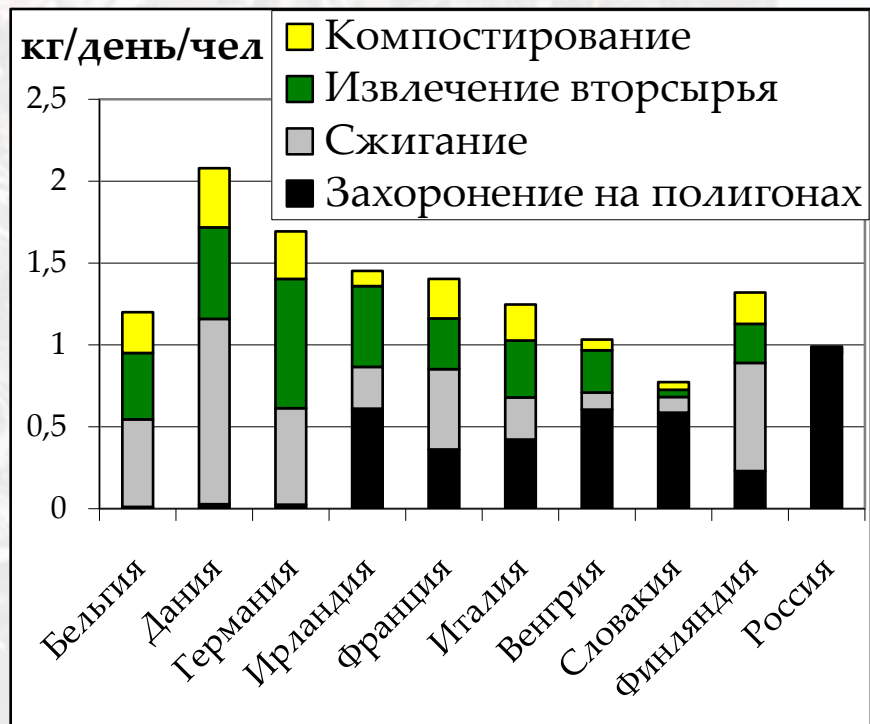
Основные способы утилизации (переработки) ТБО

- захоронение на полигонах;
- компостирование;
- извлечение вторичного сырья;
- сжигание.

Изменение доли различных способов обращения с отходами со временем в странах Евросоюза



Распределение ТБО между способами их утилизации для отдельно взятых стран



Цели и задачи

Целью работ является повышение эффективности использования энергетического потенциала органических отходов путем разработки новых эффективных термохимических способов их утилизации (переработки).

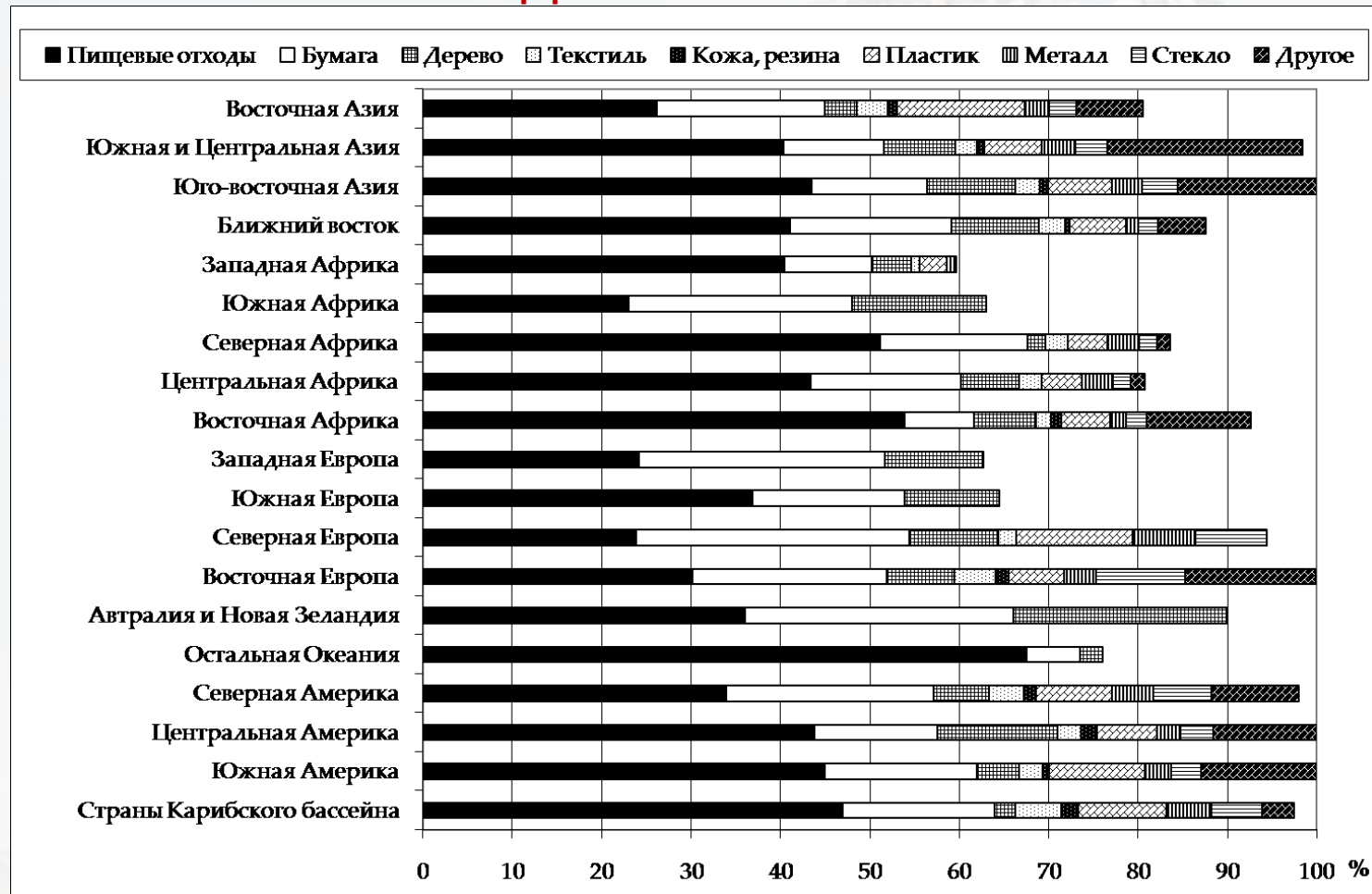
Задачи:

1. Разработка и исследование технологии гидротермальной карбонизации влажных органических отходов, в частности твердых бытовых отходов.
2. Разработка демонстрационного образца установки по гидротермальной карбонизации влажных органических отходов с реактором непрерывного действия.

**Грант РФФИ «мол_а_мос» 15-38-70008,
Грант Президента РФ № МК-6302.2018.8**

Свойства ТБО

Морфологический состав

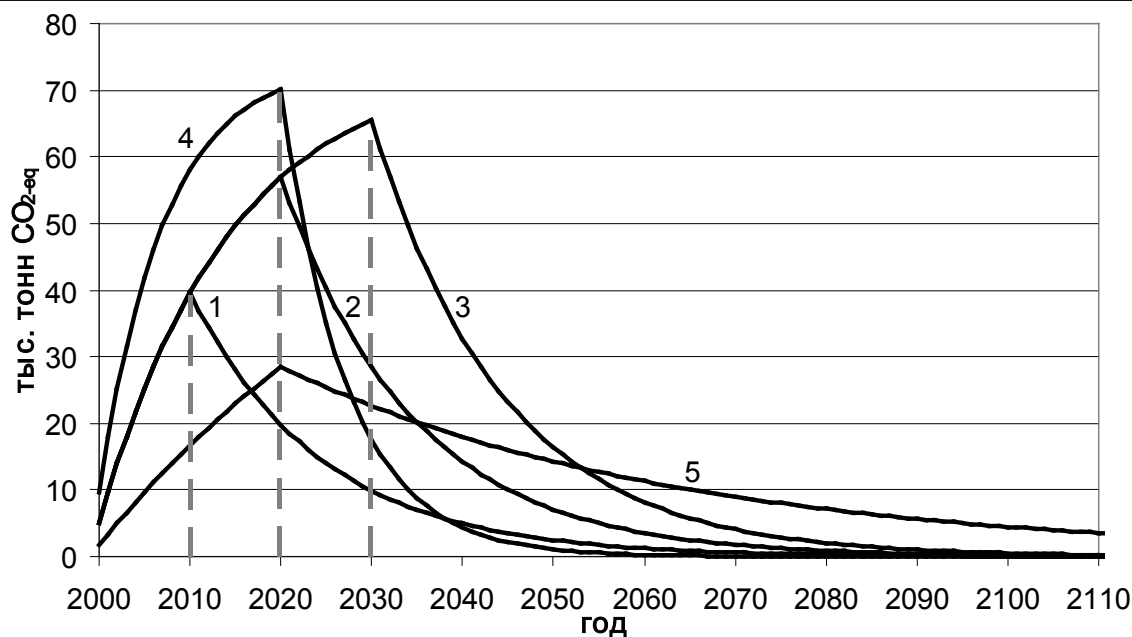


Низшая теплота сгорания (МДж/кг) твердого топлива, полученного из ТБО, используемого на современных мусоросжигательных заводах

15,1	Неаполь (Италия)	12	Херинген (Германия)
14,5	Рюдерсдорф (Германия)	12	Хамельн (Германия)

Выбросы в атмосферу $\text{CO}_{2\text{-eq}}$ при утилизации ТБО

Метод утилизации ТБО	Выбросы на 1 тонну сухих ТБО, кг $\text{CO}_{2\text{-eq}}$	Примечание (условие)
Сжигание	1537	содержание С – 0,42 т на 1 тонну сухих ТБО
Компостирование	770	половина массы углерода превращается в CO_2 , а другая – остается в компосте
Захоронение на полигоне	1365	из 1 тонны сухих ТБО образуется около 92 м^3 метана; парниковый эффект от метана в 21 раз выше, чем от диоксида углерода



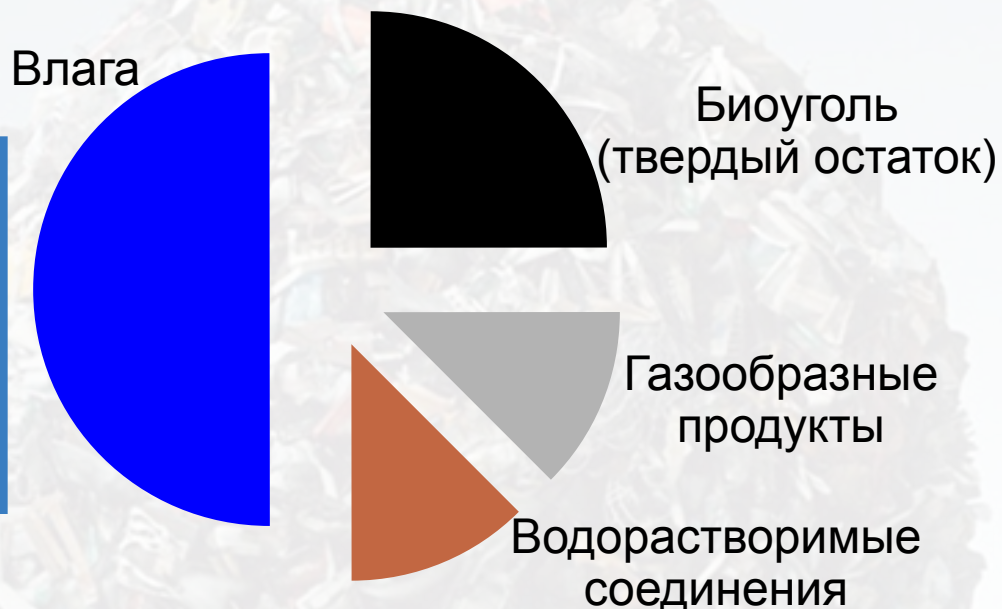
Выбросы метана в единицах $\text{CO}_2\text{-eq}$ с гипотетических полигонов производительностью 100 тыс. тонн в год, введенных в эксплуатацию в 2000 году с разными периодами эксплуатации и временами 50 % разложения отходов (периодом полураспада).

- 1 – период эксплуатации 10 лет, период полураспада – 10 лет,
- 2 – период эксплуатации 20 лет, период полураспада – 10 лет,
- 3 – период эксплуатации 30 лет, период полураспада – 10 лет,
- 4 – период эксплуатации 20 лет, период полураспада – 5 лет,
- 5 – период эксплуатации 20 лет, период полураспада – 30 лет.

Потенциал образования метана принят 50 м^3 на 1 тонну ТБО (в исходном влажном состоянии).

Гидротермальная карбонизация (ГТК) влажных органических отходов

ГТК – термохимическая конверсия биомассы в твердое биотопливо (биоуголь) в результате ее нагрева до 170-260°C в присутствии воды



Преимущества гидротермальной карбонизации:

Гидротермальная карбонизация **осуществляется при относительно невысоких температурах.**

В результате гидротермальной карбонизации влажных органических отходов **масса отходов уменьшается, а насыпная плотность увеличивается в несколько раз, что в разы уменьшает расходы на транспортировку отходов.**

Одним из основных преимуществ технологии гидротермальной карбонизации является возможность достижения **высокой энергоэффективности** за счет рекуперации тепла.

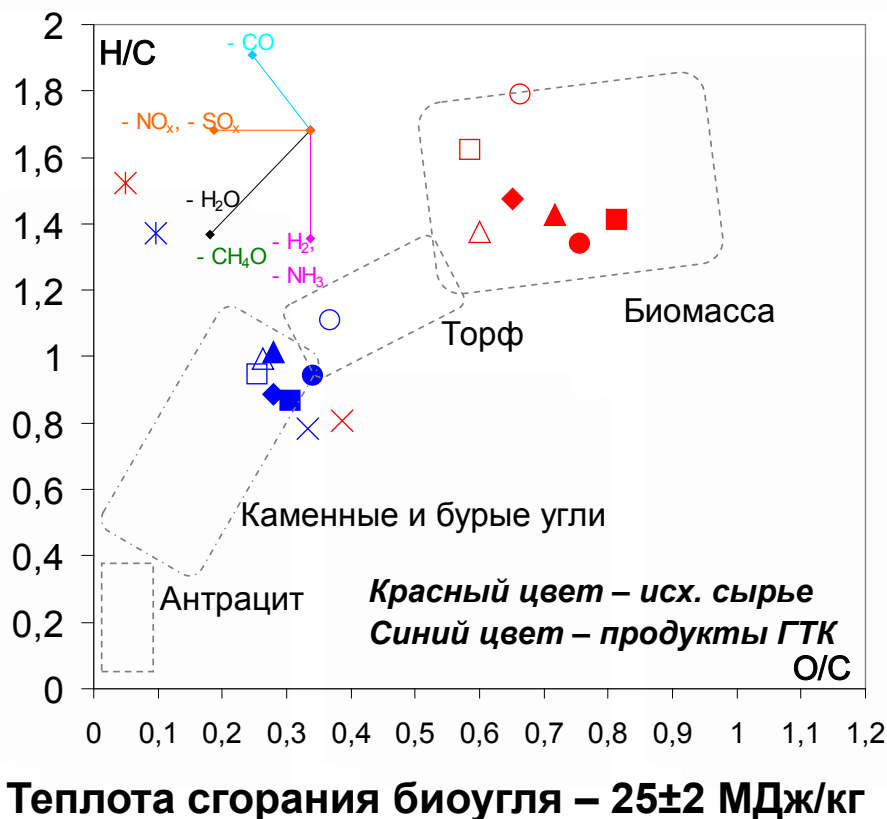
Гидротермальная карбонизация компонентов ТБО

Цель: изучение и сравнение химического состава и энергетического потенциала исходных компонентов ТБО (пищевые отходы, бумага, дерево, пластик и текстиль) и продуктов гидротермальной обработки

Лабораторная установка



Диаграмма Ван Кревелена



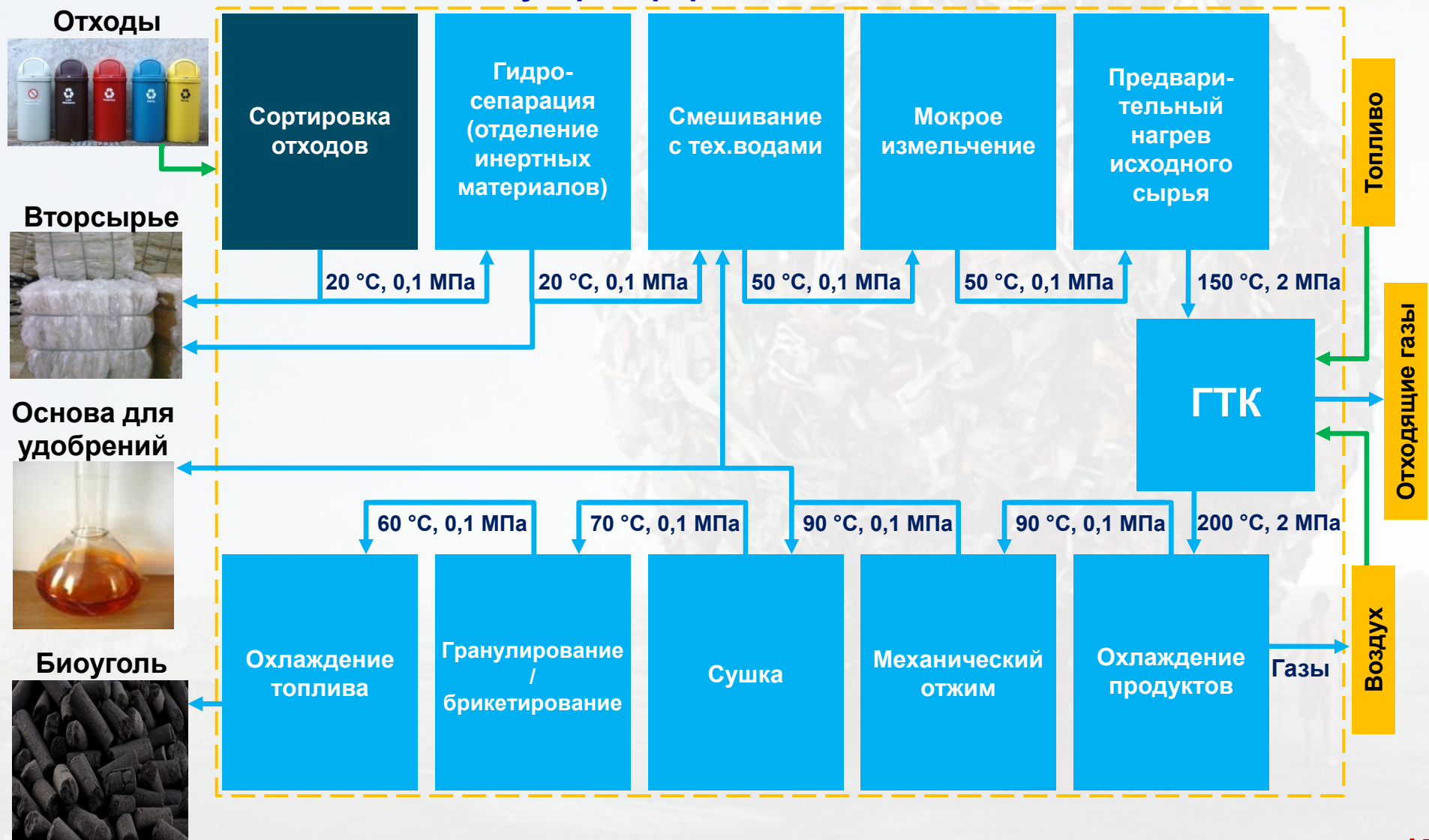
- Яблоко
- Мясо
- Офсетная бумага
- ▲ Газетная бумага
- ◆ Березовые опилки
- △ Дубовые опилки
- Хлопковая ткань
- ✱ Полипропилен
- ✕ Полиэтилентерефталат
- Яблоко-260
- Мясо-260
- Офсетная бумага-260
- ▲ Газетная бумага-260
- ◆ Березовые опилки-260
- △ Дубовые опилки-260
- Хлопковая ткань-260
- ✱ Полипропилен-260
- ✕ Полиэтилентерефталат-260

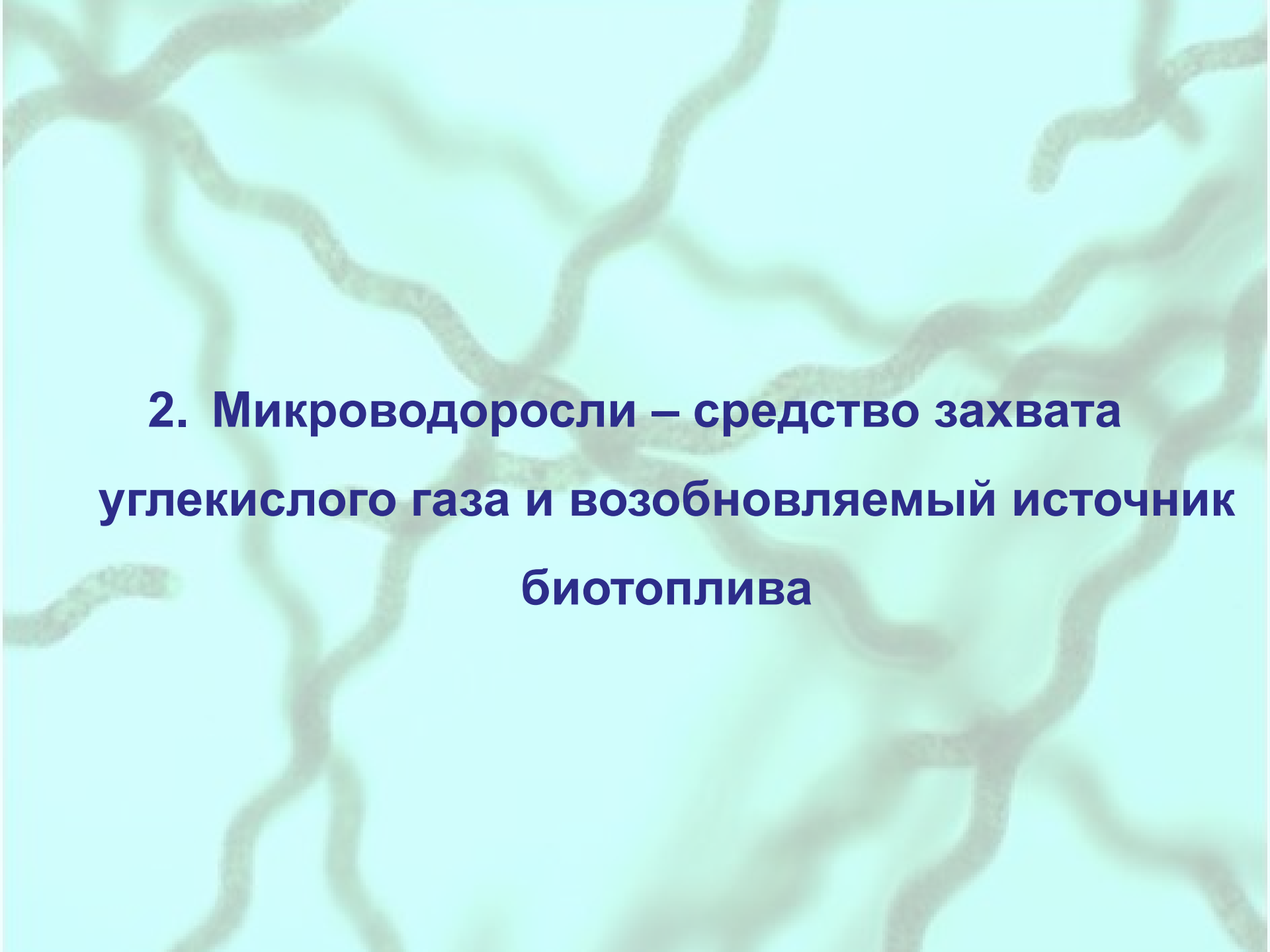
Методика



Использование гидротермальной карбонизации при переработке ТБО

Мусороперерабатывающий комплекс



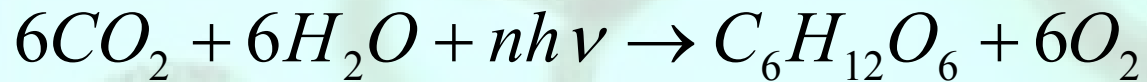
The background of the slide is a microscopic image of green microalgae, likely Chlorella, showing numerous thin, wavy, interconnected filaments. The filaments are composed of small, spherical cells and are set against a light green, slightly blurred background.

**2. Микроводоросли – средство захвата
углекислого газа и возобновляемый источник
биотоплива**

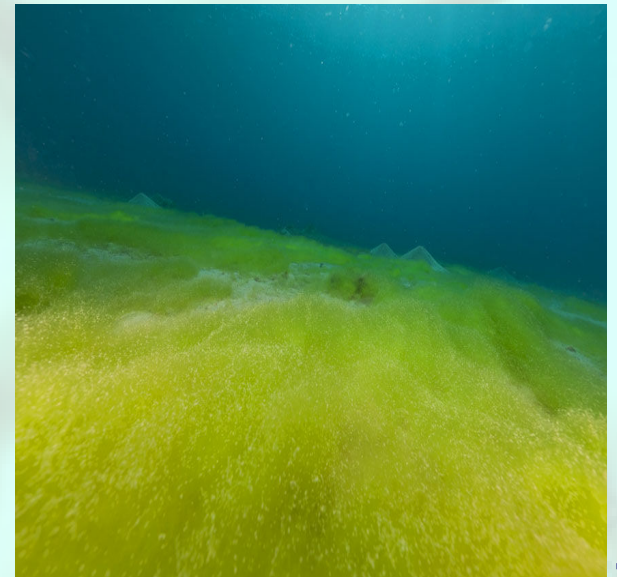
Фотосинтезирующие организмы – основа устойчивого развития окружающей среды

Фотосинтезирующие микроорганизмы появились в океане более 3 миллиардов лет назад.

Фотосинтез - процесс, используемый фотосинтезирующими организмами для их роста. Обуславливает круговорот углерода и кислорода в природе.



По оценкам, до 80% общего количества кислорода на нашей планете производится в океанах и морях фитопланктоном (водорослями и цианобактериями), остальное производится наземными растениями.



Микроводоросли

Удельная поверхность микроводорослей ~ 10 м²/г

Удельная листовая поверхность лиственных растений ~ 0,01 м²/г

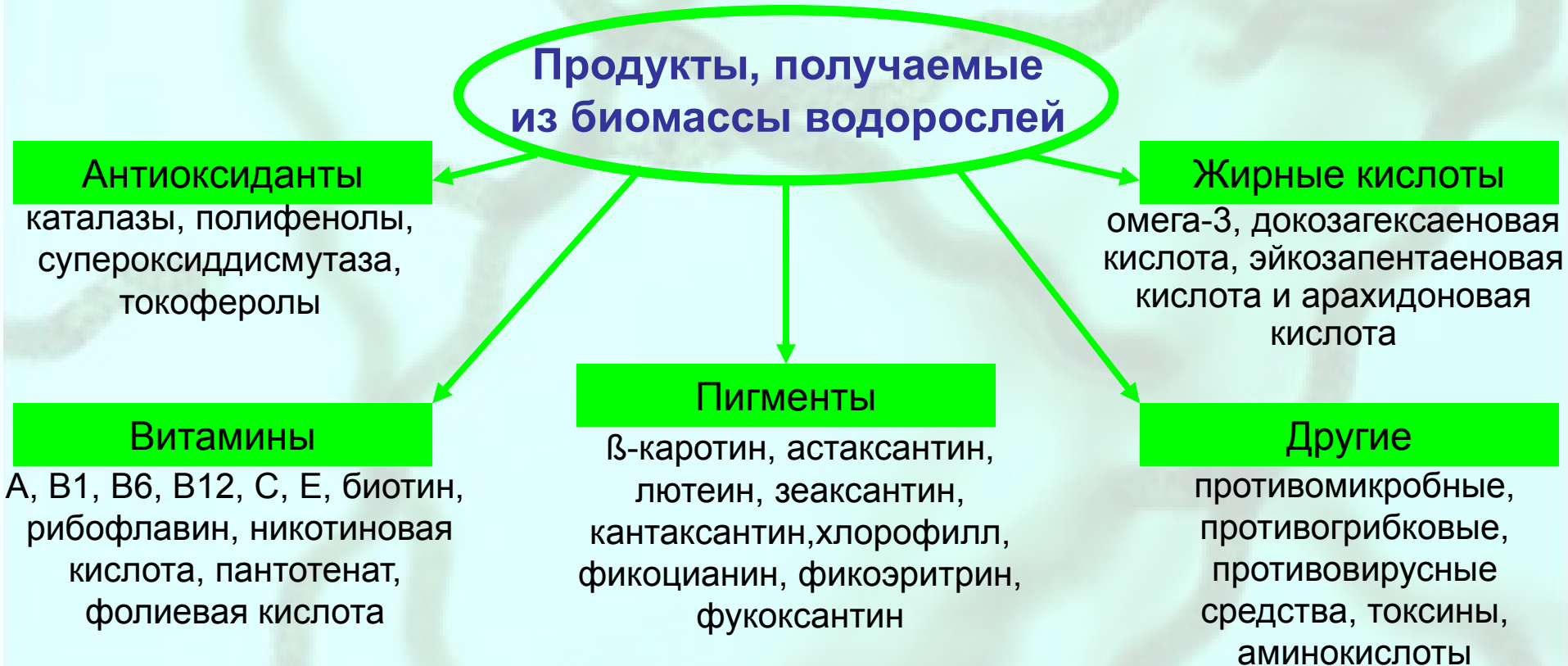
Продуктивность по маслу для различных растений

(Biofuels: Production and Future Perspectives by Ram Sarup Singh, Ashok Pandey, Edgard Gnansounou, 2016)

Растение	Содержание масла, масс. %	Выход масла, л/га/год	Необходимая площадь (м ²) на 1 кг биодизеля в год
Кукуруза (<i>Zea mays L.</i>)	44	172	66
Конопля (<i>Cannabis sativa L.</i>)	33	363	31
Соя (<i>Glycine max L.</i>)	18	636	18
Ятрофа (<i>Jatropha curcas L.</i>)	28	741	15
Рыжик (<i>Camelina sativa L.</i>)	42	915	12
Рапс (<i>Brassica napus L.</i>)	41	974	12
Подсолнух (<i>Helianthus annuus L.</i>)	40	1070	11
Клещевина (<i>Ricinus communis</i>)	48	1307	9
Пальма (<i>Elaeis guineensis</i>)	36	5366	2
Микроводоросли	30	58700	0,2
Микроводоросли	50	97800	0,1
Микроводоросли	70	136900	0,1

Промышленное производство микроводорослей

Мировое промышленное производство биомассы микроводорослей сегодня не превышает 20000 тонн в год. Рыночная стоимость биомассы микроводорослей, предназначенной для потребления человеком, составляет 100-200 \$/кг, для корма животных и рыб – 5-20 \$/кг, для производства химических веществ – 1-5 \$/кг и для производства биотоплива – 0,4 \$/кг.

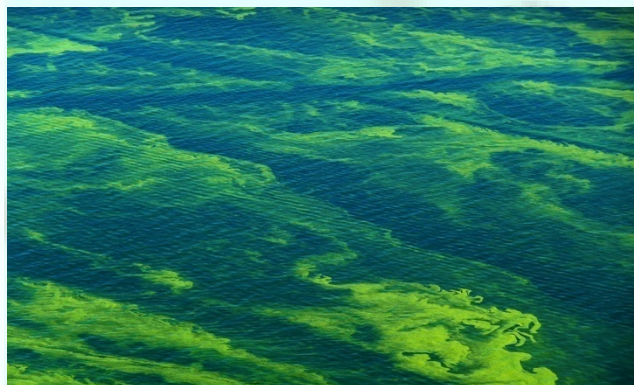


«Экологические приложения» микроводорослей

В условиях роста антропогенного воздействия на окружающую среду микроводоросли могут стать эффективным средством в борьбе с выбросами CO_2 и отходами

Микроводоросли могут быть использованы

для производства O_2 и захвата атмосферного CO_2



для утилизации промвыбросов CO_2

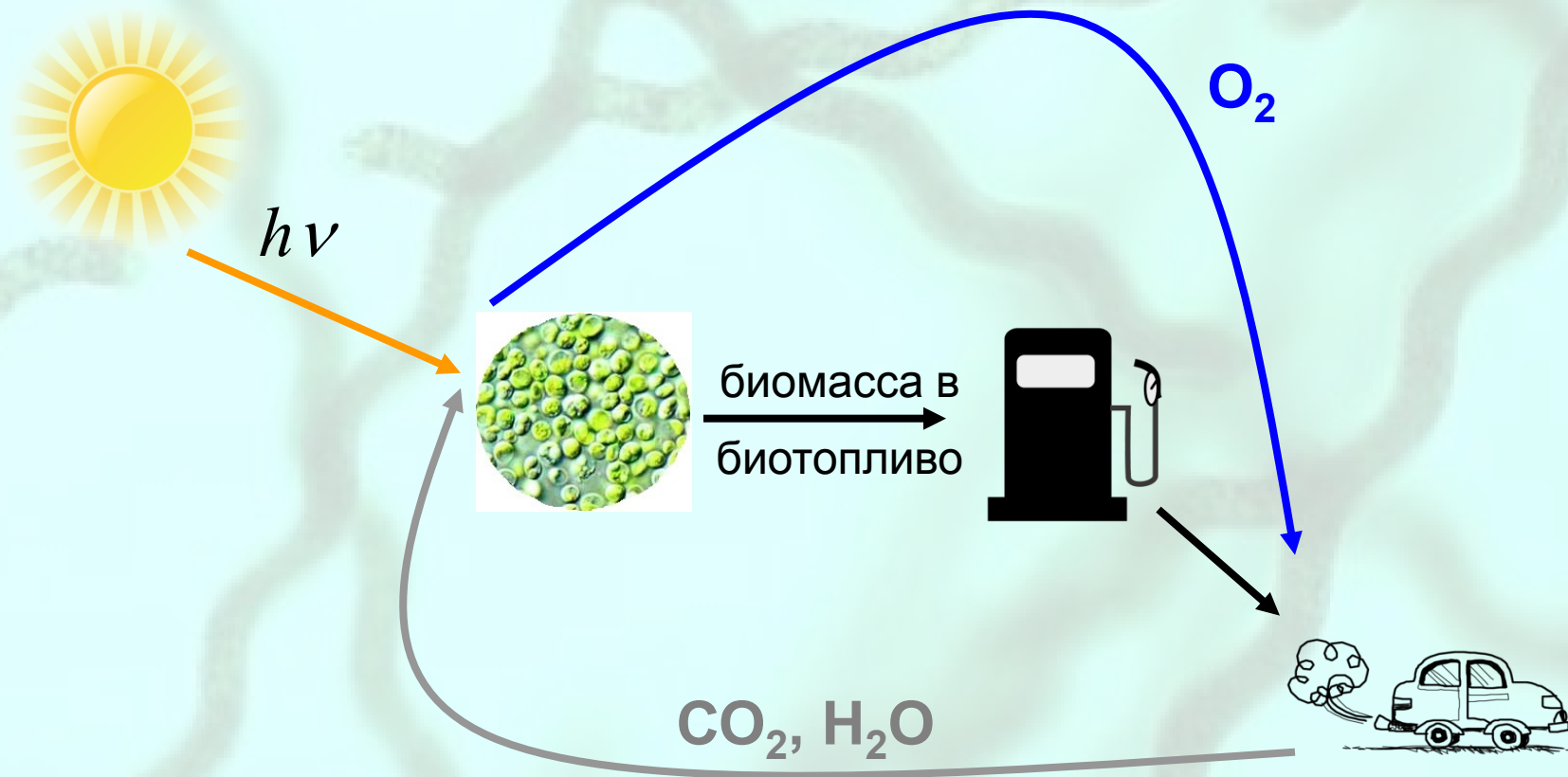


для переработки сточных вод



Перспективы роста промышленного производства микроводорослей

С увеличением промышленного производства микроводорослей в «экологических приложениях» актуальной станет проблема утилизации биомассы микроводорослей. Одним из перспективных способов утилизации биомассы водорослей является ее переработка в биотопливо. Биотопливо может быть интегрировано в существующую энергетическую инфраструктуру, например, для производства моторного топлива.



Основные методы переработки биомассы микроводорослей в биотопливо



Цели и задачи

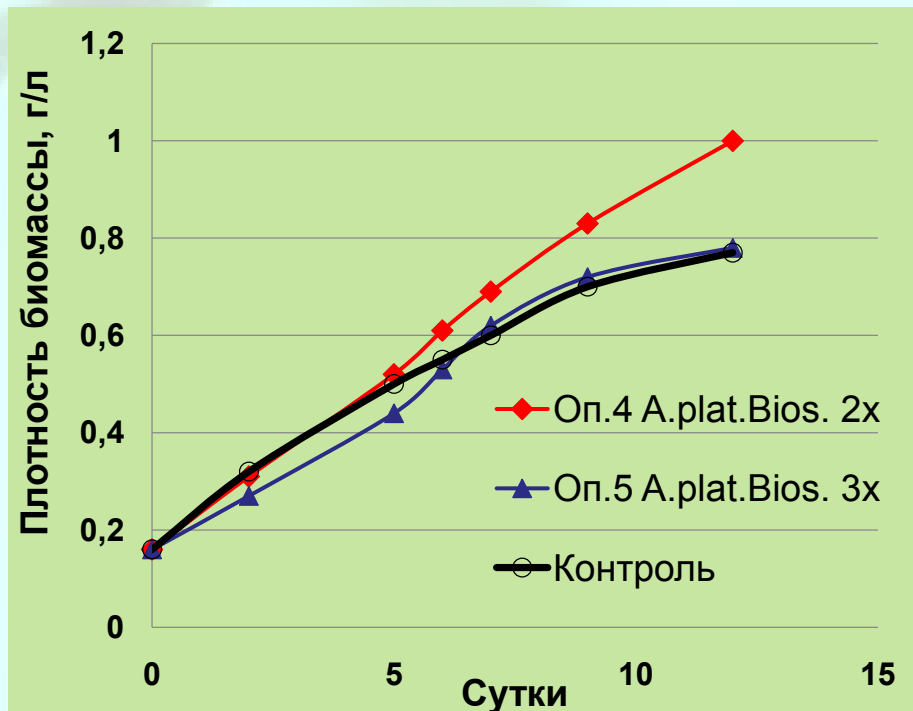
Целью работ является разработка научно-технических основ применения микроводорослей для очистки сточных вод и захвата CO_2 , а также производства биотоплива из биомассы микроводорослей методом гидротермального сжижения для обеспечения устойчивого и эффективного использования возобновляемых ресурсов

Задачи:

- 1. Выбор штаммов и оптимизация условий культивирования микроводорослей.**
- 2. Разработка технологии гидротермального сжижения микроводорослей с получением бioneфти.**

**Грант РФФИ № 17-19-01617,
Грант РФФИ «Инд_а» № 18-58-45009**

Очистка сточных вод с помощью микроводорослей

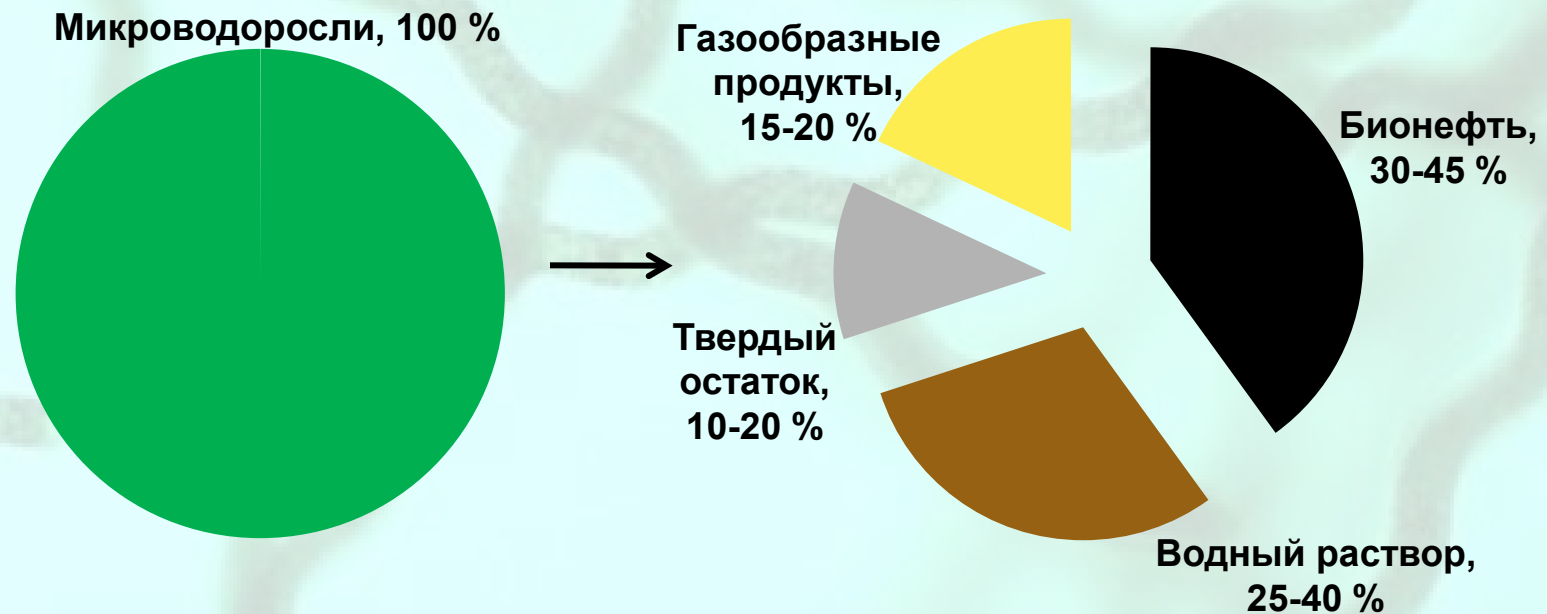


Показатель качества, единицы измерения	Результат измерения	
	Исходная сточная вода	Вода после обработки <i>A.Platensis rsemsu Bios-3x</i>
ХПК , мгO ₂ /дм ³	140	120
БПК ₅ , мгO ₂ /дм ³	85	53
Фосфаты, мг/дм ³	15	4
Нитраты, мг/дм ³	2,4	<0,1
Аммоний, мг/дм ³	110	1,5

Гидротермальное сжижение микроводорослей

Гидротермальное сжижение (ГТС) – термохимический метод конверсии влажной биомассы в бioneфть при давлении 5-25 МПа и температуре 200-400 °С.

Распределение массы водорослей (в сухом состоянии) между продуктами ГТС (масс.%):



Основные преимущества гидротермального сжижения:

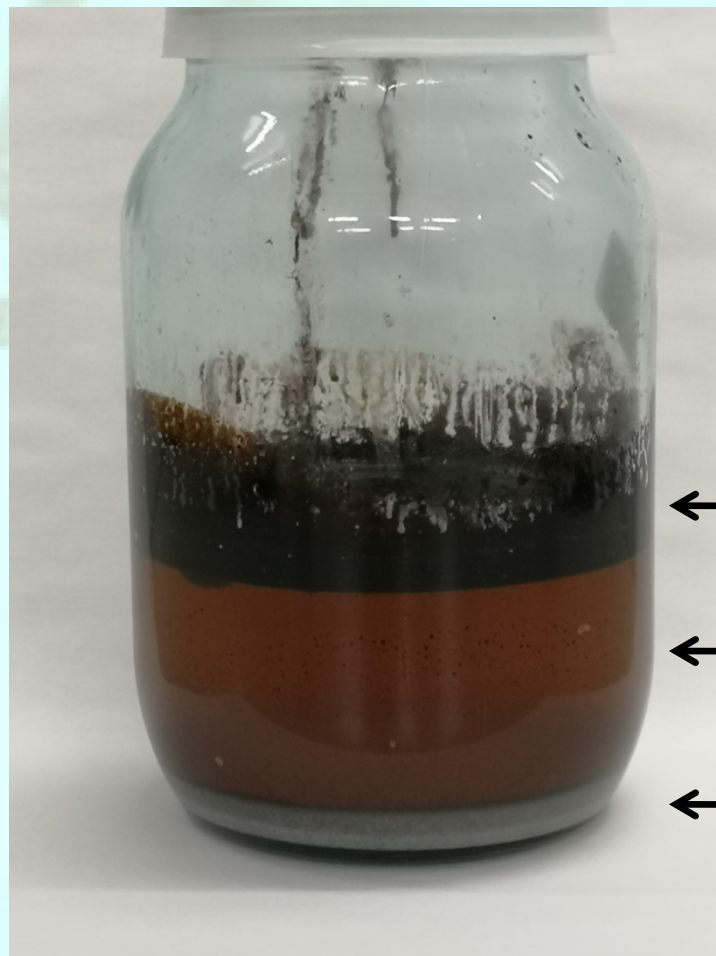
- происходит переработка всей биомассы водорослей (липидов, белков и углеводов);
- нет необходимости в стадии предварительной сушки;
- высокая энергоэффективность.

Отделение продукта от воды

Исходная суспензия
микроводорослей
(на выходе из
фотобиореактора)



Конденсированные
продукты
гидротермального
сжижения



← Бионефть

← Водный
раствор

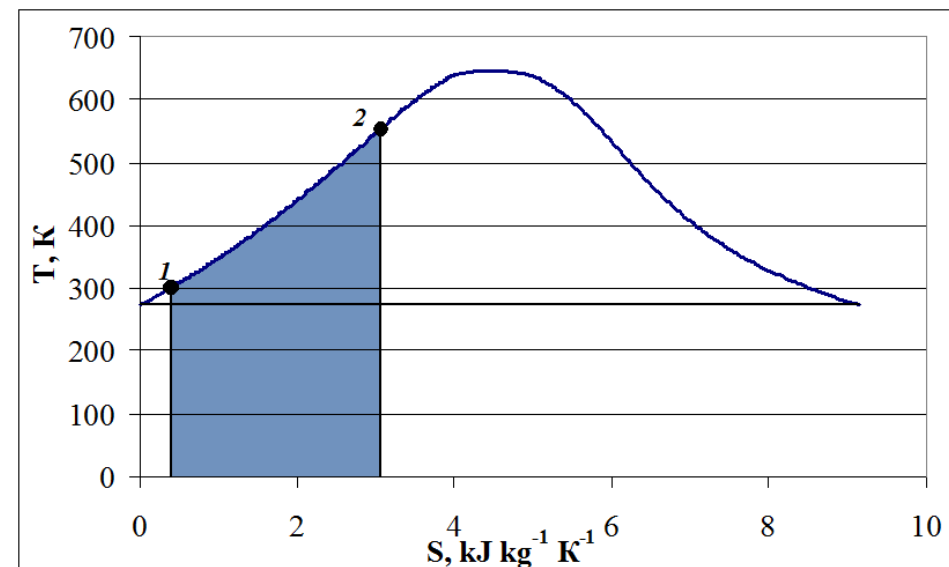
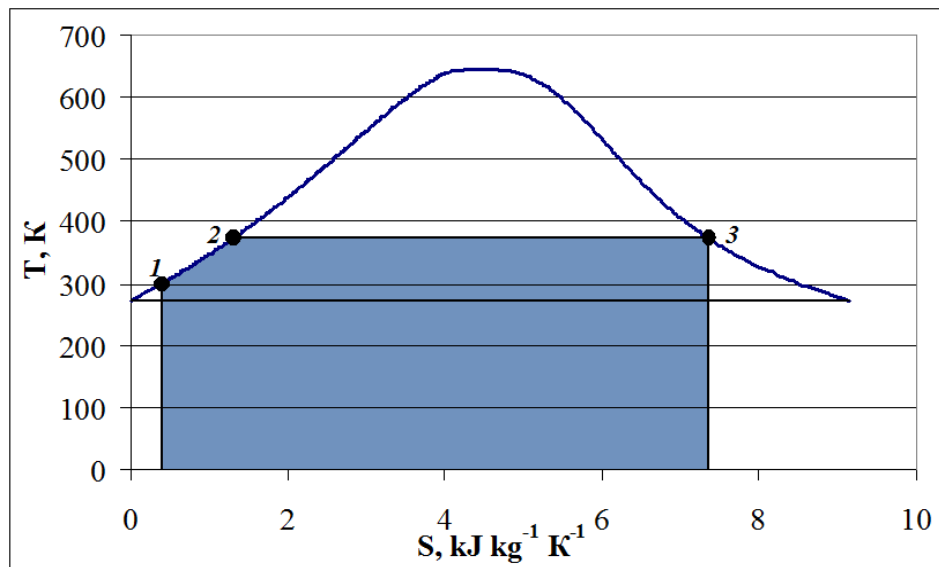
← Твердый
остаток

Сравнение затрат энергии в процессах атмосферной сушки и гидротермальной обработки влажной биомассы

T-S диаграммы для процесса сушки при атмосферном давлении и процесса гидротермальной обработки (при 280 °C):

Затраты энергии в процессе сушки при атмосферном давлении

Затраты энергии в процессе гидротермальной обработки (280 °C)



$$h_3 - h_1 = 2676 - 105 = 2571 \text{ (кДж/кг)}$$

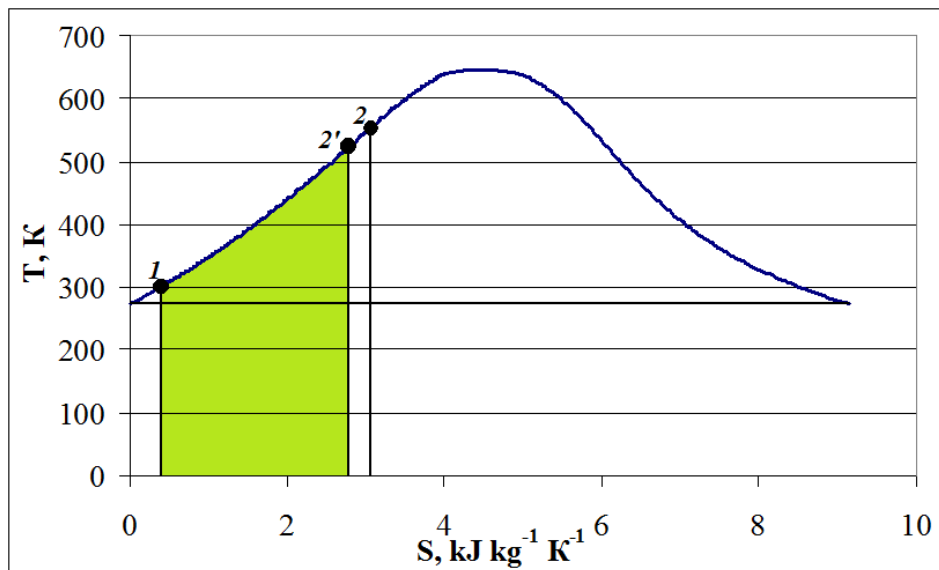
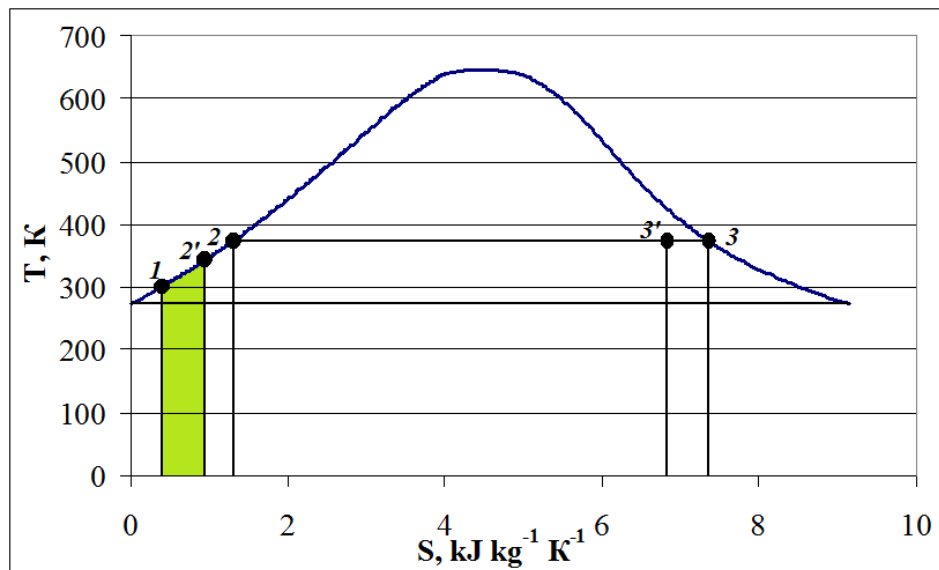
$$h_2 - h_1 = 1237 - 105 = 1132 \text{ (кДж/кг)}$$

Сравнение затрат энергии в процессах атмосферной сушки и гидротермальной обработки влажной биомассы

T-S диаграммы для процесса сушки при атмосферном давлении и процесса гидротермальной обработки (при 280 °С):

Потенциал для рекуперации тепла в процессе сушки при атмосферном давлении

Потенциал для рекуперации тепла в процессе гидротермальной обработки (280 °С)



$$h_{2'} - h_1 = 293 - 105 = 188 \text{ (кДж/кг)}$$

$$h_{2'} - h_1 = 1086 - 105 = 981 \text{ (кДж/кг)}$$

**Рекуперация тепла
составляет менее 8 %**

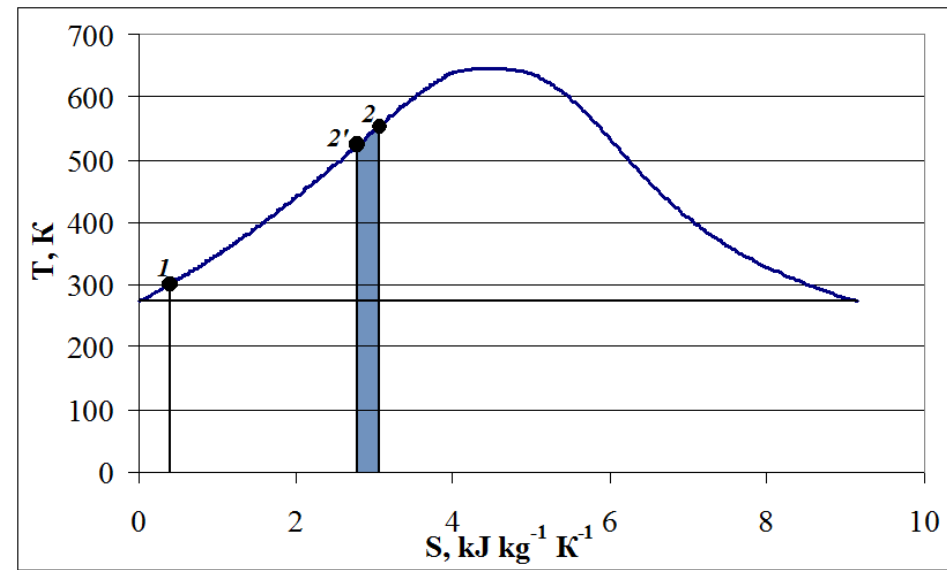
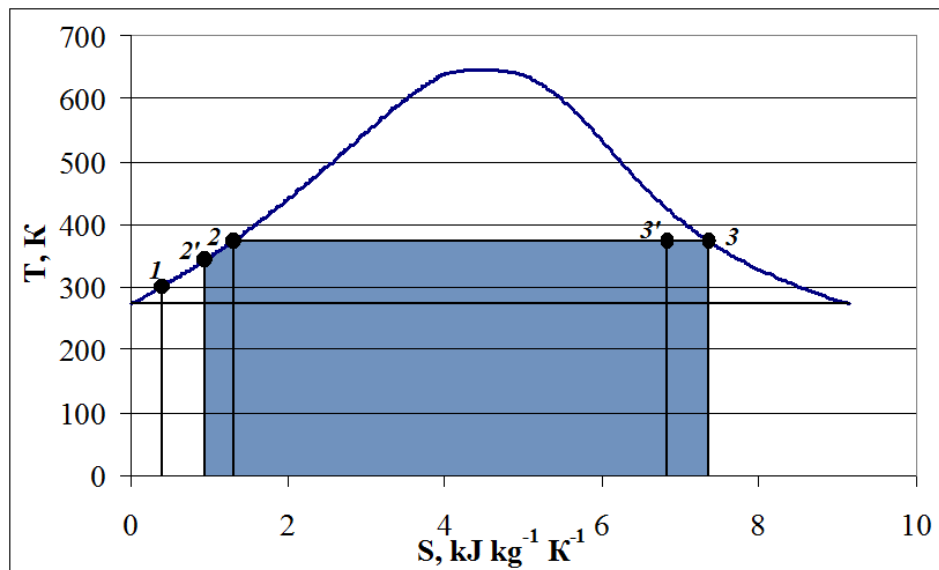
**Рекуперация тепла
составляет около 87 %**

Сравнение затрат энергии в процессах атмосферной сушки и гидротермальной обработки влажной биомассы

T-S диаграммы для процесса сушки при атмосферном давлении и процесса гидротермальной обработки (при 280 °C):

Затраты энергии в процессе сушки при атмосферном давлении с рекуперацией тепла

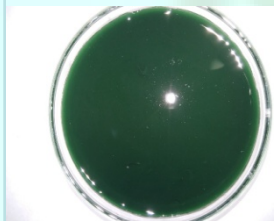
Затраты энергии в процессе гидротермальной обработки (280 °C) с рекуперацией тепла



Затраты энергии в процессах с рекуперацией тепла показаны закрашенными областями. Это минимальные количества тепловой энергии, которые необходимо затратить в соответствующих процессах с рекуперацией тепла.

Получение бионефти из биомассы микроводорослей

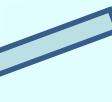
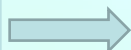
Биомасса



Суспензия



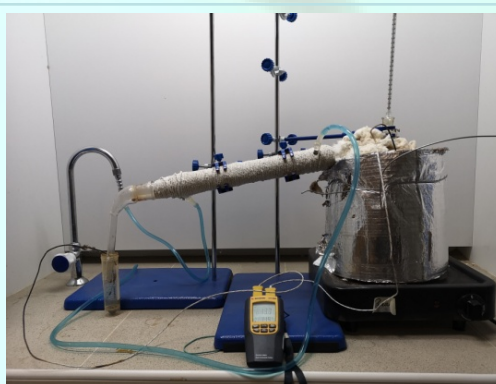
Сухая



Лабораторная установка



Реактор гидротермального сжижения биомассы и система управления



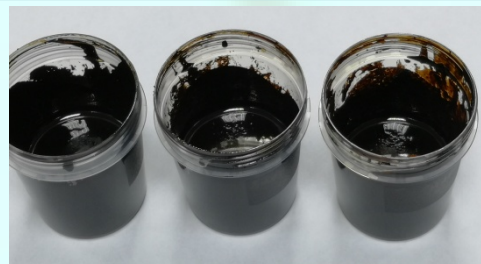
Лабораторный стенд по возгонке бионефти

Исследования направлены на:

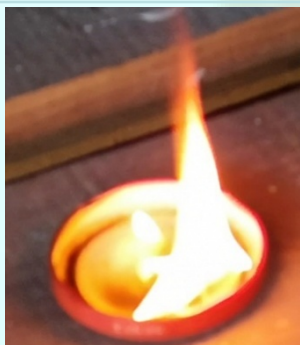
- увеличение выхода бионефти;
- улучшение качества бионефти (повышение содержания углерода, понижение содержания кислорода, азота и серы, увеличение содержания бензиновой фракции, понижение вязкости и плотности и др.);

Результаты:

- получены образцы бионефти с выходом более 40 %;
- содержание бензиновой фракции в бионефти составляет около 30 %;
- теплота сгорания бионефти и ее бензиновой фракции составляют около 36 и 39 МДж/кг соответственно.



Образцы бионефти, полученные при различных температурах обработки

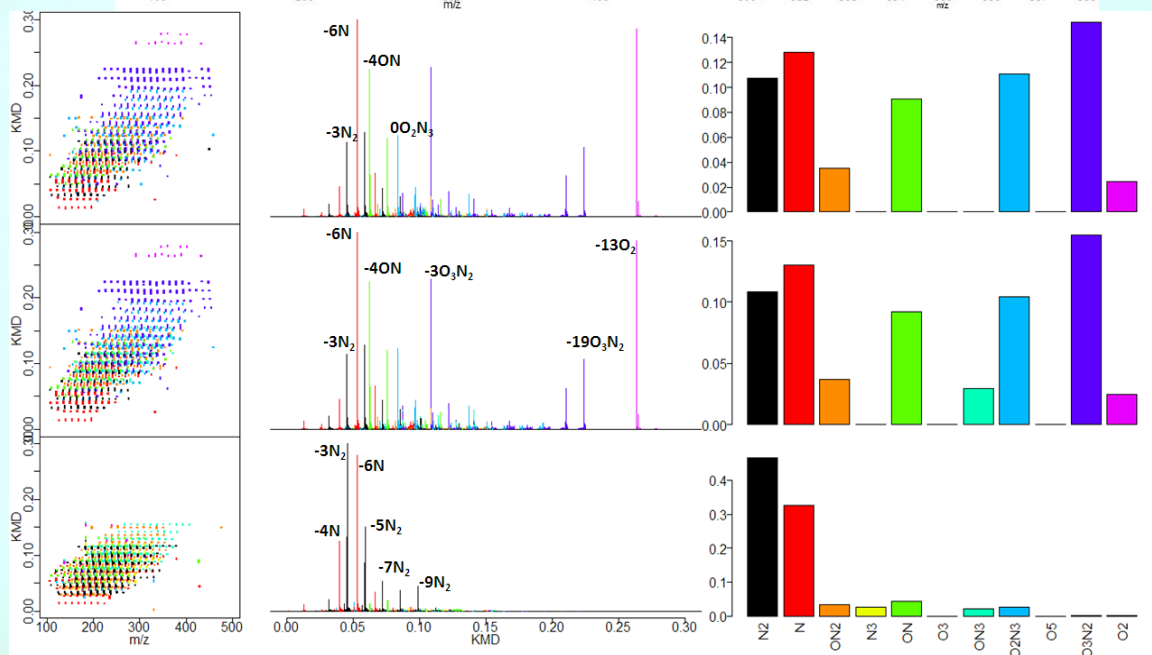
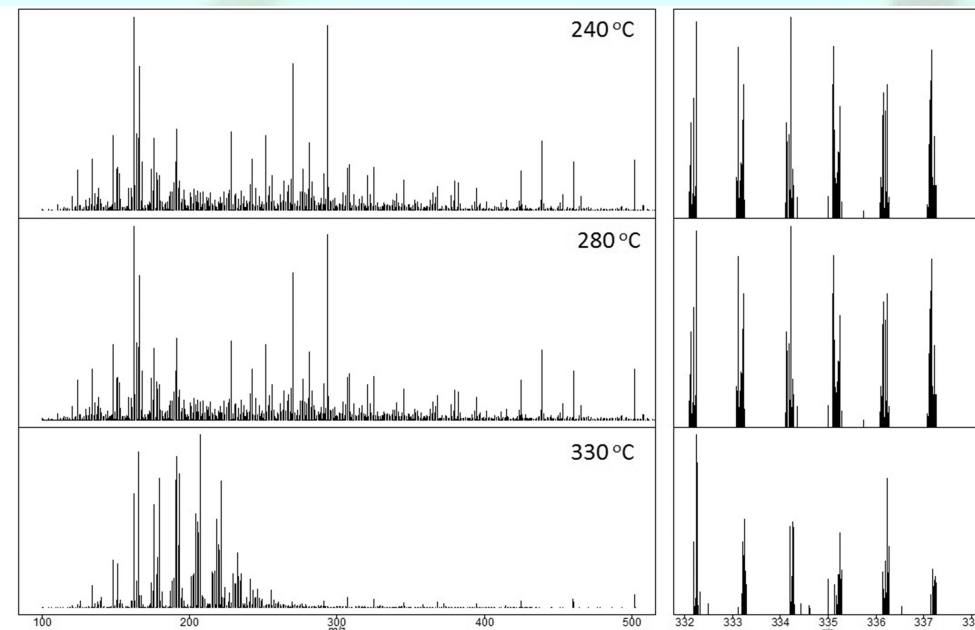


Получение горючей бензиновой фракции

Влияние температуры на выход и свойства бионефти

Цель: исследование процесса гидротермального сжижения *A. platensis* в зависимости от температуры (в диапазоне 240-330 °C)

Параметр	Температура, °C		
	240	280	330
Выход бионефти, %	12.4	26.5	37.2
C, %	65.5	69.1	73.7
H, %	6.1	6.0	6.0
O, %	22.3	18.0	11.1
N, %	3.5	4.1	2.8
S, %	2.6	2.8	3.0



M.S. Vlaskin, Yu.I. Kostyukevich, G.N. Vladimirov, N.I. Chernova, S.V. Kiseleva, A.V. Grigorenko, E.N. Nikolaev, O.S. Popel, A.Z. Zhuk. Chemical composition of bio-oil obtained via hydrothermal liquefaction of *Arthrospira platensis* biomass. High Temperature 2018 (Q2)

Бионефть из различных штаммов микроводорослей



Chlamydomonas globosa

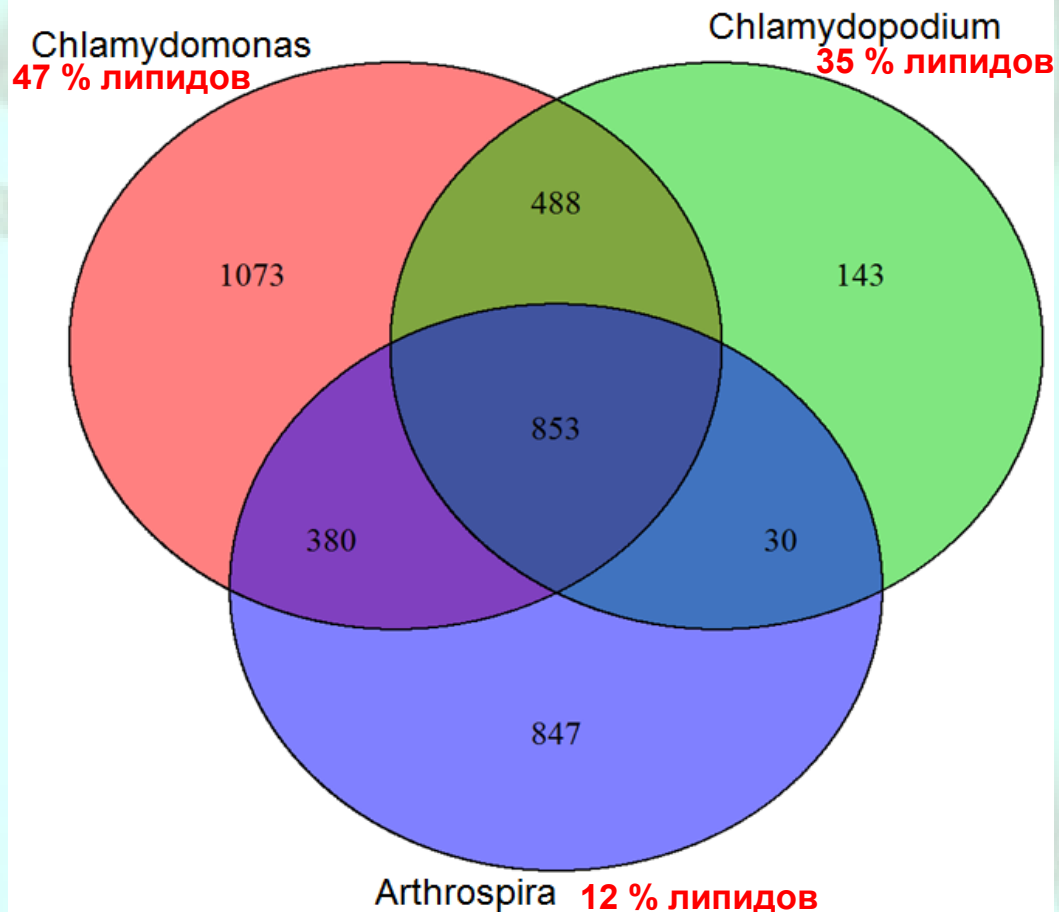


Chlamydomodium starrii



A. platensis

Из коллекции штаммов НИЛ ВИЭ МГУ имени М.В. Ломоносова были выбраны 2 штамма быстрорастущих зеленых водорослей и штамм цианобактерии.



Биохимический состав, масс.%			
Штамм	Белки	Липиды	Углеводы
<i>Arthrospira platensis</i> strain rsemsu 1/02-P	60,7	12,1	7,1
<i>Chlamydomodium starrii</i> strain rsemsu Chcc-14/11	29,1	34,9	31,4
<i>Chlamydomonas globosa</i> strain rsemsu Chlam-15/11	30,1	47,0	17,9

Гидротермальное сжижение микроводорослей после их различной предварительной обработки

Цель: исследование процесса гидротермального сжижения микроводорослей с их различной предварительной обработкой: свежие (сразу после культиватора), высушенные и после замораживания

Обработка	Первый урожай		Второй урожай		Третий урожай		Средние значения	
	Выход БН, %	Выход ВРОС, %	Выход БН, %	Выход ВРОС, %	Выход БН, %	Выход ВРОС, %	Выход БН, %	Выход ВРОС, %
Сухие	40.68	23.48	38.71	32.69	40.53	30.84	39.97	29.00
Свежие	43.48	15.19	44.55	26.83	44.17	16.00	44.07	19.34
Замороженные	42.88	18.80	36.98	23.50	39.09	21.99	39.65	21.43

БН – бионефть, ВРОС – водорастворимые органические соединения

Термическое сжижение в различных растворителях

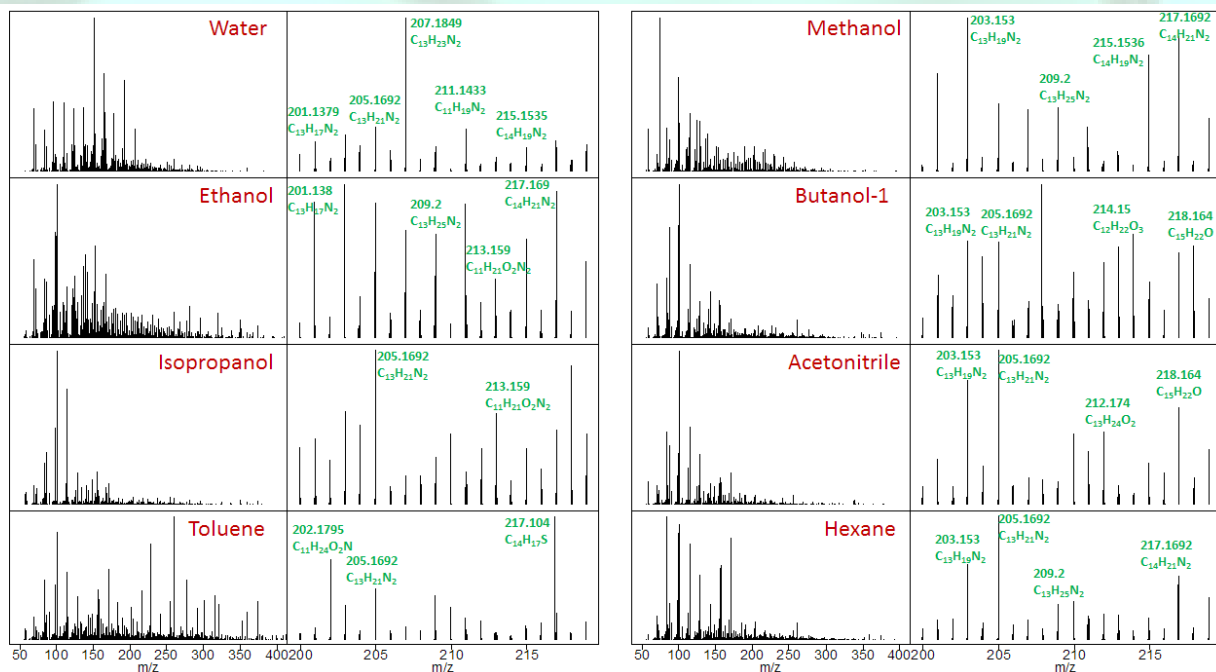
Цель: исследование химического состава бионефти, полученной в результате термической обработки *A. platensis* в различных растворителях

Растворитель	Элементный состав					Выход бионефти, %	Отн. полярность
	N	C	H	S	O		
Вода	9.47	42.4	7.37	1.24	39.52	83	1
Метанол	9.31	55.21	7.97	1.2	26.31	84	0.762
Этанол	9.59	54.52	8.14	1.33	26.42	86	0.654
Бутанол-1	9.59	55.27	7.91	1.24	25.99	65	0.586
Изопропанол	9.35	58.26	8.72	1.37	22.3	50	0.546
Ацетонитрил	11.89	57.22	8.3	1.29	21.3	18	0.46
Толуол	8.8	54.34	7.5	1.2	28.16	37	0.099
Гексан	4.09	68.5	10.47	1.12	15.82	54	0.009

Kostyukevich Y., Vlaskin M., Zherebker A., Grigorenko A., Borisova L., Nikolaev E. Journal of the American Society for Mass Spectrometry 2019 (Q1)

Kostyukevich, Y., Zherebker, A., Vlaskin, M.S., Borisova, L., Nikolaev, E. Analytical Chemistry 2018 (Q1)

Совместно со Сколтехом (Костюкевич Ю.И., Владимирова Г.Н., Николаев Е.Н.)



Сравнение традиционной нефти и бионефти

Параметр	Традиционная нефть	Бионефть
Плотность, г/см ³	0,92–1 (тяжелая нефть)	0,94–1,02
Кинематическая вязкость (при 50 °С), мм ² /с	3	50–75
Теплота сгорания (высшая), МДж/кг	44	36
Элементный состав, %	C – 85,54, H – 11,83, N – 0,24, S – 1,3, O – 1,1	C – 73,73, H – 8,90, N – 6,30, S – 0,90, O – 10,2
Фракционный состав, % (°С)	46 (<200), 29 (200-350), 9 (350-500), 3 (>500)	26 (<200), 44 (200-350), 14 (350-500), 4 (>500)

M.S. Vlaskin, A.V. Grigorenko, N.I. Chernova, S.V. Kiseleva, I.A. Lipatova, O.S. Popel, L.A. Dombrovsky. The hydrothermal liquefaction as a promising procedure for microalgae-to-biofuel conversion: A general review and some thermophysical problems to be solved // High Temperatures-High Pressures 2019 (Q3)

В настоящее время ведутся работы с целью повышения качества бионефти:

- путем гидротермального сжижения в присутствии гетерогенного катализатора;
- путем последующей гидрокаталитической обработки бионефти.

Работы ведутся совместно с РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина (Котелев М.С., Глотов А.П., Иванов Е.В., Винокуров В.А.)

3. Энергоустановки с алюминиевым топливом

Потребность в новых экологически безопасных, надежных и экономически эффективных системах энергоснабжения

Городской
автотранспорт



Резервное энергоснабжение в местах
с высокой экологической нагрузкой



Роботизация
бизнес-
процессов и
быта человека



Ведутся разработки
энергоустановок с
нулевыми выбросами
(аккумуляторные батареи,
энергоустановки на
водородном топливе)

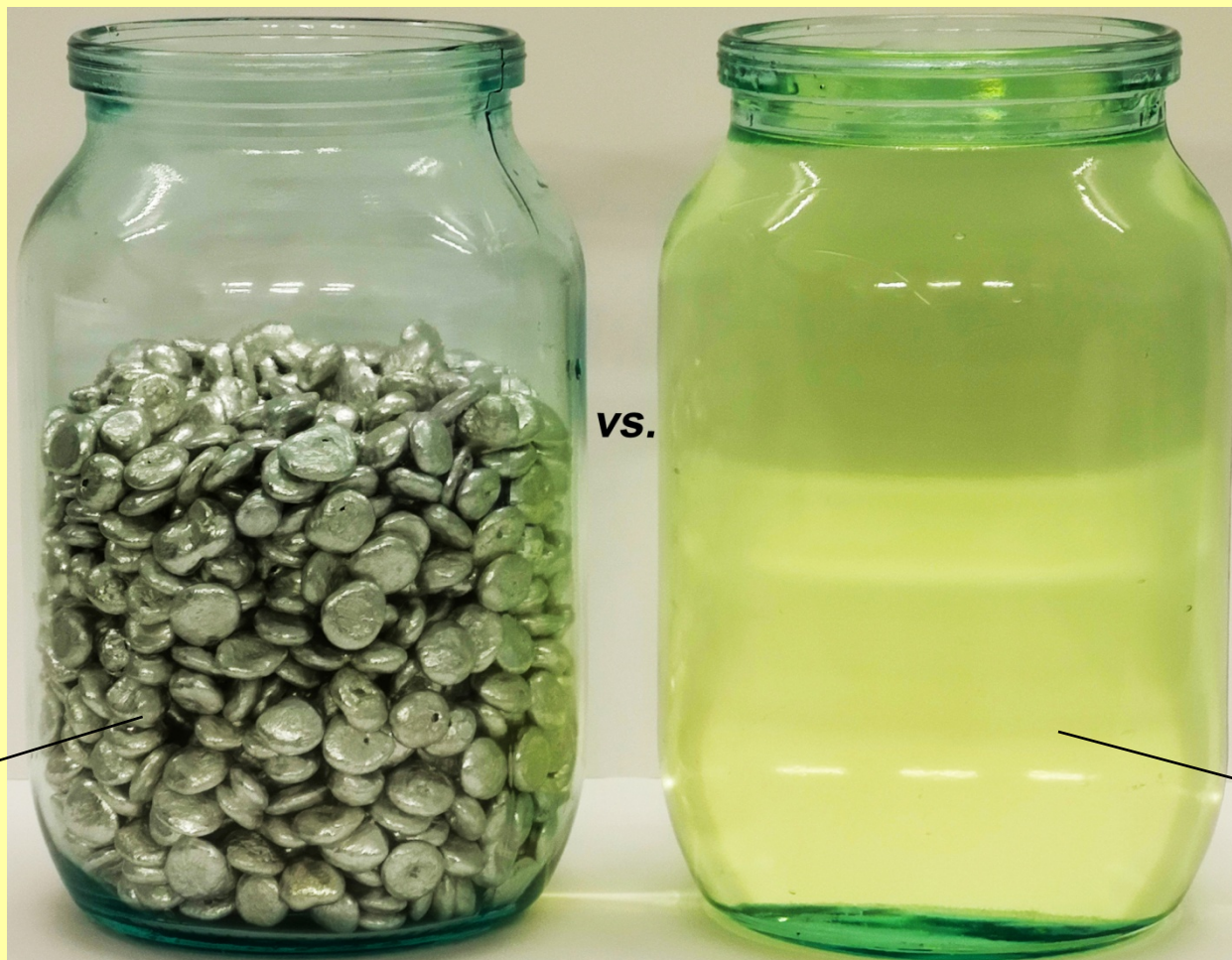
Почему алюминий?

- Обладает высокими удельными характеристиками (31 МДж/кг, до 83 МДж/л);
 - При окислении не образуются выбросы парниковых газов;
 - Нет проблем с хранением и транспортировкой (как с водородом); твердый продукт окисления может быть возвращен в цикл производства алюминия;
 - Является одним из самых распространенных химических элементов в земной коре (запасы бокситов оцениваются в 55-75 миллиардов тонн, этого достаточно для производства 14-19 миллиардов тонн алюминия);
 - Обладает высокой реакционной способностью;
 - Для производства алюминия могут быть использованы такие источники энергии, как гидро- и атомные электростанции, а также возобновляемые источники энергии.
- направление исследований, связанное с использованием алюминия в качестве энергоносителя, в ОИВТ РАН было инициировано Академиком РАН Шейндлиным А.Е. (04.09.1916 – 13.01.2017).**

Академик РАН Фортов В.Е. об академике Шейндлине А.Е. (Шейндлин Александр Ефимович. Избранное. Воспоминания. Избранные статьи. Глазами коллег. Фотогалерея. – М.: ОИВТ РАН, 2016):

«...инициируя и организуя эти и многие иные новые научные направления, Александр Ефимович проявляет дальновзоркость, проницательность, научную и человеческую смелость»

Алюминий как топливо



31 МДж

~31 МДж

1 кг алюминия

1 л бензина

Стоимость 1,8 €

Цена 1,8 €
(на автозаправках в Европе)

Цели и задачи

Целью работ является разработка эффективных способов преобразования химической энергии алюминия в полезную энергию.

Задачи:

- 1. Разработка эффективных способов окисления алюминия (химического, электрохимического).**
- 2. Разработка эффективных способов преобразования энтальпии реакции окисления алюминия в полезную энергию (механическую, электрическую, тепловую).**

**Государственный контракт № 14.516.11.0056,
Грант РФФИ «а» № 15-08-99470,
Грант Президента РФ № МК-7210.2015.8,
Программа Президиума РАН «Арктика»,
Программа Президиума РАН «Актуальные проблемы
энергетики и создание новых энергетических технологий»**

Способы преобразования химической энергии алюминия в электрическую энергию

Прямое электрохимическое (анодное) окисление

Через стадию химического окисления с последующим преобразованием тепла реакции в электрическую энергию:

Предыдущий опыт



1 Вт

1 кВт

1 МВт

окисление в H_2O

окисление в O_2

химическое окисление алюминия в водных растворах щелочей;

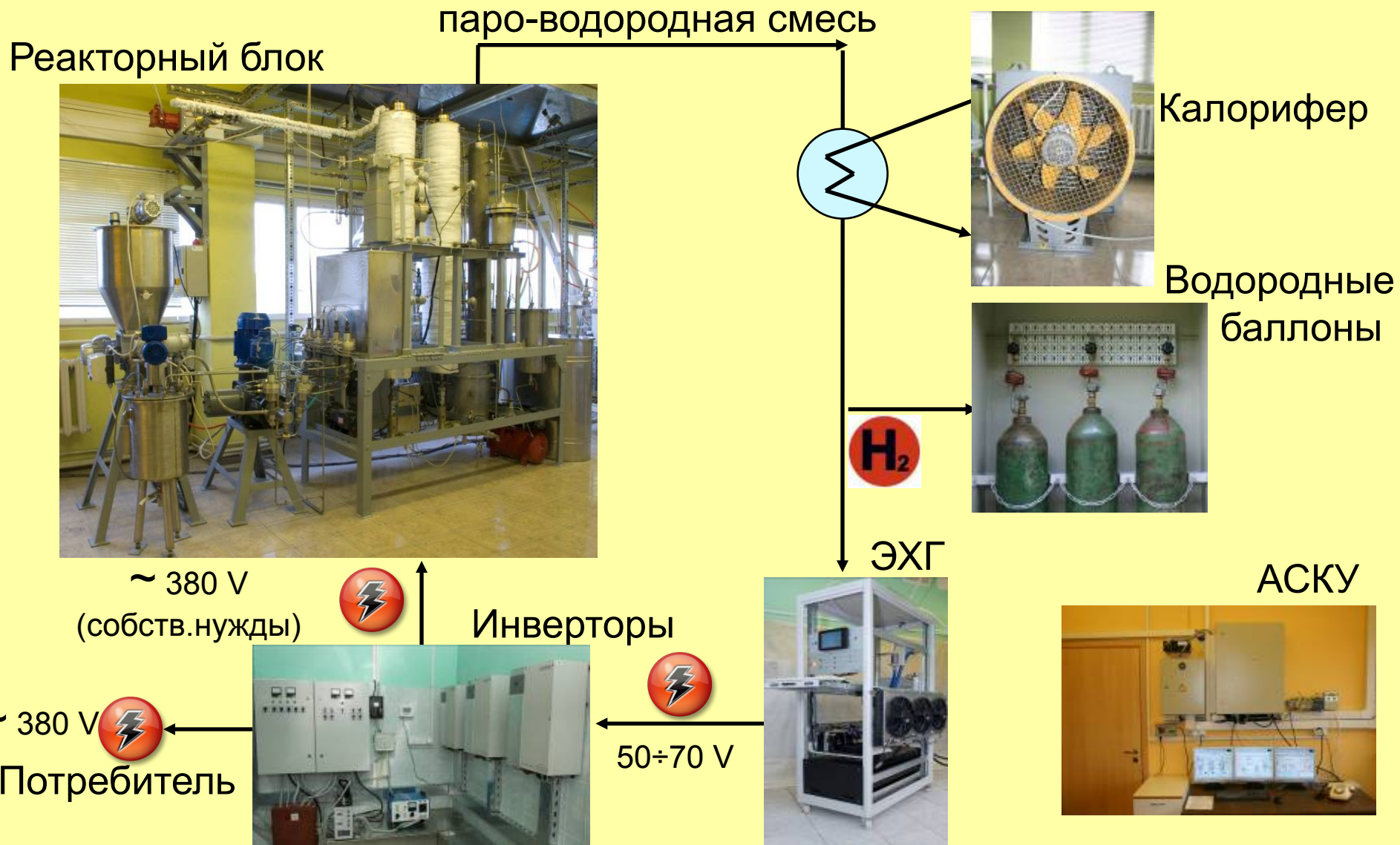
механохимическая активация;

механическая активация;

окисление в водяном паре.

Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z., Vlaskin M.S.
Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview // Renewable and Sustainable Energy Reviews 2011 (Q1)

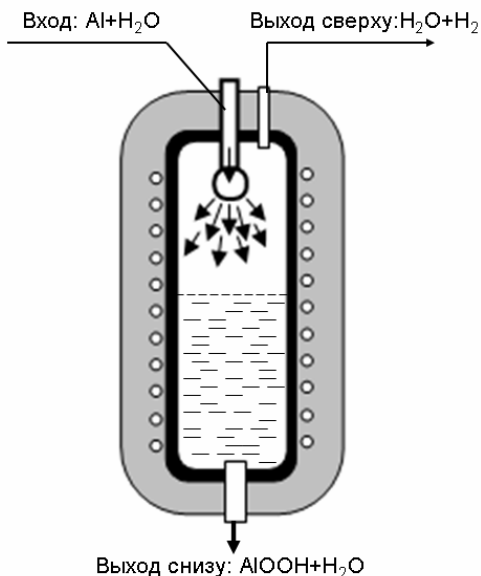
Стационарная когенерационная энергоустановка КЭУ-10



Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Bersh A.V., Zhuk A.Z., Lisicyn A.V., Sorokovikov A.I., Pankina Y.V.

An experimental aluminum-fueled power plant // Journal of Power Sources 2011 (Q1)

Опытный энерготехнологический комплекс ЭТК-100

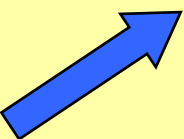
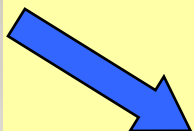
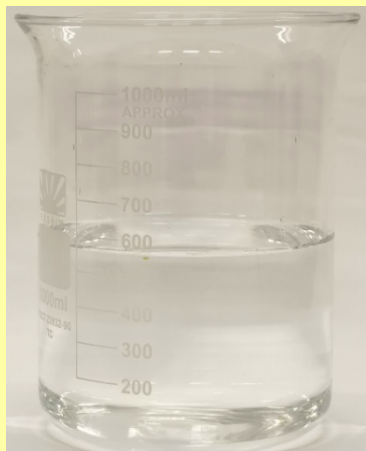


Ранее разработанный способ окисления алюминия был чувствителен к размеру алюминиевого порошка. Для полного окисления алюминия использовались порошки, прошедшие сито 40 мкм, со средним размером частиц от 4 до 7 мкм.

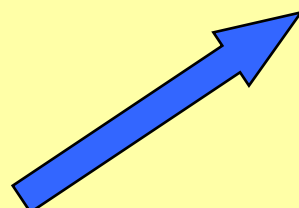
Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Bersh A.V. Oxidation kinetics of micron-sized aluminum powder in high-temperature boiling water // International Journal of Hydrogen Energy 2011 (Q1)

Разработан способ окисления алюминия любого размера в воде без каких-либо химических добавок

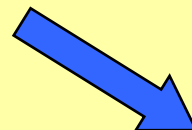
H_2O дист.



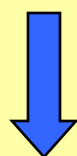
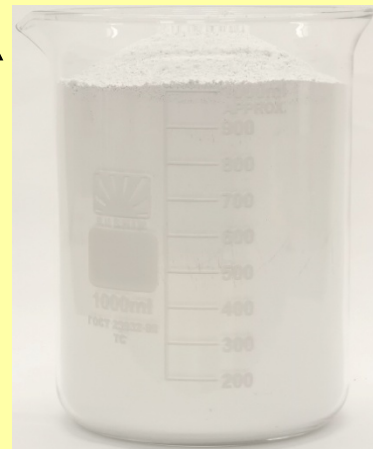
Al (99.99 %)



H_2

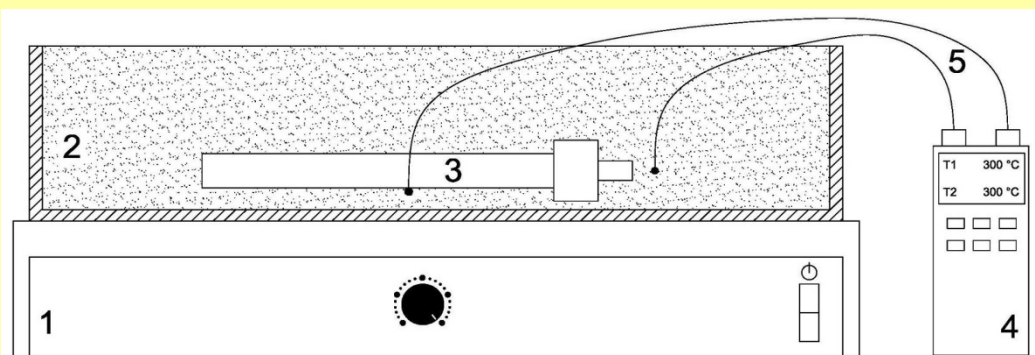


$AlOOH/Al_2O_3$



Тепло реакции

Окисление алюминиевых гранул в водяном паре



1 – нагревательная плита; 2 – песок; 3 – реактор;
4 – термодатчик; 5 – термопары.

250°C, 4 часа

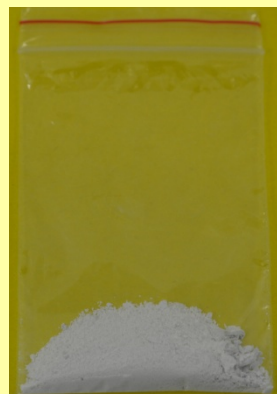
300°C, 1 час

300°C, 4 часа

350°C, 1 час

350°C, 2 часа

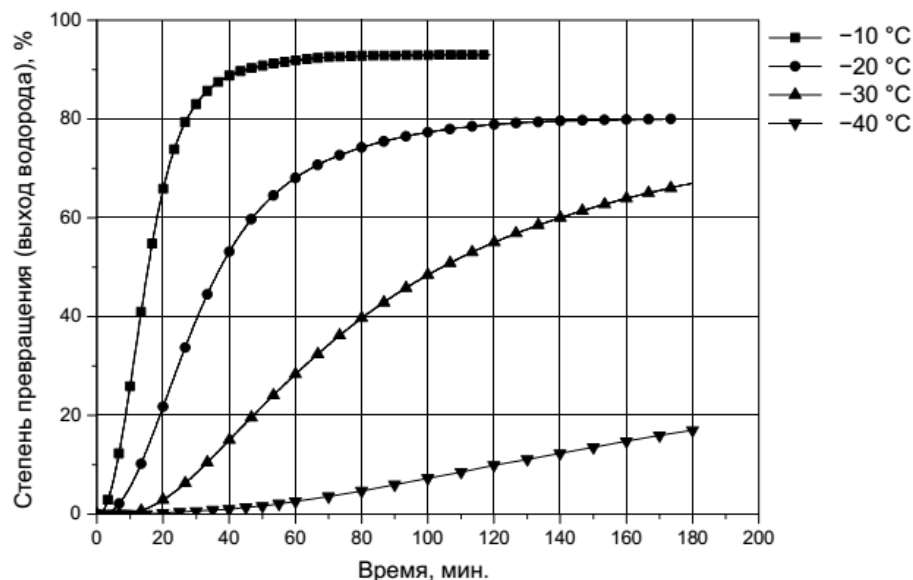
400°C, 1 час



Окисление алюминия и магния при низких температурах

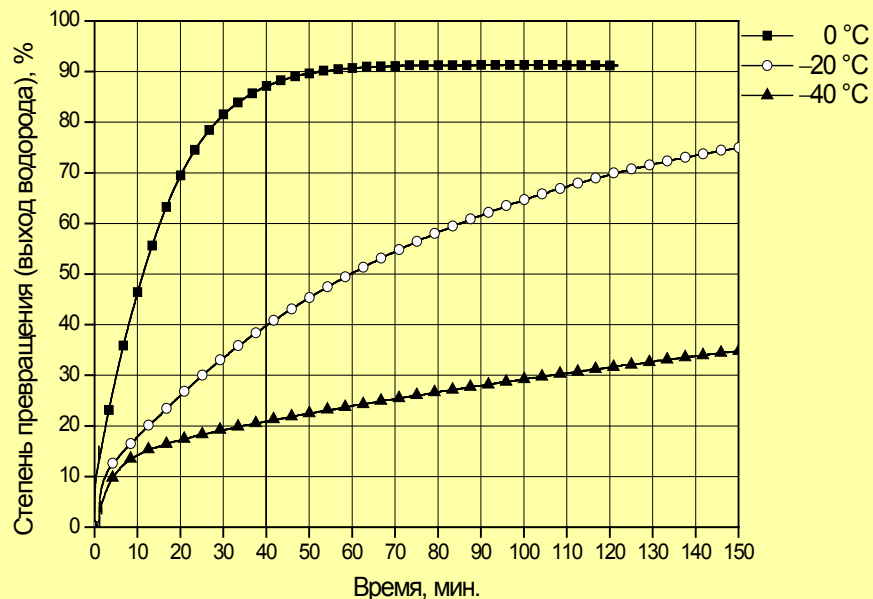
Эксперименты с алюминием

Кинетические кривые выхода водорода при окислении порошка алюминия, активированного галламой, в водном растворе KOH (34 масс.%)



Эксперименты с магнием

Кинетические кривые выхода водорода при окислении порошка магния в водном растворе AlCl₃ (25,3 масс.%)



Dudoladov A.O., Buryakovskaya O.A., Vlaskin M.S., Zhuk A.Z., Shkolnikov E.I. Generation of hydrogen by aluminium oxidation in aqueous solutions at low temperatures // International Journal of Hydrogen Energy 2016 (Q1)

Buryakovskaya O.A., Vlaskin M.S., Ryzhkova S.S. Hydrogen production properties of magnesium and magnesium-based materials at low temperatures in reaction with aqueous solutions // Journal of Alloys and Compounds 2019 (Q1)

Буряковская О.А. – победитель конкурса УМНИК-2018. Проект: «Разработка блока генерации водорода на основе окисления неорганического энергоносителя для системы электропитания повышенной энергоемкости». Договор № 0040467.

Схемы перспективных энергоустановок

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР, 2018, том 56, № 5, с. 805–813

НОВАЯ ЭНЕРГЕТИКА

УДК 536.8

СХЕМЫ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕПЛОСИЛОВЫХ УСТАНОВОК АЛЮМОВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

© 2018 г. М. С. Власкин*, А. З. Жук, В. И. Мирошниченко**, А. Е. Шейндлин

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

**E-mail: vlaskin@inbox.ru*

***E-mail: presley1@mail.ru*

Поступила в редакцию 02.08.2017 г.

Рассмотрены различные способы производства полезной электрической и тепловой энергии при утилизации пароводородной смеси с параметрами, соответствующими параметрам на выходе из опытного реактора гидротермального окисления алюминия, созданного ранее в ОИВТ РАН. Выбраны подходящие типы основного энергетического оборудования, работающего с водородом. Проведен анализ основных термодинамических параметров схем теплосиловых установок, и определена их термодинамическая эффективность.

DOI: 10.31857/S004036440003378-9

Vlaskin M.S., Zhuk A.Z., Miroshnichenko V.I., Sheindlin A.E. Prospective Schemes of Aluminum–Hydrogen Thermal Power Plants. High Temperature 2018 (Q2).

4. Функциональные материалы на основе оксидов и гидроксидов алюминия

Цели и задачи

Целью работ является разработка технологий получения функциональных материалов на основе оксидов и гидроксидов алюминия.

Задачи (технологии):

1. Разработка технологии получения оксида алюминия высокой чистоты

Область использования: в качестве сырья для получения синтетических сапфиров

**Соглашение с Минобрнаукой о субсидии № 14.607.21.0082,
Хоз.Договор № 01-2014 с ООО «ХэндиПауэр»**

2. Разработка технологии получения высокопористого оксида алюминия

Область использования: в качестве носителей катализаторов

Хоз.Договор № Д-2329-16 с ООО «НПК «Синтез»

3. Разработка технологии получения Al/Al₂O₃ композитов

Область использования: в качестве сырья для аддитивных (3D) технологий

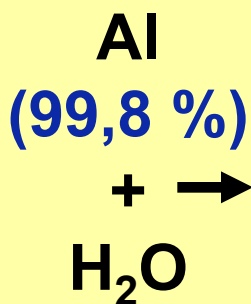
Хоз.Договор № ПМЦИ-2017-08 с ООО «СУАЛ-ПМ»

Полупромышленная реализация технологии получения оксида алюминия высокой чистоты

Блок-схема получения оксида алюминия высокой чистоты

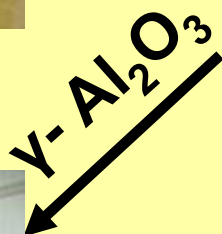
Блок гидротермального окисления

$T \sim 300-350 \text{ } ^\circ\text{C}$



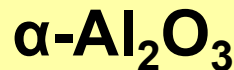
Муфельная печь

$T \sim 600-1100 \text{ } ^\circ\text{C}$



Вакуумная печь

$T \sim 1600-1800 \text{ } ^\circ\text{C}$



(>99,99 %)

Vlaskin M.S., Grigorenko A.V., Zhuk A.Z., Lisitsyn A.V., Sheindlin A.E., Shkol'nikov E.I. Synthesis of high-purity $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ from boehmite obtained by hydrothermal oxidation of aluminum // High Temperature. 2016 (Q2)

Результат химического анализа Al_2O_3

Примесь	Ед. изм.	ПО*	Измеренное значение
K	ppm	1	< ПО
Na	ppm	2	< ПО
Fe	ppm	4	< ПО
Ni	ppm	0,6	< ПО
Cr	ppm	5	< ПО
Ca	ppm	2	< ПО
Mg	ppm	1	< ПО
Ti	ppm	4	< ПО
V	ppm	0,1	4,3
Cu	ppm	1	< ПО
Zn	ppm	0	< ПО
Zr	ppm	1	< ПО
Y	ppm	0,02	0,033
Mn	ppm	0,1	< ПО
Ga	ppm	0,2	< ПО

* ПО – предел определения метода

Области применения оксида алюминия высокой чистоты

Стоимость оксида алюминия высокой чистоты (99.999 %) превышает 25 \$/кг. Себестоимость оксида алюминия высокой чистоты полученного в рамках разработанной технологии оценивается в 5 \$/кг.

ВЧ оксид алюминия

является сырьем для производства:

- Синтетических сапфиров;
- Подложек для диодов;
- Солнечных элементов;
- Интегральных микросхем;
- Специальных видов керамики;
- Катализаторов;
- Медицинских инструментов;
- Лекарств и косметики.



G.N. Ambaryan, M.S. Vlaskin, O.A. Buryakovskaya, S.A. Kislenko, A.Z. Zhuk, E.I. Shkolnikov, A.N. Arnautov, S.V. Zmanovsky, A.A. Osipenkova, V.P. Tarasov, A.A. Gromov. Advanced manufacturing process of ultrahigh-purity α -Al₂O₃. Sustainable Materials and Technologies Volume 2018 (Q1).

Разработка технологии получения порошка активного оксида алюминия с заданной пористой структурой

Цель: создание технологии производства псевдобемита с заданными кристаллическими и текстурными характеристиками (Хоз. Договор № Д-2329-16), наиболее существенные из которых представлены в таблице:

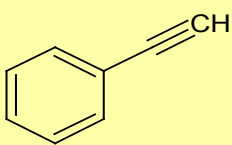
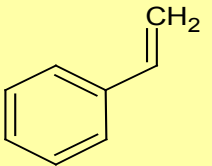
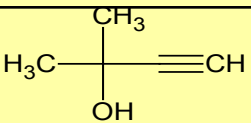
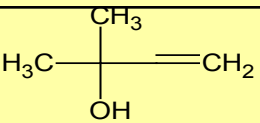
Удельная площадь поверхности (по адсорбции азота)	Не менее 240 м ² /г
Объем пор	Не менее 0,6 мл/г
Средний размер пор	Не менее 8 нм
Процент пор с радиусом 3,5÷6,5 нм	Не менее 40%

Общий объем пор в полученном оксиде алюминия составил 0,95 см³/г. При этом объем «нужных» пор (с радиусом от 3,5 до 6,5 нм) составил 0,47 см³/г (49,2 % от общего объема). Удельная площадь поверхности составила более 300 м²/г.

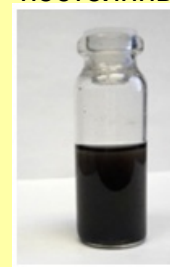


Катализатор гидрирования ненасыщенных углеводородов

Цель: на основе разработанного носителя приготовить и исследовать биметаллический катализатор Fe-Pd/ γ -Al₂O₃, предназначенный для селективного гидрирования алкинов. Каталитическая активность катализатора была изучена в процессах селективного жидкофазного гидрирования фенилацетилена (PhA) и 2-метил-3-бутин-2-ола.

№	Катализатор	Исходное вещество	Продукт	t ^a , мин	Селективность, %
1	Катализатор Линдлара 5Pd/CaCO ₃ (Pb)	 PhA	 St	150	87
2	Pd-A-H			10	79
3	PdFe-A			11	72
4	PdFe-A-H			5.5	85
5	Pd-N-H			4.6	75
6	PdFe-N			11	87
7	PdFe-N-H			8	91
8	Катализатор Линдлара 5Pd/CaCO ₃ (Pb)	 DMEC	 DMVC	32	89
9	Pd-N-H			6	80
10	PdFe-N-H			9.5	94

Восстановленные образцы Pd-Fe/Al₂O₃ обладают магнитными свойствами и легко отделяются от реакционного раствора постоянным магнитом



Показано, что биметаллические Pd-Fe катализаторы повышают активность и селективность. Наилучшая селективность была достигнута на катализаторе **PdFe-N-H**, полученном при кальцинации в азоте при 400 °С с последующим восстановлением в водороде при 400 °С. Синтезированный катализатор представляет собой альтернативу токсичному катализатору Линдлара в процессах селективного гидрирования алкинов.

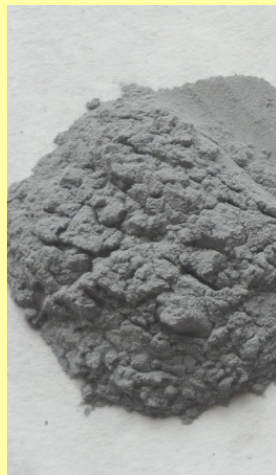
Разработка Al/Al₂O₃ core-shell композитов для аддитивных технологий

Цель:

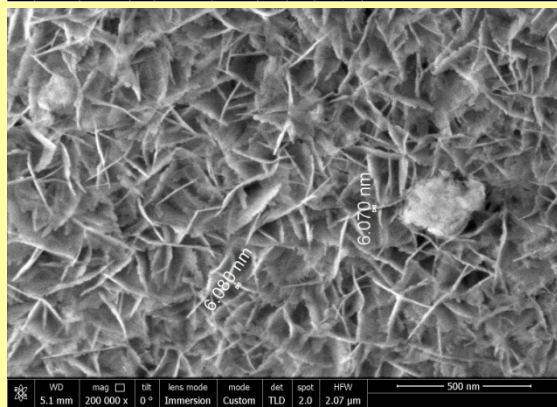
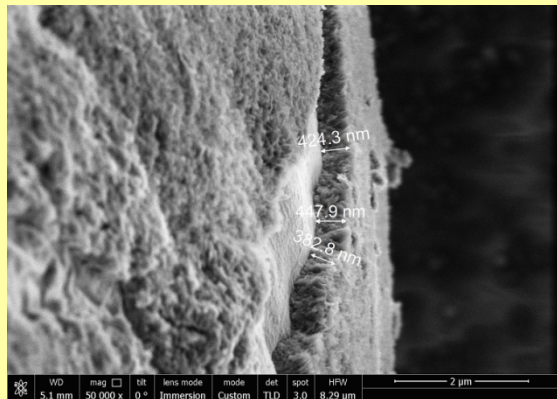
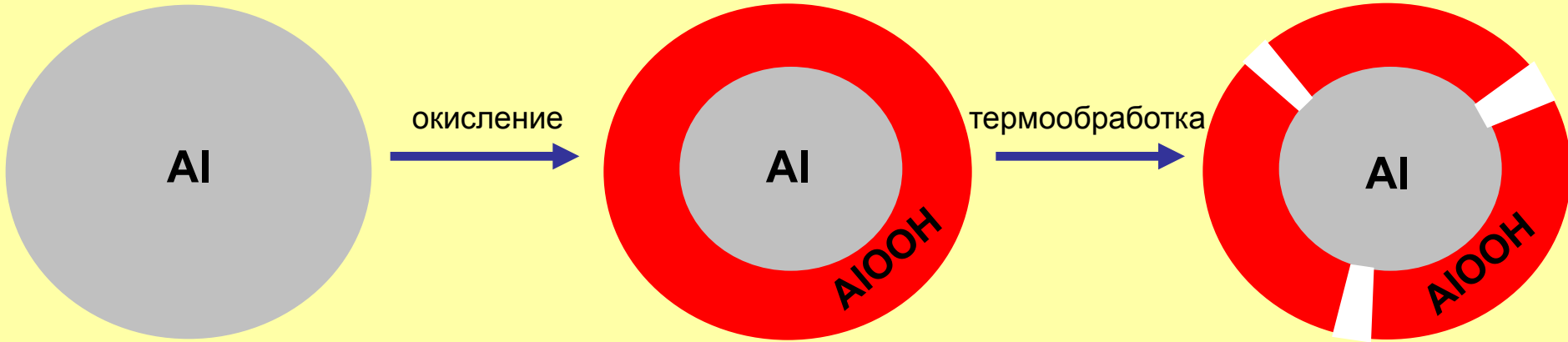
- Разработка технологии контролируемого окисления порошка алюминия.
- Получение частично окисленного алюминиевого порошка с размером частиц 30-40 мкм с достижением 5, 10 и 20% степени окисления (*Хоз.Договор № ПМЦИ-2017-08*).

Потенциальное направление использования создаваемых металломатричных материалов – сырье для получения изделий на «3D принтере». Потенциальные перспективные направления применения:

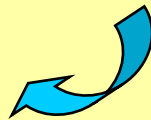
- Космическая техника
- Машиностроение
- Авиационная промышленность
- Медицина и др.



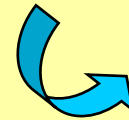
Al/Al₂O₃ композиты с заданной толщиной оксидного слоя



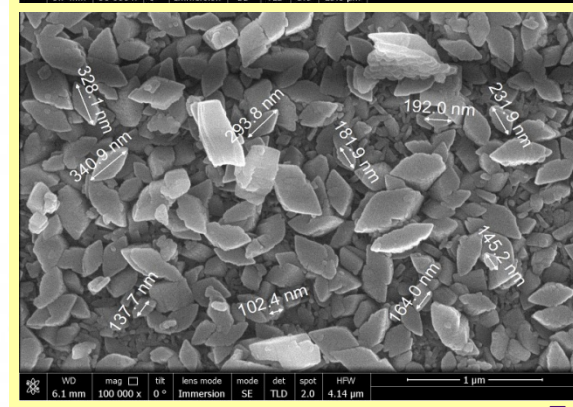
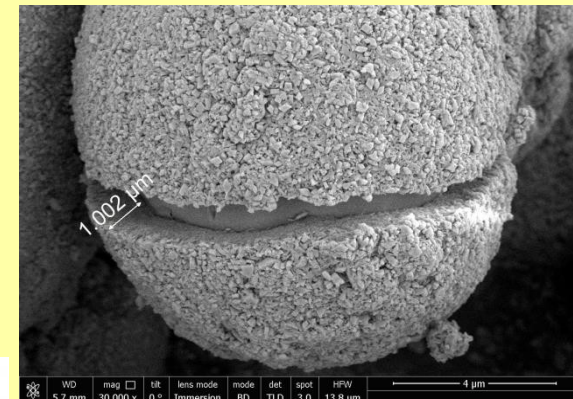
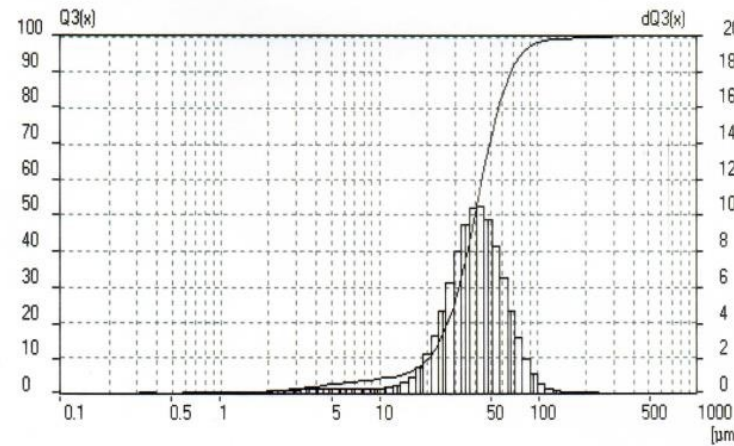
Степень окисления 5%



Степень окисления 20%



Распределение частиц по размерам исходного порошка (≈ продуктов)



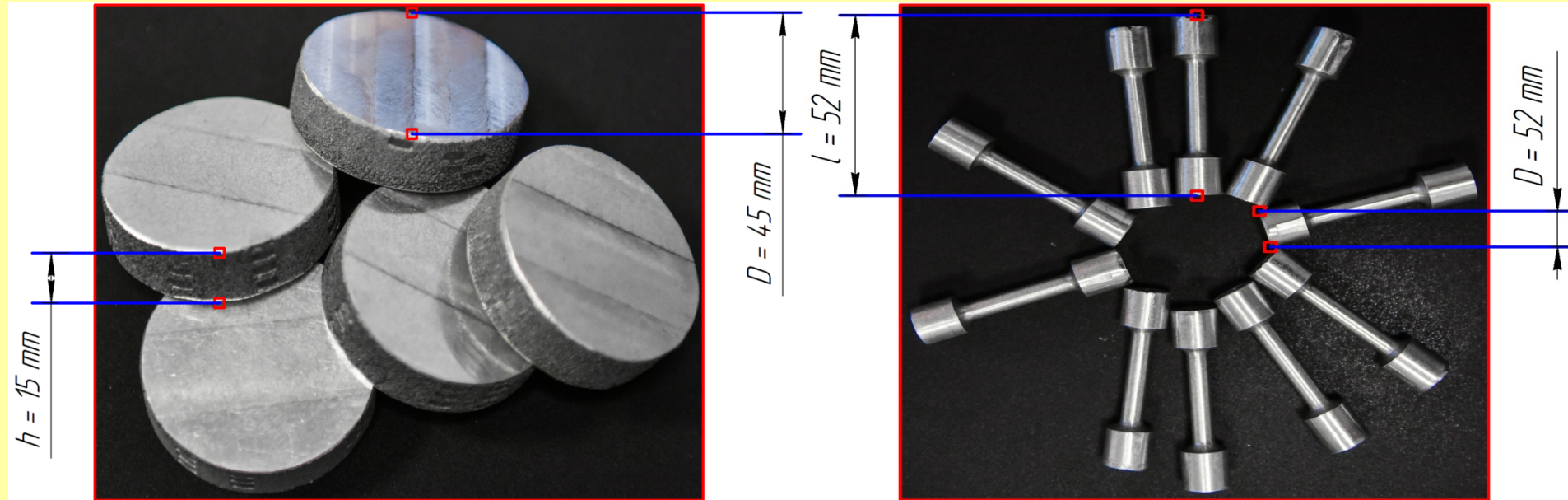
3D печать Al/Al₂O₃ композитами

3D принтер: SLM Solutions 280 HL


Исходное сырье: Al-5%Al₂O₃

Твердость по
Бринеллю – 124 НВ

Предел прочности при
растяжении – 457 МПа

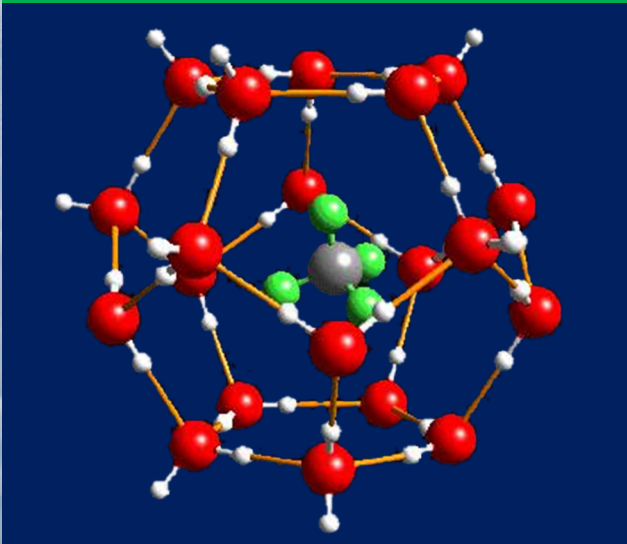


Совместно с РУСАЛ и МИСИС
Арнаут А.Н., Змановский С.В., Громов А.А.

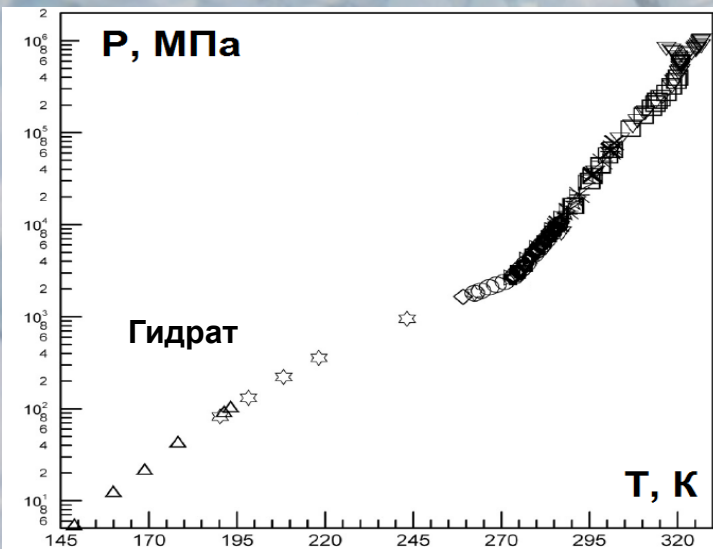


**5. Хранение и транспортировка природного газа
в газогидратном состоянии**

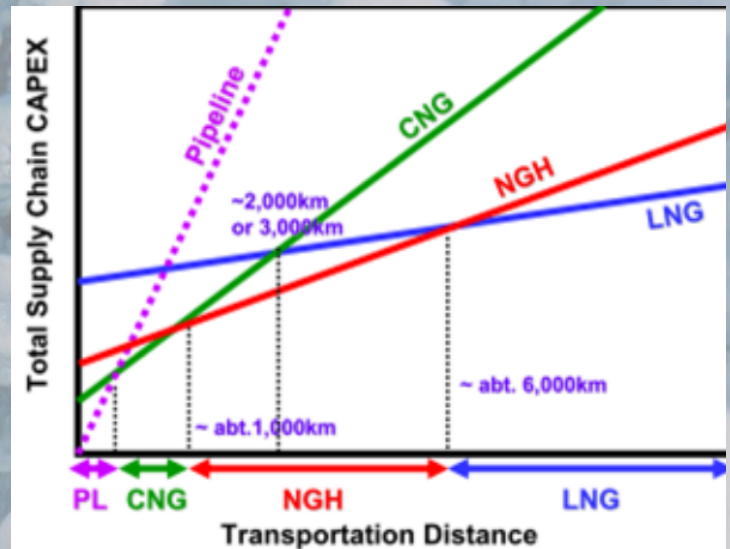
Гидрат метана



Гранулы гидрата метана



Фазовая P-T диаграмма



Экономика (Mitsui)

Способы хранения и транспортировки природного газа

Характеристики/технологии	LNG (сжиженный природный газ)	CNG (сжатый природный газ)	NGH (гидрат природного газа)
Требования к очистке природного газа перед производством	Высокие	Высокие	Низкие
Давление при хранении, МПа	Атмосферное (0,1)	20	Атмосферное (0,1)
Температура при хранении, °С	-162,2	25	От -15 до 0
Газосодержание на м ³ продукта, м ³	620	220	152—180
Масса метана в 1 м ³ продукта, кг	6,96—9,75	2,47—3,46	1,71—2,83
Способ хранения	Криогенный двухслойный металлический резервуар	Бесшовный резервуар под давлением	Обычный адиабатический резервуар
Безопасность хранения	Взрывопожароопасен, потери вследствие испарения	Высокая взрывоопасность	Низкая взрывоопасность

Цели и задачи

Целью работы является разработка научно-технических основ хранения и транспортировки природного газа (метана) в газогидратном состоянии.

Задачи:

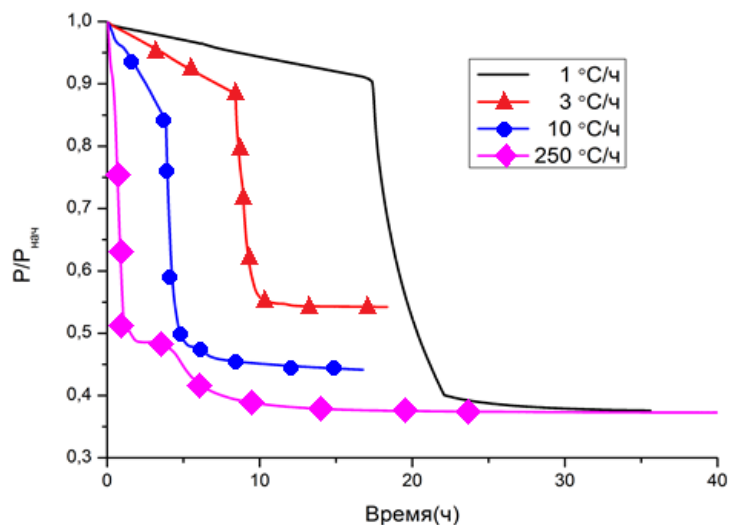
- поиск оптимальных условий получения гидрата обеспечивающих:
 - высокую скорость гидратообразования;
 - стабильность гидрата при как можно более высоких температурах и более низких давлениях;
 - высокую концентрацию газа в гидрате;
 - низкую энергоемкость процесса получения гидрата;
- разработка способов получения гидрата и его регазификации.

Грант РФФИ № 14-50-00124,
Научная школа НШ-8406.2016.8,
Грант РФФИ «а» № 19-08-01193

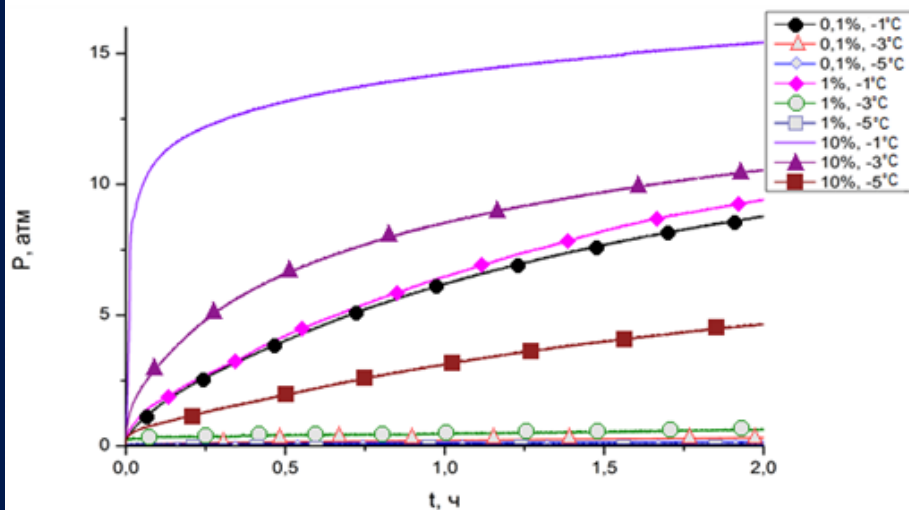
Получение гидрата метана в присутствии ПАВ

Цель: исследование кинетики образования гидрата метана и его диссоциации в зависимости от таких параметров, как концентрация ПАВ (додецилсульфат натрия), скорость охлаждения реакционной системы, температура и отношение объемов газовой и жидкой фаз внутри реактора

Образование гидрата метана в растворах додецилсульфата натрия с различной скоростью охлаждения ($T_0=20^\circ\text{C}$)



Декомпозиция гидрата для различных температур и концентраций ПАВ (додецилсульфата натрия)



Проработка различных способов получения гидрата метана

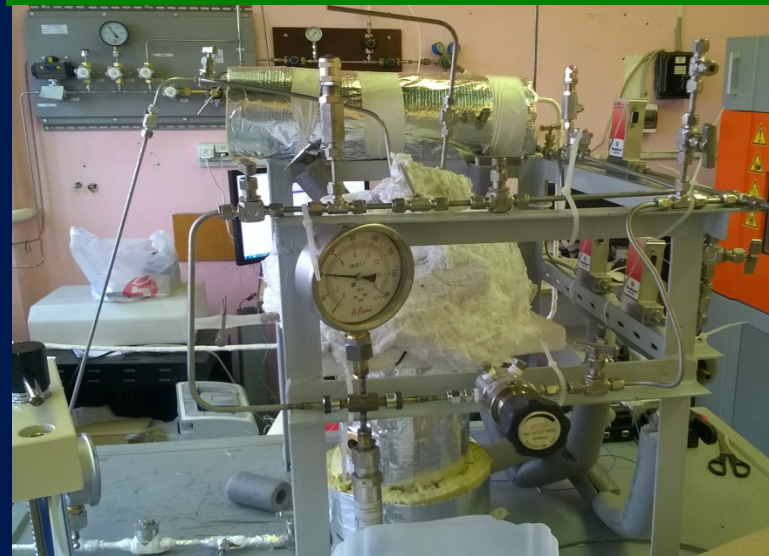
Реактор смешения



Реактор с пробулькиванием метана через слой воды (раствора)



Реактор с впрыском воды



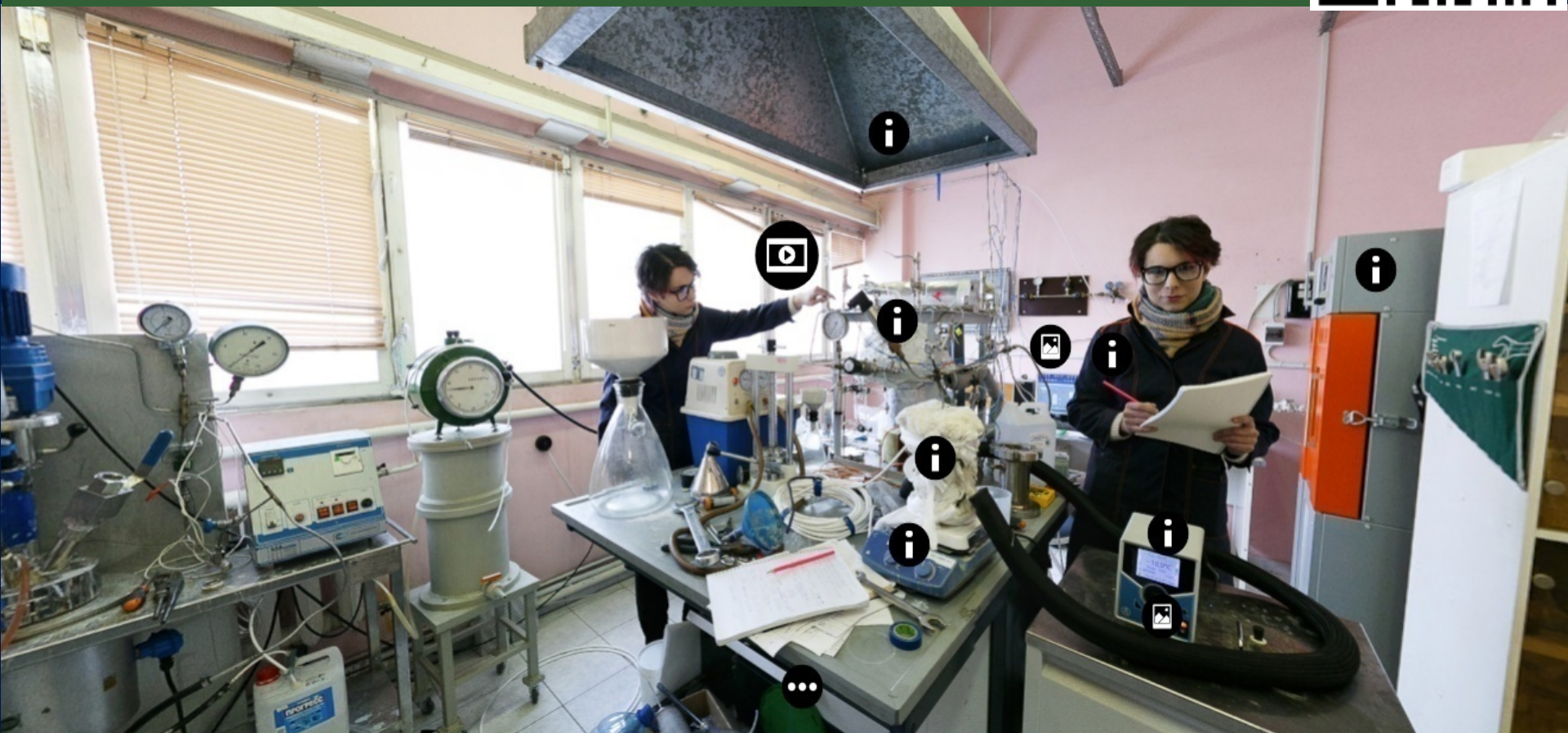
Реактор с конденсацией пара на холодной поверхности



Продолжение исследований



Виртуальный тур лаборатории от РФФИ (грант № 14-50-00124)
<http://rscf.ru/fondfiles/tours/OIVT/06/index.html>



Грант РФФИ № 19-08-01193 «Разработка научно-технических основ для создания установки производства гидрата метана». Дудолодов А.О., Гайкович М.В.



Спасибо за внимание

