

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Самарский государственный технический университет»
ФГБОУ ВО «СамГТУ»



На правах рукописи

Мустафин Равиль Мансурович

**Повышение энергетической эффективности термохимической
рекуперации теплоты дымовых газов за счет глубокой утилизации**

2.4.6. Теоретическая и прикладная теплотехника

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук,
доцент Пашенко Д.И.

Самара – 2025

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Состояние вопроса использования термохимической рекуперации тепла за счет паровой конверсии метана	10
1.1 Сложившиеся тенденции в вопросе энергосбережения	10
1.2 Обзор исследований по теме ТХР	16
1.3 ТХР путем конверсии природного газа	26
1.3.1 Промышленное применение.....	27
1.3.2 Лабораторные тесты	34
1.3.3 Анализ моделирования	39
1.4 Исследовательские задачи ТХР	47
Выводы по первой главе.....	49
Глава 2. Термодинамический анализ схемы ТХР тепла отходящих дымовых газов	50
2.1 Теоретические основы проведения термодинамического анализа	50
2.2 Принципиальная схема ТХР тепла отходящих газов с глубокой утилизацией.....	54
2.3 Построение расчетной схемы в Aspen Hysys	56
2.4 Расчет теплового и материального балансов схемы	60
2.5 Энергетическая эффективность схемы ТХР тепла отходящих газов с глубокой утилизацией	64
2.6 Исследование влияния температуры и давления в реакторе на паровую конверсию метана	69
2.7 Верификация полученных результатов	71
Выводы по второй главе.....	76
Глава 3. CFD - моделирование процессов тепломассообмена в реакторе паровой конверсии метана	77
3.1 Теоретическое обоснование CFD–моделирования.....	77
3.2 CFD–моделирование реактора с большим количеством катализаторов в реакционном пространстве.....	79
3.3 Верификация CFD–модели	86
Выводы по третьей главе	92
Глава 4. Экономическое обоснование проекта	93

4.1 Сравнительный экономический анализ	93
4.2 Расчет годовых затрат.....	95
4.3 Расчет окупаемости проекта.....	99
Выводы по четвертой главе	105
Заключение	106
Список сокращений	107
Список литературы	108
Приложение А. Пользовательская функция, используемая для CFD-моделирования.....	124
Приложение Б. Свидетельства ЭВМ.....	127
Приложение В. Акты внедрения	131

Ведение

Актуальность. Задача повышения энергетической эффективности теплоэнергетических и теплотехнических установок является одной из основных, стоящих перед инженерами и учеными всех стран. Несмотря на успехи последних лет в развитии возобновляемых источников энергии, их доля в общем энергетическом балансе не превышает нескольких процентов. Основным источником первичной энергии остается и, в ближайшие десятилетия будет оставаться, углеводородное сырье. Энергетика тепловых технологий является одной из ключевых отраслей отечественной промышленности, на долю которой приходится до 30% потребления природного газа. Отличительной особенностью высокотемпературных теплотехнологических установок (ВТУ) является их сравнительно низкая эффективность, в основном обусловленная высокой температурой отходящих дымовых газов. В разные годы вопросами повышения энергетической эффективности таких установок занимались выдающиеся отечественные ученые: А.Д. Ключников, Н.А. Семенов, О.Л. Данилов и др.

Среди различных способов повышения энергетической эффективности высокотемпературных теплотехнологических установок можно выделить термохимическую рекуперацию (ТХР) тепла отходящих дымовых газов, позволяющий достигать высокой степени рекуперации, при умеренной температуре компонентов горения. Первым примером опытно-промышленного внедрения термохимической рекуперации тепла за счет паровой конверсии метана является система рекуперации стекловаренной печи «Гусевского стекольного завода», реализованная группой ученых Московского энергетического института (МЭИ) под руководством И.И. Перелетова. Положительные результаты показали перспективность этого способа повышения энергетической эффективности. Однако, одной из главных особенностей ТХР за счет паровой конверсии метана является необходимость использования безвозвратно теряемого водяного пара, а связанные с этим

затраты теплоты на его производство составляют до 20% от общего теплового баланса системы рекуперации. В свою очередь, решение задачи снижения затрат теплоты на генерацию пара приведет к повышению энергетической эффективности систем ТХР за счет паровой конверсии метана.

В настоящей диссертации предлагается и исследуется техническое решение повышения энергетической эффективности термохимической рекуперации тепла за счет паровой конверсии метана. В основу этого решения положена глубокая рекуперация тепла дымовых газов, которая позволяет не только использовать скрытую теплоту конденсации водяных паров, но и получать ранее безвозвратно теряемую воду, которая может использоваться для паровой конверсии метана.

Целью работы является разработка и исследование схемы глубокой термохимической рекуперации тепла отходящих дымовых газов за счет паровой конверсии метана на примере использования в составе высокотемпературной теплотехнологической установки.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи исследования**:

- разработка новой схемы глубокой термохимической рекуперации тепла отходящих дымовых газов за счет паровой конверсии метана;
- термодинамический анализ методом минимизации свободной энергии Гиббса разработанной схемы и определение влияния технологических параметров на ее энергоэффективность;
- разработка численной модели процессов тепло- и массообмена в термохимическом рекуператоре;
- разработка пользовательской функции, описывающей химическую кинетику реакций паровой конверсии метана по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда;
- определение энергетической эффективности и экономической целесообразности использования предлагаемого решения на примере

схемы ТХР тепла отходящих дымовых газов высокотемпературной теплотехнологической установки.

Методы исследования. В работе использованы методы термодинамического анализа энергетических установок, численного моделирования процессов, протекающих в разрабатываемой схеме и технико-экономического анализа в сочетании с применением современных программных комплексов.

Тематика работы соответствует следующим пунктам паспорта научной специальности 2.4.6. «Теоретическая и прикладная теплотехника»:

1. Термодинамические процессы и циклы применительно к установкам производства, преобразования и потребления энергии;
2. Процессы взаимодействия интенсивных потоков энергии с веществом; совместный перенос массы, импульса и энергии в бинарных и многокомпонентных смесях веществ, включая химически реагирующие смеси;
3. Оптимизация схем теплоэнергетических установок и систем для генерации и трансформации энергоносителей, в том числе, основанных на принципах их комбинированного производства. Совершенствование методов расчета тепловых сетей и систем теплопотребления с целью повышения их энергоэффективности.

Научная новизна.

1. Разработана математическая модель химической кинетики реакций паровой конверсии метана по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда;
2. Разработана численная модель процессов тепломассообмена, протекающих в реакционном пространстве термохимического рекуператора. При моделировании паровой конверсии метана впервые использовано хаотичное заполнение реакционного пространства частицами катализатора ($\text{Ni-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$), вместо гомогенизированной среды, что согласуется с реальными процессами, протекающими в термохимическом реакторе;

3. Впервые проведено сравнение действительного процесса паровой конверсии метана с равновесным решением. Определена зависимость отношения степени конверсии метана, полученной при CFD-моделировании, к степени конверсии метана, полученной при равновесном решении, от температуры дымовых газов, для различных соотношения пара к метану.

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием современных теоретических и экспериментальных данных, высокоточных методов компьютерного моделирования, а также хорошей сходимостью численных исследований термодинамики процесса, проведенных в работе, с данными экспериментов и расчетов, полученными другими исследователями.

Практическая значимость работы:

1. Предложена новая схема глубокой термохимической рекуперации теплоты отходящих дымовых газов за счет паровой конверсии метана;

2. Определено влияние технологических параметров на эффективность использования термохимической рекуперации теплоты за счет паровой конверсии метана;

3. Выполнена оценка энергетической эффективности и экономической целесообразности использования предлагаемого решения на примере схемы термохимической рекуперации теплоты отходящих дымовых газов нагревательной печи.

Положения, выносимые на защиту:

1. Технологическая схема глубокой термохимической рекуперации тепла отходящих дымовых газов за счет паровой конверсии метана;

2. Термодинамическая модель системы глубокой термохимической рекуперации тепла отходящих дымовых газов за счет паровой конверсии метана;

3. Результаты термодинамического анализа системы глубокой термохимической рекуперации за счет паровой конверсии метана в составе высокотемпературной теплотехнологической установки;

4. Численная модель реактора паровой конверсии метана, хаотично заполненного пористыми частицами катализатора ($\text{Ni-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$);

5. Результаты численного исследования процессов тепломассообмена, протекающих в реакторе паровой конверсии метана и сравнения действительного процесса паровой конверсии метана с равновесным решением;

6. Результаты расчета экономической эффективности использования глубокой термохимической рекуперации тепла в составе высокотемпературной теплотехнологической установки.

Внедрение результатов работы.

1. Разработанные пользовательские функции для решения химических задач в программном комплексе Ansys Fluent прошли государственную регистрацию, получены свидетельства для ЭВМ;

2. Результаты работы внедрены в расчетную практику крупного промышленного предприятия ООО «ТСК Волгаэнергопром», что подтверждается актом о внедрении;

3. Результаты используются в учебном процессе кафедры «Промышленная теплоэнергетика» в ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» в рамках курсов «Высокотемпературные процессы и установки», «Специальные вопросы компьютерного моделирования объектов теплоэнергетики»;

4. Результаты работы использованы при проведении исследований в рамках гранта РФФИ 19-19-00327 «Разработка и оптимизация технологии термохимической регенерации теплоты продуктов сгорания органического топлива: экспериментальное и численное исследование», отобранного в рамках конкурса на «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами» (руководитель – Пащенко Д.И.).

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследования, в обосновании методов решения поставленных задач. В

разработке численных моделей с использованием современных программных комплексов и пользовательских функций для них, а также в непосредственном выполнении основной части расчетной работы, интерпретации результатов и формулировке выводов.

Апробация работы диссертационного исследования.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих мероприятиях: XVII Международной научно-технической конференции «Совершенствование энергетических систем и теплоэнергетических комплексов», г. Саратов, 2024; Международной молодежной научной конференции Тинчуринские чтения – 2024 «Энергетика и цифровая трансформация», г. Казань, 2024; XXXII-й Международной научной конференции «Математические Методы в Технике и Технологиях ММТТ-32», г. Санкт-Петербург, 2019; 26-й научно-технической конференции студентов и аспирантов, г. Москва, 2020; II-й международной научно-технической конференции «SMART ENERGY SYSTEMS 2021», г. Казань, 2021 и научных семинарах кафедры «Промышленная теплоэнергетика» Самарского государственного технического университета.

Публикации.

Основные положения и результаты работы изложены в 15 печатных изданиях, в том числе 2 в журналах из перечня ВАК и 8 в международных изданиях, индексируемых в международной базе цитирования Scopus. Также получено 4 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и 3 приложений. Полный объем диссертации составляет 132 страницы, включая 40 рисунков и 15 таблиц. Список литературы содержит 147 наименований.

Глава 1. Состояние вопроса использования термохимической рекуперации тепла за счет паровой конверсии метана

1.1 Сложившиеся тенденции в вопросе энергосбережения

Энергетическая стратегия России на период до 2035 года (ЭС-2035) уделяет особое внимание повышению энергоэффективности как главному направлению повышения эффективности экономики страны. ЭС-2035 предполагает снижение уровня электроемкости ВВП на 40%, а энергоемкости – на 50% к 2035 г., без чего энергетический сектор неизбежно будет сдерживать социально-экономическое развитие страны. Энергосбережение и повышение энергетической эффективности составляют большую часть общей программы повышения энергоэффективности страны.

В настоящее время, правительства крупнейших стран мира, корпорации и наднациональные институты активно обсуждают вопросы энергосбережения и повышения энергоэффективности. Согласно Международному энергетическому агентству, в странах организации экономического сотрудничества и развития планируется вложить от 4630-6807 млрд. долларов в повышение энергоэффективности к 2035 году, в то время как инвестиции в нефтяную промышленность составят 3840-4645 млрд. долларов, в газовую – 2801-3296 млрд. долларов, а в угольную – 167-250 млрд. долларов.

Одним из путей развития энергетики называют переход к возобновляемым источникам энергии. Все большее число показателей указывают на ускоряющийся переход к возобновляемой энергетике, который может иметь серьезные последствия для энергоснабжения и спроса на энергию в ближайшие десятилетия. Происходит быстрое внедрение инноваций, которые способствуют текущему переходу за счет снижения затрат на возобновляемые технологии, а также таких перспективных технологий, как аккумуляторы [1]. Однако возобновляемые источники энергии не смогут покрыть все нужды человечества в энергии [2], и их доля в энергетике мира останется в пределах 30%. Также

отсутствие инфраструктуры для создания оборудования приводит к высокому пагубному воздействию на экологию от использования этой технологии [3].

Согласно прогнозу развития энергетики России и мира до 2040 года, разработанному институтом энергетических исследований РАН и аналитическим центром при Правительстве РФ [4], расход первичной энергии в мире увеличится в 2040 годы на 40%, что гораздо медленнее, чем среднегодовой прирост ВВП и рост энергопотребления за последние 30 лет. В то же время, США и другие развитые страны будут сокращать душевое энергопотребление, в то время как Китай будет стремительно увеличивать этот показатель.

К 2040 году структура мирового энергопотребления будет становиться более разнообразной и уравновешенной, поскольку доли различных видов топлива будут выравниваться: доля нефти составит 27%, газа – 25%, угля – 25%, а неископаемых видов топлива – 23%. Это говорит о конкуренции между различными источниками энергии и повышении устойчивости энергоснабжения. Тем не менее, не ожидается, что глобальная энергетическая ситуация изменится радикально в ближайшие 16 лет, поскольку мир все еще будет зависеть от ископаемых видов топлива.

В топливном балансе сохранится преобладание углеводородов, их доля в 2040 году составит 51,4%. Однако в процессе произойдут существенные изменения в доле отдельных видов углеводородного сырья. Наиболее значительные изменения связаны с нефтью, доля которой в потреблении первичной энергии сократится с 32% до 27%.

Представители различных органов и структур, федеральных и региональных властей, депутаты, члены Совета Федерации Федерального Собрания, представители энергетических компаний и общественных объединений, обсуждали вопросы энергетической эффективности экономики в целом и в ее основных секторах, а также комплекс мер по ее повышению. Они отметили, что эти вопросы являются одними из важнейших приоритетов государства Российской Федерации.

В Российской Федерации есть огромный потенциал для внедрения решений, связанных с энергоэффективностью, и этот вопрос осознается на самом высоком уровне государства. В результате заседания Государственного совета РФ, Президент РФ выдал поручения Правительству РФ, направленные на переход страны к устойчивой экономической модели, в рамках которых стратегическое планирование должно основываться на целевых показателях энергоэффективности экономики.

Одним из ключевых факторов энергоэффективности страны выделяют повышение объемов использования природного газа в качестве основного топлива на производствах. Совет директоров ОАО «Газпром» ознакомился с оценкой перспектив конкуренции природного газа в мировом энергетическом балансе, включая его сравнение с каменным углем.

На заседании были рассмотрены различные сценарии развития мировой энергетики, наиболее значимыми движущими силами которой в ближайшее время станут ужесточение экологических норм и общее увеличение стоимости энергетики на фоне необходимости укрепления энергетической безопасности. В этой связи природный газ имеет ряд важных преимуществ перед другими источниками энергии. Он обладает высокими экологическими характеристиками в сравнении с другими топливами, а также экономически более привлекателен по сравнению с возобновляемыми источниками энергии. Кроме того, газ имеет преимущества в технологическом плане, включая доступность и независимость от погодных условий, что особенно важно для электроэнергетического сектора. Высокие темпы экономического роста и ухудшающаяся экологическая обстановка обусловят повышенный спрос на этот вид топлива.

Промышленные процессы, связанные со сжиганием топлива, сопровождаются большими потерями тепла и выбросами опасных веществ. В настоящее время, когда экономика нестабильна, производство снижается, а цены на природное топливо растут, существенно важно сэкономить энергоресурсы, оптимизировать производство и улучшить технологические процессы. Даже для

крупных игроков в тяжелой промышленности, таких как металлургия, соревнование в жестких условиях рынка является сложным. Поэтому активно идут работы по разработке и внедрению методов повышения энергоэффективности и сокращению выбросов опасных веществ в атмосферу.

Ключевыми отраслями, где необходимо внедрение новых решений в области энергосбережения являются крупные промышленные предприятия. Здесь наблюдаются наибольшие потери энергии, связанные с устаревшими технологиями и оборудованием. Проблема потерь тепла с уходящими дымовыми газами является одной из наиболее распространенных проблем в промышленных процессах. Эта проблема возникает в тех случаях, когда горячие дымовые газы, образующиеся в процессе сгорания топлива, удаляются из системы без извлечения всей доступной тепловой энергии.

Потери тепла с уходящими дымовыми газами происходят из-за различных факторов, таких как недостаточное время пребывания газов в системе, неправильная конструкция или эксплуатация оборудования, а также низкий КПД системы отопления или охлаждения. Эти потери могут составлять до 30% от всей произведенной тепловой энергии.

В целом, снижение потерь тепла с уходящими дымовыми газами может помочь увеличить КПД системы, снизить затраты на энергию и снизить воздействие промышленности на окружающую среду. Существует несколько способов, которые могут помочь увеличить эффективность работы высокотемпературного оборудования промышленных предприятий.

Одно из направлений оптимизации и улучшения высокотемпературного оборудования включает в себя установку более современных агрегатов и оборудования, а также современных систем автоматизации для более точного контроля характеристик и снижения влияния человеческого фактора. Эта модернизация может рассматриваться как способ увеличения эффективности предприятия путем построения более мощных и современных агрегатов с более высоким КПД и рабочими параметрами. Этот подход может быть оправдан при

эксплуатации мощных агрегатов. Однако, в большинстве случаев, для обеспечения энергии приходится использовать вторичные источники, что снижает КПД агрегатов и делает эффективность этой модернизации спорной, особенно в металлургической промышленности [5].

Второй подход к модернизации заключается в установке новых, современных турбин. Это может включать в себя замену турбин в постоянно действующих редуционно-охладительных установках (РОУ и БРОУ), которые работают непрерывно, а также старых турбинных агрегатов. Замена последних целесообразна в том случае, когда исчерпаны экономически оправданные возможности выработки дополнительной электрической мощности существующими турбоагрегатами.

На крупных промышленных предприятиях, включая комбинаты химической отрасли, в технологических процессах часто используется водяной пар под высоким и низким давлением с большими расходами. Обычно, необходимые параметры пара достигаются с помощью установки редуционно-охладительных установок за котлом. Замена РОУ на турбины с противодавлением, чтобы использовать высокопотенциальную тепловую энергию вместо ее рассеивания, является эффективным способом энергосбережения. Однако, стоимость паротурбинных установок выше, а расход пара на выходе из турбины меньше, чем за РОУ, так что решение о замене должно быть основано на технико-экономическом анализе [6].

Следующий способ замена или модернизация тепловых схем на промышленных предприятиях, включая полное или частичное замещение ТЭЦ газотурбинными или парогазовыми станциями. Например, можно установить газотурбинную электростанцию комбинированного цикла (ГТС), которая будет использовать уходящие газы после доменных печей и кислородного конвертора для выработки электроэнергии. Экономический эффект может достигаться за счет использования полученной электроэнергии для собственных нужд. Однако, если промышленное предприятие не использует конвертерные газы в качестве

вторичных энергоресурсов, то такая схема может быть неприменимой, потому что доменный газ используется для производства на предприятии. ТЭЦ обычно используют вторичные горючие газы, но их сжигание может быть ограничено в периоды спада производства. Более дешевым и менее сложным способом улучшения эффективности может быть модернизация тепловой схемы, существующей ТЭЦ, хотя это также может быть затруднительным и дорогостоящим процессом.

Главным объектом интереса является усовершенствование технологических схем, например, введение утилизационных установок вторичных источников низкопотенциальной тепла (ВИНТ). Это позволит эффективно использовать потенциал ВИНТ, снизить воздействие на окружающую среду и уменьшить стоимость производства тепла и электроэнергии.

Одним из наиболее эффективных способов утилизации тепла вторичных энергетических ресурсов является термохимическая рекуперация (ТХР). Технология ТХР заключается в использовании физического тепла отходящих газов для эндотермической переработки исходного топлива. Это позволяет получить большой запас химически связанной энергии в виде возросшей теплоты сгорания (на 1 кг исходного топлива). В отличие от традиционных высокотемпературных установок (ВТУ), где энергия топлива превращается в теплоту непосредственно при его сжигании, в установках с ТХР процесс превращения энергии топлива разбивается на две стадии: первая стадия – нагрев реакционной смеси и проведение эндотермических реакций, вторая стадия – сжигание продуктов реакции. Таким образом, конвертированный газ имеет большую теплоту сгорания по сравнению с исходным топливом.

С помощью термохимической рекуперации тепла предполагается достичь КПД промышленных огнетехнических установок (ОТУ) на уровне 90-95%. Для этого необходимо, чтобы температура отходящих дымовых газов была не менее 700-800°C. Продукты реформинга природного газа содержат горючие

компоненты (CO , H_2 , CH_4), которые могут быть использованы в качестве энергетического топлива для ОТУ, что снизит потребление исходного топлива. Горючие компоненты также могут быть использованы для производства различных органических веществ, таких как аммиак, метанол и водород, что позволяет снизить загрязнение окружающей среды. При реформинге природного газа с использованием пара и диоксида углерода образуется больше водорода, чем монооксида углерода, что также способствует снижению выбросов диоксида углерода [7].

1.2 Обзор исследований по теме ТХР

Описанные выше аргументы позволяют обоснованно полагать, что ископаемые виды топлива и, в частности, природный газ будут основным источником энергии в ближайшие десятилетия.

В свете глобального стремления к использованию водорода в качестве источника энергии [8–10], система термохимической рекуперации с эндотермической конверсией углеводородного топлива может служить для производства водорода непосредственно на месте его потребления (бортовая технология производства водорода) [11]. В последнее время опубликованы многочисленные статьи, посвященные термохимической рекуперации тепла. Пащенко Д.И. в своей обзорной работе описывает многочисленные аспекты этих исследований [12]. Многие исследователи видят термохимическую рекуперацию одним из наиболее перспективных подходов к улучшению энергоэффективности и экологичности техники, работающей на топливе [13–16].

Термохимические системы рекуперации тепла можно разделить по следующим критериям: тип топлива, вид окислителя и температура отходящих газов, как это показано на рисунке 1.1. В основном для термохимической рекуперации подходят три типа топлива: газообразное (природный газ, пропан), жидкое (этанол, метанол, дизель) и твердое (разные виды угля). Пар является

наиболее часто используемым окислителем для термохимической рекуперации, хотя углекислый газ и дымовые газы тоже могут использоваться в этой роли.

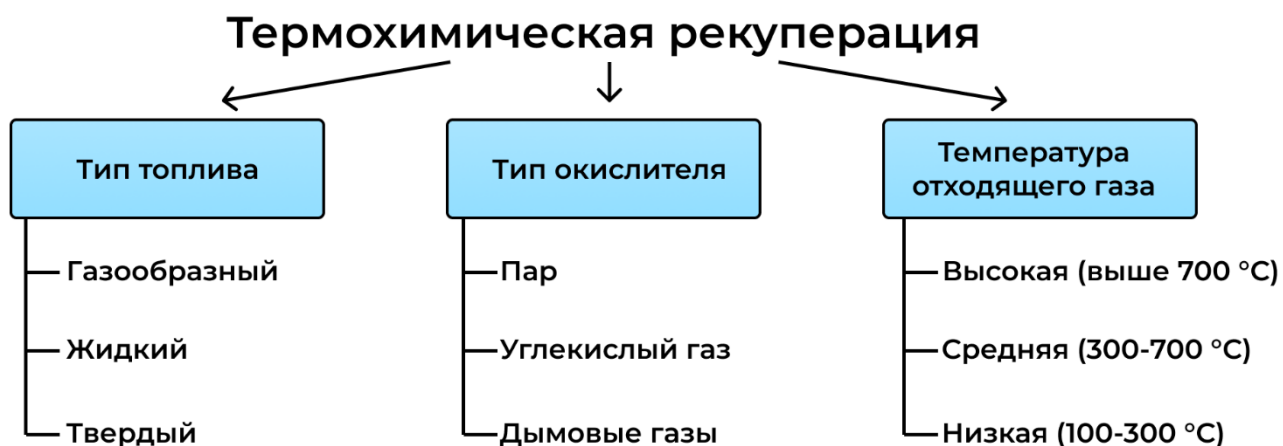


Рис. 1.1 Классификация систем термохимической рекуперации тепла отходящих дымовых газов.

Эффективность термохимических систем рекуперации в большей степени определяется рабочими параметрами, включая температуру. По этому параметру системы термохимической рекуперации могут быть классифицированы как высокотемпературные (более 700°C), среднетемпературные (300-700°C) и низкотемпературные (100-300°C). Один из ключевых критериев выбора эндотермического процесса для термохимической рекуперации – это температура [17].

Несмотря на то, что углеводородный реформинг известен уже более века, научные работы по термохимической рекуперации начали появляться только в начале 1960-х годов. Тартаковский и Шейнтух недавно представили всесторонний исторический обзор использования реформинга топлива в двигателях внутреннего сгорания [13]. В 1960-х годах уже обсуждалась идея использования реформинга углеводородного топлива для улучшения энергоэффективности потребления топлива [18]. Интересным фактом является то, что Ли и Виммер первоначально предлагали использовать реформинг топлива перед его сжиганием, как способ снижения загрязнения от двигателей с искровым зажиганием. Ли и Виммер [18] установили, что продукты парового

реформинга жидкого углеводородного топлива сгорают лучше на обедненной смеси и вызывают меньше загрязнения, чем пропан и метан.

Продолжение получила концепция использования продуктов реформинга в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания. Хаусман и Чернини [19] предложили метод парциального окисления бензина для получения топлива с высоким содержанием водорода как части встроенной технологии производства водорода. Они исследовали парциальное окисление бензина на основе никелевых катализаторов. Именно эти исследователи впервые изучили воздействие добавления продуктов реформинга в бензино-воздушную смесь в двигателях внутреннего сгорания. Хаусман и Чернини исследовали автотермическое парциальное окисление без внешнего источника тепла.

Линдстрем [20] был одним из первых, кто предложил использовать тепло отработанных газов двигателей внутреннего сгорания для реформинга топлива. Но его основная цель была в сокращении количества загрязняющих веществ в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания. Спустя несколько лет, Мартин [21] рассматривал двигатель внутреннего сгорания с реформером углеводородного топлива как систему для полного преобразования энергии, где повышение эффективности двигателя достигается за счет использования тепла отработанных газов для реформинга исходного топлива (бензина). В данном исследовании отработанное тепло двигателя использовалось для паровой конверсии бензина при температуре около 627°C на катализаторах.

В последующем, идея использования реформинга топлива перед его сжиганием в двигателе внутреннего сгорания стала широко обсуждаться в научных кругах. Недавние работы, описывающие влияние реформинга на характеристики сгорания и выбросы двигателей внутреннего сгорания, были опубликованы специалистами Лаборатории двигателей внутреннего сгорания Израильского технологического института Технион [22].

Термохимическая рекуперация (ТХР) реформингом жидких углеводородных топлив, как правило, обсуждалась в контексте двигателей

внутреннего сгорания (ДВС). Однако исследований 60-70-х годов прошлого столетия, связанных с ТХР путем реформинга природного газа, было выполнено не так много. Наиболее ранняя известная работа по термохимической рекуперации в промышленных газовых печах датируется патентом профессора Шульца 1961 года [23]. Шульц предложил применить паровую конверсию природного газа для рекуперации тепла в утилизаторе нагревательной печи непрерывного действия. Он предложил концепцию, в которой тепло отходящих газов используется для паровой конверсии природного газа. Синтез-газ после реформинга служил топливом для непрерывной печи нагрева заготовок.

Впоследствии в СССР продолжились исследования по промышленному использованию ТХР для увеличения энергоэффективности стекловаренных печей. В 1965 году в Московском энергетическом институте была организована научная группа для изучения ТХР под руководством Перелетова. Одним из ключевых достижений этой научной группы стала разработка и промышленное внедрение термохимической системы рекуперации тепла стекловаренной печи [24]. Исследователи продемонстрировали, что рекуперация тепла от отходящих дымовых газов может быть оптимизирована за счет его использования для реформинга природного газа в стекловаренной печи.

Первая известная публикация о применении термохимической рекуперации (ТХР) в газовых турбинах была статьей Олмстеда и Граймса, опубликованной в 1972 году [25]. Исследователи предложили частично заменить секцию пароперегревателя на установку для паровой конверсии метана. Тепло, выделяемое отходящими газами после прохождения газовой турбины, использовалось для протекания эндотермического процесса паровой конверсии метана. Затем продукты реформинга (так называемое синтез-топливо, содержащее водород, оксид и диоксид углерода, избыточный пар и нереформированный метан) направлялись в камеру сгорания турбины. В своей статье Олмстед и Граймс продемонстрировали, что смесь $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ поглощает тепло отходящих газов как термически (при увеличении температуры смеси), так

и химически (в процессе эндотермической реакции), что способствует более высокому уровню потенциальной рекуперации тепла от отходящих газов, по сравнению с обычной рекуперацией при использовании нагрева воздуха. В последующие годы концепция использования ТХР в ГТУ получила широкое распространение в научной среде.

Выводом из исторического обзора является то, что эпоха термохимической рекуперации тепла началась в 60-х годах 20-го века. В 60-70-х годах были получены первые экспериментальные и промышленные результаты применения термохимической рекуперации в двигателях внутреннего сгорания, промышленных печах и ГТУ. Интерес к термохимической рекуперации со стороны ученых и инженеров всего мира сохраняется на высоком уровне и в последующие десятилетия.

Центральная идея термохимической рекуперации заключается в использовании тепла отработавших газов для проведения эндотермической реакции реформинга углеводородного топлива. Основное различие между оборудованием, использующим топливо с ТХР, и традиционными системами заключается в том, что переход химической энергии топлива в тепловую форму происходит в два этапа [26; 27]. На первом этапе происходит эндотермический реформинг исходного углеводородного топлива с помощью тепла отработавших газов, что увеличивает теплоту сгорания продуктов реформинга в сравнении с исходным топливом (на 1 кг исходного топлива). На втором этапе продукты реформинга сжигаются как топливо.

На рисунке 1.2 представлено сравнение процессов превращения химической энергии топлива в тепловую энергию в ВТУ без и с ТХР, рассматривается реакция парового реформинга.

Но как будет показано далее, в термохимических системах рекуперации тепла могут быть использованы различные окислители. Из этой схемы также видно, что ТХР может использовать различные углеводородные топлива.

В одной из работ Пашенко Д.И. [17] обсуждаются критерии выбора эндотермического процесса для ТХР: доступность и низкая стоимость исходного топлива и окислителя; максимально возможная скорость рекуперации тепла; и максимальный коэффициент теплопередачи.

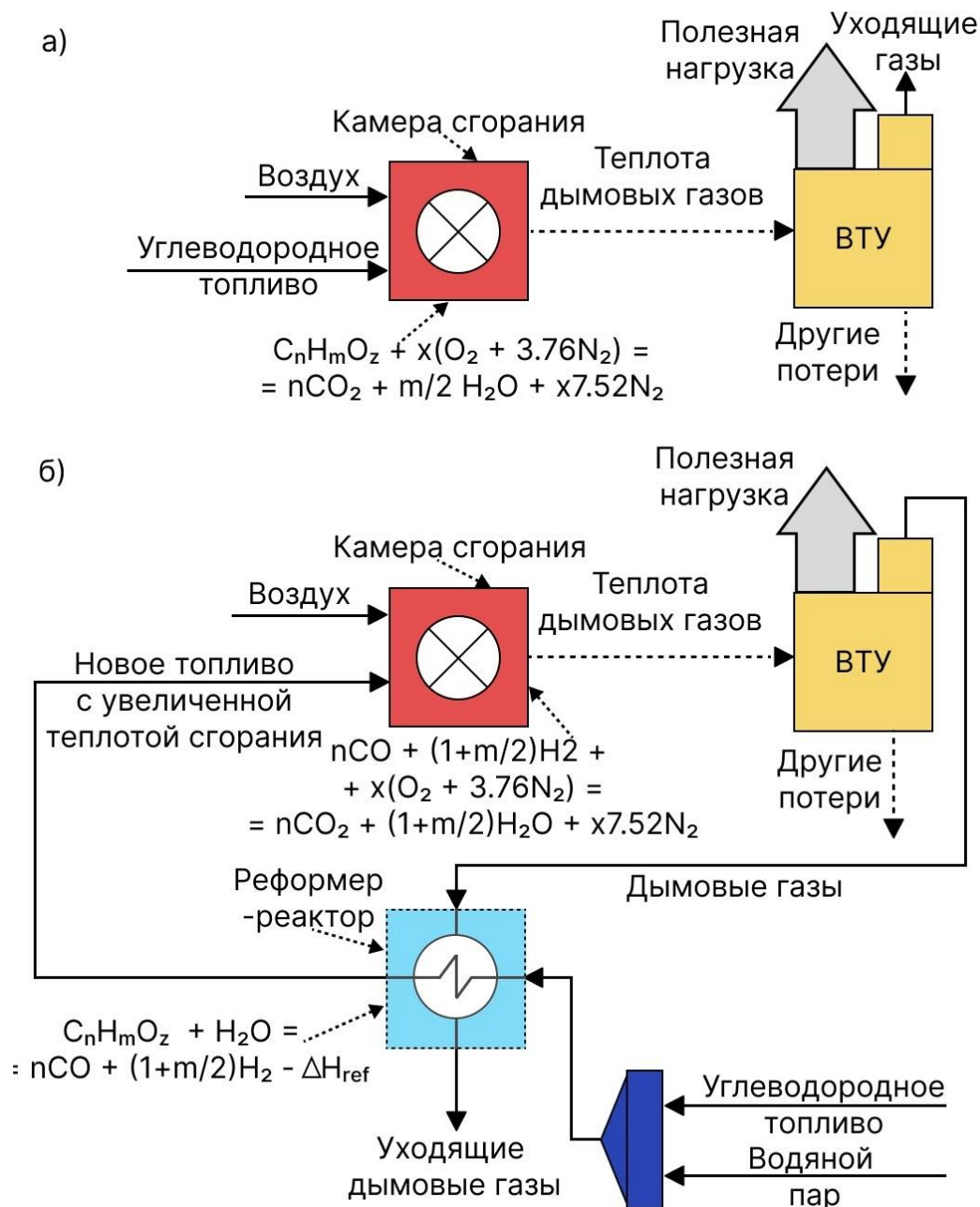


Рис. 1.2 Принципиальная схема трансформации химического тепла топлива в ВТУ: а) без термохимической рекуперации; б) с термохимической рекуперацией.

В термохимических системах рекуперации тепла может использоваться широкий спектр углеводородных топлив. Основная схема системы ТХР будет

примерно одинакова для разного оборудования, использующего топливо, включая ГТУ, двигатели внутреннего сгорания, промышленные печи и т.д. На рисунке 1.3 показана принципиальная схема высокотемпературной теплотехнологической установки с термохимической рекуперацией отходящего тепла за счет реформинга углеводородного топлива. На этой схеме рассмотрены два типа окислителей: пар и/или углекислый газ. В некоторых случаях дымовые газы (преимущественно содержащие смесь H_2O , CO_2 и N_2) используются в качестве окислителя для реформинга топлива [15; 28; 29].

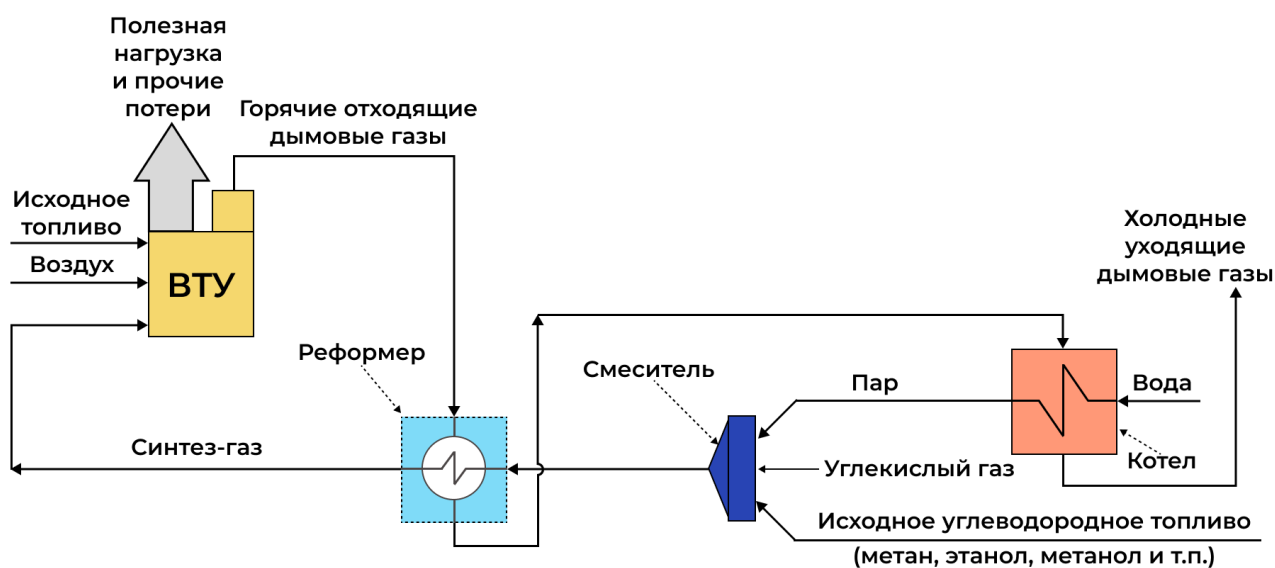


Рис. 1.3 Принципиальная схема высокотемпературной теплотехнологической установки с термохимической рекуперацией отходящего тепла реформингом углеводородного топлива.

В реформере проходит множество химических реакций. Например, в случае паровой конверсии метана, в реформере протекают 11 ключевых реакций [30]. В таблице 1.1 представлены различные эндотермические реакции, используемые в системах термохимической рекуперации тепла дымовых газов. В таблице 1.1 используются следующие обозначения:

$Q_{\text{р исх.}}^{\text{н}}$, МДж/кг – низшая теплота сгорания на 1 кг исходного углеводородного топлива;

ΔH_{298}^0 , кДж/моль – энтальпия реакции реформинга;

$Q_{p\text{ с.г.}}^H$, МДж/кг_{исх} – низшая теплота сгорания синтез газа, образованного после реформинга на 1 кг исходного углеводородного топлива;

η_q – коэффициент теплового преобразования. Отношение $Q_{p\text{ с.г.}}^H$ на $Q_{p\text{ исх.}}^H$.

Таблица 1.1 Сравнение различных эндотермических процессов термохимической рекуперации отходящего тепла.

Химическая реакция	$Q_{p\text{ исх.}}^H$, МДж/кг	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	$Q_{p\text{ с.г.}}^H$, МДж/кг _{исх}	η_q
1. $CH_4 + H_2O \leftrightarrow$ $\leftrightarrow CO + 3H_2$ [31]	50,009	206,1	62,854	1,2568
2. $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow$ $\leftrightarrow 2CO + 2H_2$ [32]	50,009	247,3	65,410	1,3070
3. $C_3H_8 + 3H_2O \leftrightarrow$ $\leftrightarrow 3CO + 7H_2$ [33]	46,357	499,1	57,674	1,1829
4. $C_3H_8 + 3CO_2 \leftrightarrow$ $\leftrightarrow 6CO + 4H_2$ [34]	46,357	620,3	60,418	1,3033
5. $CH_3OH \leftrightarrow$ $\leftrightarrow CO + H_2$ [35]	19,930	91,0	22,772	1,1426
6. $C_2H_5OH + H_2O \leftrightarrow$ $\leftrightarrow 2CO + 4H_2$ [36]	26,700	210,2	34,514	1,1565
7. $C_3H_5(OH)_3 \leftrightarrow$ $\leftrightarrow 3CO + 4H_2$ [37]	16,830	251,2	19,709	1,1719
8. $C_8H_{18} + 8H_2O \leftrightarrow$ $\leftrightarrow 8CO + 17H_2$ [38]	44,427	1310,0	55,895	1,2581

Из данных в таблице 1.1 можно видеть, что наибольший коэффициент теплового преобразования достигается в двух реакциях: сухой конверсии метана (2) и пропана (4), где коэффициенты теплового преобразования превышают 1,3. Наименьший коэффициент теплового преобразования отмечен при паровой конверсии этанола (6) и разложении метанола (5) и глицерина (7). В таблице 1.1 представлены стехиометрические реакции, однако эти реакции сопровождаются большим количеством других побочных реакций.

Состав синтез-газа после процессов реформинга или разложения зависит от многих факторов, включая температуру, давление, состав исходной реакционной смеси, и тип используемых катализаторов (особенно при реформинге и разложении спиртов).

Новые исследования в области ТХР с использованием реформинга жидких углеводородных топлив представляют собой разнообразный спектр работ. Поран и его коллеги изучали ТХР с применением реформинга метанола [39–43]. Тартаковский и др. провели анализ работы двигателя с искровым зажиганием при использовании синтез-газа, полученного в результате реформинга метанола и этанола [22; 44–46].

Чакраварти и его коллеги исследовали теоретические возможности термохимической рекуперации тепла отработавших газов на основе реформинга этанола и изеооктана для двигателей внутреннего сгорания [16]. Габер и другие ученые представили результаты термодинамического анализа и экспериментального исследования системы рекуперации тепла на основе триреформинга легких нефтепродуктов [47].

Вернон и его команда исследовали возможность рекуперации тепла отработавших газов с использованием ТХР на основе паровой конверсии этанола для двигателей внутреннего сгорания с обогащением водородом [48]. Чередниченко и Сербин представили результаты энергетического анализа силовой установки судна с термохимической рекуперацией тепла на основе процесса реформинга дизельного топлива [49].

Цинь и его коллеги провели экспериментальное исследование процесса термохимической рекуперации с использованием реформинга н-декана для охлаждения газотурбинных двигателей с воздушным охлаждением [50]. Одно из перспективных направлений использования термохимической рекуперации – это тепловая защита термически напряженных конструкций. Люнг и другие ученые предложили использовать термохимическую рекуперацию для увеличения тепловой эффективности топлива и рекуперации тепла отработавших газов с

помощью окислительного реформинга биоэтанола [51]. Тола и Лонис предложили газовую турбину с термохимической рекуперацией, работающую на возобновляемом метаноле [52].

Ван и его коллеги провели исследование производительности микрореактора с ребрами для паровой конверсии метанола, с рекуперацией отходящего тепла [53]. Пан и его команда разработали руководство по эксплуатации и стратегии управления для использования термохимической рекуперации отработавших газов на основе паровой конверсии дизельного топлива в судовых двигателях [54].

Сан и соавторы провели исследование использования ТХР в четырехцилиндровом двигателе на природном газе с искровым зажиганием во впускном коллекторе [55]. Реакции газификации угля являются сильно эндотермическими, что обуславливает наличие исследований о применении процессов газификации угля для термохимической рекуперации тепла.

Кучонтара и его коллеги представили комплексную систему, объединяющую термохимический рекуперационный цикл газификации угля и топливную элементную технологию для производства электричества [56]. Они предложили интегрированный энергетический цикл, основанный на термохимической рекуперации через газификацию угля и твердооксидный топливный элемент. Было показано, что эффективность цикла с ТХР на основе газификации угля повышается с 39,5% (по высшей теплоте сгорания) без твердооксидного топливного элемента до примерно 45% с твердооксидным топливным элементом.

Хаяши и его коллеги предложили использовать паровую газификацию углеродсодержащих твердых топлив для термохимической рекуперации с целью увеличения эффективности теплоэлектростанций и производства водорода [57; 58]. Исследователи проанализировали различные виды твердого топлива, включая биомассу и бурый уголь, а также различные окислители, включая парокислородную и паровоздушную смеси.

Пащенко Д.И. опубликовал работу, посвященную применению термохимической рекуперации тепла путем газификации угля в промышленных печах [59]. Основной задачей этого исследования было определение степени рекуперации тепла для различных базовых схем ТХР при газификации угля. Исследование показало, что максимальная степень рекуперации тепла, равная 0,97, может быть достигнута при пароуглеродном соотношении 1, при температуре отходящих газов 800°C.

В последнее время, с учетом необходимости снижения уровня выбросов углерода от топливного оборудования, многие государственные политики и стратегии начали активно отражать этот вопрос. Интересным подходом к безуглеродной термохимической рекуперации тепла в топливных системах является использование ТХР, основанного на процессе разложения аммиака [60]. Ситтихомпу и его коллеги предложили систему рекуперации энергии отработавших газов через каталитическое разложение аммиака для получения водорода в транспортных средствах с низким уровнем углерода [61]. Авторы продемонстрировали, что продукты разложения аммиака содержат до 15% больше химической энергии (на основе низшей теплоты сгорания) по сравнению с исходным аммиаком. Ван и его команда рассматривали разложение аммиака как технологию производства водорода на борту транспортного средства [62]. Они предложили использовать тепло отработавших газов для эндотермического процесса разложения аммиака.

Несмотря на широкий спектр термохимических технологий рекуперации тепла, ТХР, основанный на конверсии природного газа, остается одним из наиболее распространенных подходов.

1.3 ТХР путем конверсии природного газа

Множество исследований было посвящено термохимической рекуперации отходящего тепла с использованием конверсии метана. Известно, что степень конверсии метана приближается к 100% при температурах выше 700-800°C, что

делает конверсию метана особенно применимой для рекуперации высокотемпературного тепла. В этом контексте, в данном разделе представлены обзоры исследований ТХР в промышленных печах, ГТУ и др. Работы и патенты по термохимической рекуперации могут быть классифицированы на три категории: исследования промышленного применения, лабораторные испытания и результаты моделирования.

1.3.1 Промышленное применение

Обычно, промышленные печи имеют внушительную температуру отработавших газов. В таблице 1.2 представлены тепловые параметры нескольких промышленных печей. В данной таблице процент потери тепла отходящих газов выражен как отношение энтальпии отработавших газов после прохождения через печь к общей энтальпии внутри печи.

Таблица 1.2 Тепловые характеристики высокотемпературных теплотехнологических установок [63].

Тип печи	Температура в рабочем пространстве, °C	Температура дымовых газов, °C	Потери тепла с дымовыми газами, %
Сталеплавильные печи	1650-1750	1550-1600	65-75
Нагревательные колодцы	1350-1450	1250-1350	55-60
Кузнечные камерные печи	1300-1400	1100-1200	55-65
Методические нагревательные печи	1300-1400	900-1100	30-45
Стекловаренные печи	1600-1700	1000-1100	50-60

Основным видом топлива для промышленных газовых печей является природный газ, главным компонентом которого является метан. При температурах свыше 800°C , конверсия метана через паровую и углекислотную конверсию стремится к 100%. В связи с этим, процессы конверсии метана (с использованием пара, углекислого газа или отработавших газов) стали широко применяться в термохимических системах рекуперации тепла для утилизации тепла от промышленных газовых печей. Исследования ТХР через реформинг метана можно условно разделить на три категории: промышленное использование, лабораторные испытания и теоретический (численный) анализ. Среди экспериментальных исследований стоит отметить работы, выполненные в СССР, где различные научные группы реализовали разнообразные системы термохимической рекуперации в промышленности.

Одним из первых результатов промышленного применения системы ТХР паровой конверсии метана стала стекловаренная печь, разработанная специалистами МЭИ в сотрудничестве с Гусевским заводом стекловолокна [64; 65]. Детальная схема этой стекловаренной печи с ТХР изображена на рисунке 1.4.

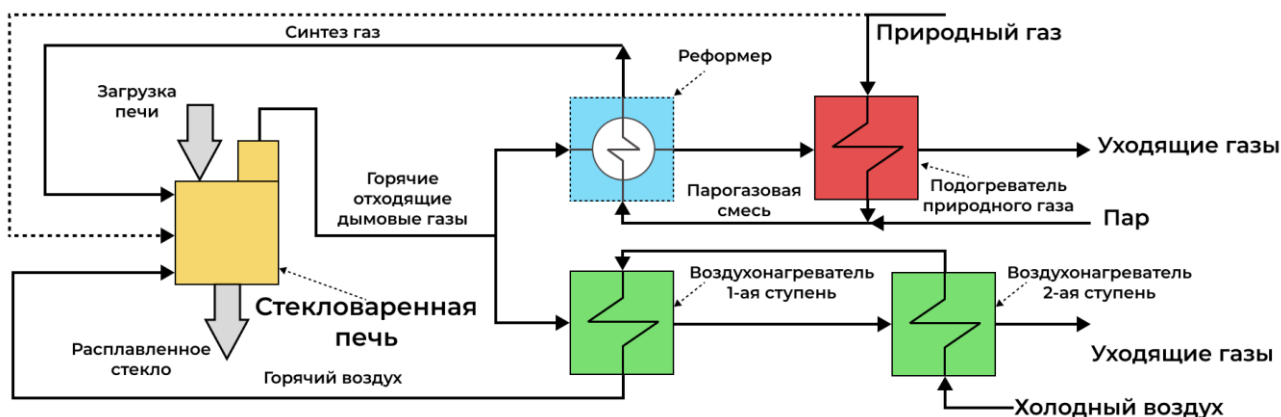


Рис. 1.4 Принципиальная схема стекловаренной печи с ТХР [64; 65].

На схеме использована система ТХР с включением системы воздушного нагрева. Горячие отработавшие дымовые газы разделяются на два потока. Первый поток направляется на реформирование природного газа в реформере. Отработавшие газы после установки реформирования с промежуточным

охлаждением используются для предварительного нагрева природного газа. Второй поток горячих отработавших газов после стекловаренной печи проходит через две стадии воздушного нагревателя. И синтез-газ после установки конверсии, и горячий воздух после воздушного нагревателя используются для сжигания в стекловаренной печи. Исследования Перелетова и его коллег показали, что потребление топлива на 1 кг загрузки уменьшилось с 0,74 до 0,524 м³, то есть на 29,2%, или в 1,41 раза, при работе печи с термохимической рекуперацией по сравнению с печью без термохимической рекуперации. Они также экспериментально доказали, что потребление топлива на 1 кг стекловолокна уменьшилось с 1,34 до 0,994 м³, то есть на 25,8%, или в 1,35 раза. Таким образом, в стекловаренной печи с термохимической рекуперацией максимальный уровень рекуперации тепла достиг 0,621. В таблице 1.3 приведены результаты промышленных испытаний стекловаренной печи без ТХР и с ТХР.

Основные выводы из этого промышленного исследования ТХР в стекловаренной печи были следующими:

- Применение термохимической рекуперации снижает потребление топлива;
- Уровень возврата тепла у печи с ТХР в два раза превосходит аналогичный показатель печи без использования ТХР;
- Для отработанных газов высокой температуры, системы ТХР могут быть интегрированы с системами рекуперации тепла, включающими предварительный подогрев воздуха.

Таблица 1.3 Результаты промышленных испытаний стекловаренной печи без ТХР и с ТХР [64].

Параметр	Без ТХР	С ТХР		
		1	2	3
Расход газа, м ³ /ч	140	115	116	102
Расход воздуха, м ³ /ч	1500	1185	1280	1150
Расход пара, кг/ч	–	162	190	157
Температура горячего воздуха, °С	725	365	425	610
Температура паровоздушной смеси, °С	–	380	340	310
Температура синтез газа, °С	–	917	883	858
Конверсия метана, %	–	90	79	65
Степень рекуперации отходящего тепла	0,332	0,550	0,558	0,621

В 1986 году голландский институт VEG-Gas и TNO представили результаты промышленного использования термохимической системы возврата тепла в стекловаренной печи [66; 67]. Рабочая схема стекловаренной печи представлена на рисунке 1.5.

В соответствии с этой схемой, дымовые газы после стекловаренной печи с температурой около 1400°С последовательно проходят через рекуператор, реформер, подогреватель парогазовой смеси и котел. Охлажденные дымовые газы после рекуператора используются для подогрева реакционной зоны установки реформинга, где парогазовая смесь превращается в синтез-газ.

В этой схеме установка конверсии природного газа представляет собой теплообменник, в котором реакционная зона наполнена катализаторами. В реформере энтальпия дымовых газов преобразуется в энтальпию синтез-газа и в химическую энергию (в виде увеличения теплоты сгорания по сравнению с исходным топливом). Горячий воздух (700–800°С) после рекуператора и горячий синтез-газ (550–700°С) подаются в стекловаренную печь. Стекловаренная печь с системой термохимической рекуперации, как отмечается в [66; 67], имеет следующие преимущества:

- Степень рекуперации тепла отходящих дымовых газов составляет 65-70%;
- В результате реформинга образуется синтез-газ, сжигание которого приводит к снижению содержания азота в дымовых газах, по сравнению со сжиганием исходного топлива;
- Использование системы термохимической рекуперации в стекловаренной печи с производительностью 250 тонн стекла в сутки приводит к сокращению энергозатрат на 10-15%.

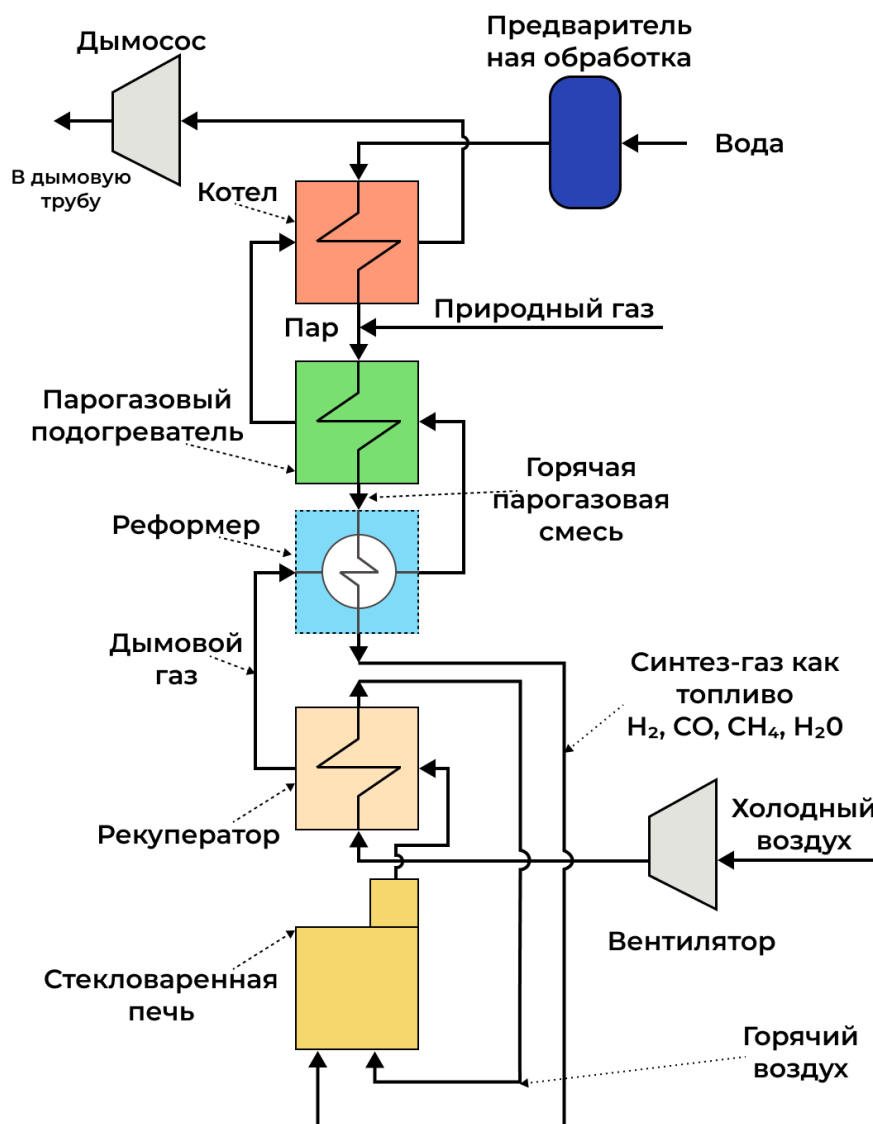


Рис. 1.5 Принципиальная схема стекловаренной печи с ТХР, разработанная голландским институтом VEG-Gas и TNO [66; 67].

Два промышленных применения системы термохимической рекуперации (ТХР) использовали реформеры в качестве рекуперативных теплообменников. В Павизе (Мексика) была реализована регенеративная система ТХР для кислородно-топливной стекловаренной печи с производительностью 50 тонн в сутки [68; 69]. Кобаяши запатентовал термохимический регенеративный процесс рекуперации тепла, используя конверсию метана [70]. Авторы проекта указывают, что использование ТХР может снизить расход топлива на 30% по сравнению с простой тепловой рекуперацией (нагрев воздуха).

Технология термохимической рекуперации OPTIMELT™ использует конверсию природного газа для рекуперации тепла из дымовых газов. Согласно отчету [68], система термохимической рекуперации OPTIMELT™ проста в использовании и работает при атмосферном давлении без катализатора для процесса конверсии природного газа. Чистый пар широко применяется в термохимической рекуперации, но дымовые газы после газовой печи в основном состоят из азота, углекислого газа и водяного пара. Согласно таблице 1.1, в качестве окислителя может использоваться как пар, так и диоксид углерода.

В СССР в 1982 году была построена термическая печь с ТХР под руководством Носача [29]. В данной системе ТХР, природный газ подвергался реформингу с использованием дымовых газов, содержащих пар и диоксид углерода. Принципиальная схема этой системы ТХР представлена на рисунке 1.6.

Отличительной особенностью такой системы является отсутствие необходимости получения окислителя, а пар и диоксид углерода из дымовых газов используются в процессе конверсии природного газа.

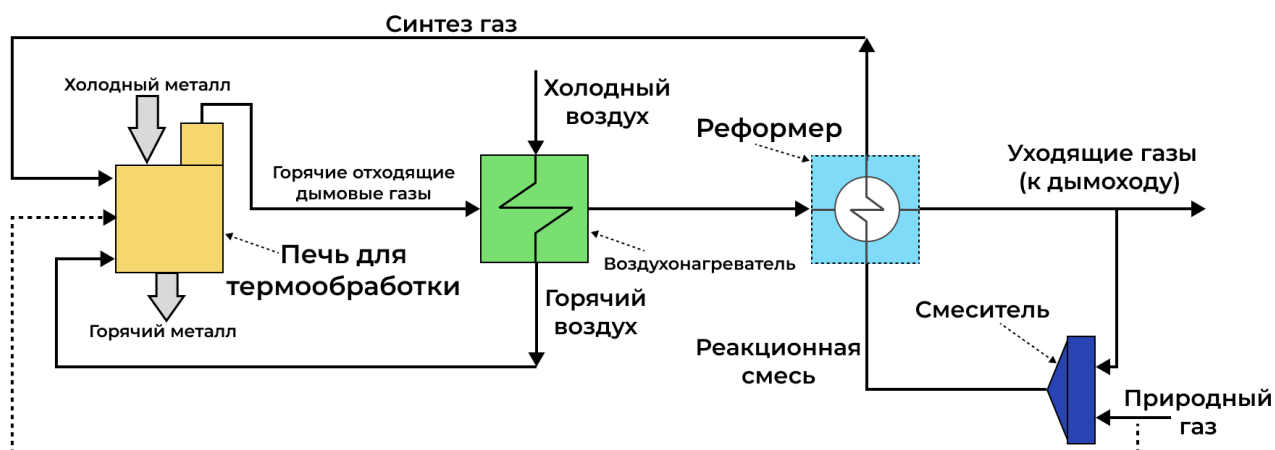


Рис. 1.6 Принципиальная схема печи термообработки с ТХР конверсией природного газа с дымовыми газами [29].

Результаты промышленного испытания данной термической печи приведены в таблице 1.4.

Согласно данным таблицы 1.4, печь с ТХР и термической рекуперацией (нагревом воздуха) позволила увеличить коэффициент полезного использования топлива с 54,1% до 91,5% по сравнению с печью без ТХР. Эти результаты свидетельствуют о практически полной рекуперации отходящего тепла с использованием ТХР.

Таблица 1.4 Результаты промышленных испытаний термической печи без ТХР и с ТХР с использованием конверсии природного газа дымовыми газами [29].

Параметр	Без ТХР	С ТХР
Потребление природного газа, м ³ /ч	22,7	13,0
Мощность печи, кг/ч	103	187
Температура горячего металла, °С	1000	1000
Температура дымовых газов после топki, °С	1060	1050
Температура уходящих газов, °С	1060	200
Температура горячего воздуха, °С	—	660
Температура синтез-газа, °С	—	640
Коэффициент использования топлива, %	54,1	91,5
Расход тепла на 1 кг металла, кДж/кг	7571	2388

Промышленная эксплуатация систем ТХР показывает их высокую эффективность, однако возникают проблемы, такие как отравление катализатора и прогорание стенок реформера. Поэтому перед промышленной эксплуатацией важно провести тщательное тестирование систем ТХР в лабораторных условиях.

1.3.2 Лабораторные тесты

Специалисты ГТИ (GTI) Газотехнологического института (Рю, Козлов, Хинкис, Курек) сообщили о применении термохимической рекуперации для повышения энергоэффективности стекловаренных печей [71]. В своем отчете Рю и его коллеги представили результаты применения системы ТХР на малотоннажной стеклоплавильной установке производительностью 5 тонн в час. Эти результаты были сопоставлены с экспериментальными данными. Пилотные испытания ТХР показали незначительное снижение результатов по сравнению с моделированием. Кроме того, авторы представили фотографии опытно-промышленной установки ТХР, разработанной совместно с Thermal Transfer Inc. Основным элементом системы ТХР является рекуперативный трубчатый реформер метана. Экспериментальная система ТХР была интегрирована с лабораторной печью. Эксперименты и расчеты показали, что общая экономия топлива от ТХР составляет от 25% до 30% по сравнению с системой рекуперации, основанной на предварительном подогреве воздуха. Некоторые характеристики этого экспериментального стенда с ТХР приведены ниже:

- Температура отходящих газов на входе: 1040°C;
- Расход отработавших газов: до 225 м³/ч;
- Расход реформированного топлива: до 85 м³/ч;
- Температура реформинга: 760°C;
- Энергозатраты печи: 150 кВт·ч;
- Система ТХР работала на основе паровой конверсии метана.

Сикирица и его коллеги сообщили о результатах экспериментов, проведенных на установке термохимической рекуперации [72]. Они

обнаружили, что тепловой КПД печи с ТХР увеличивается на 15-35%, а расход природного газа снижается на 15-60% по сравнению с традиционной системой тепловой рекуперации, где обычно предварительно подогревается только воздух для горения. Кроме того, авторы показали, что использование ТХР также позволяет существенно снизить выбросы загрязняющих веществ в атмосферу на 30-80%. Сикирица и его коллеги сделали вывод о том, что термохимическая рекуперация с использованием паровой конверсии метана может быть применена в широком спектре промышленных печей. Авторы ожидают, что ТХР станет важным вариантом для промышленности в будущем при решении проблемы энергоэффективности, и что ГТИ (GTI) сыграет ключевую роль во внедрении этой технологии на рынок.

Специалисты Технологического университета Граца опубликовали серию статей об экспериментальных исследованиях эффективности термохимической рекуперации в лабораторных условиях. Габер и его коллеги исследовали термохимическую рекуперацию через естественный реформинг [73–76]. Они также провели экспериментальное исследование термохимической регенерации с использованием кислородно-топливных отработавших газов [74].

Авторы провели исследования эффективности паровой-сухой конверсии метана (би-реформинга) и паровой-сухой конверсии метана с добавлением кислорода (три-реформинга). Главное отличие этих процессов от ранее рассмотренных исследований заключается в использовании кислорода для сжигания метана. В результате уходящие газы состоят в основном из пара и углекислого газа, которые являются основными окислителями для паровой конверсии метана. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.7.

Габер и его коллеги исследовали различные варианты реформинга метана, включая реформинг метана с отработавшим газом, отработавшим газом с добавлением пара, отработавшим газом с добавлением кислорода и отработавшим газом с добавлением пара и кислорода. Основное внимание было

уделено изучению характеристик реформинга и условий образования углерода. Главной целью работы было исследование характеристик реформинга и долговременной стабильности никелевого катализатора. Авторы выявили, что стабильность процесса реформинга метана для применения ТХР сильно ограничивается отложением углерода на частицах катализатора. Основные выводы работы заключаются в следующем:

- при низком соотношении окислитель/метан наблюдается значительное отложение углерода;
- добавление кислорода в реакционную смесь приводит к увеличению конверсии метана и снижению отложения углерода;
- установка ТХР продемонстрировала стабильную работу с постоянными характеристиками реформинга не менее 1350 минут.

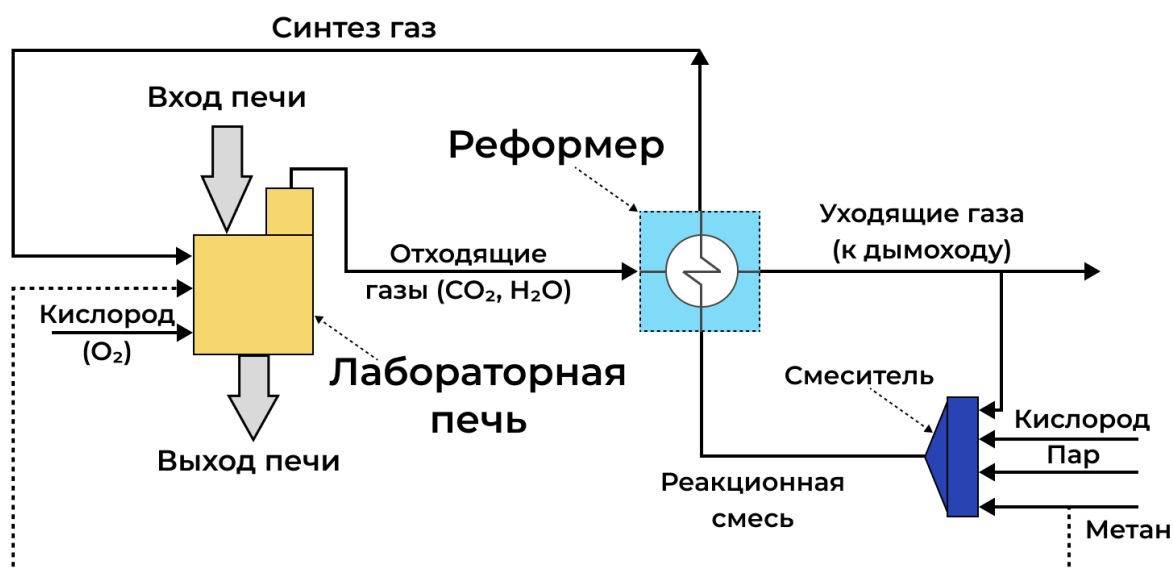


Рис. 1.7 Экспериментальная установка для исследования би- и триреформинга метана [74].

Научная группа из Технологического университета Граца определила возможность утилизации отработанного тепла в стационарной установке термохимического реформинга на основе экспериментальных результатов [76]. Вахтер и его коллеги исследовали систему ТХР, в которой окислители (пар и углекислый газ) для процесса реформинга метана брались из уходящих газов. Они обнаружили, что эффективность увеличивается на 13,4% и 17,9% во время

термохимической рекуперации тепла уходящих газов. Они также сообщили, что для достижения максимальной рекуперации отработанного тепла необходимо установить максимальную скорость рециркуляции уходящих газов. Концепция термохимической рекуперации может быть применена для утилизации тепла с расплавленными шлаками после доменных печей.

В 1997 году Касаи и его коллеги предложили использовать горячий расплавленный шлак для процесса паровой конверсии метана. Они исследовали кинетические характеристики процесса паровой конверсии метана и отложения углерода на поверхности катализатора. Они также изучили влияние состава шлака на характеристики реформинга метана. Принципиальная схема термохимической системы утилизации тепла из расплавленного шлака представлена на рисунке 1.8.

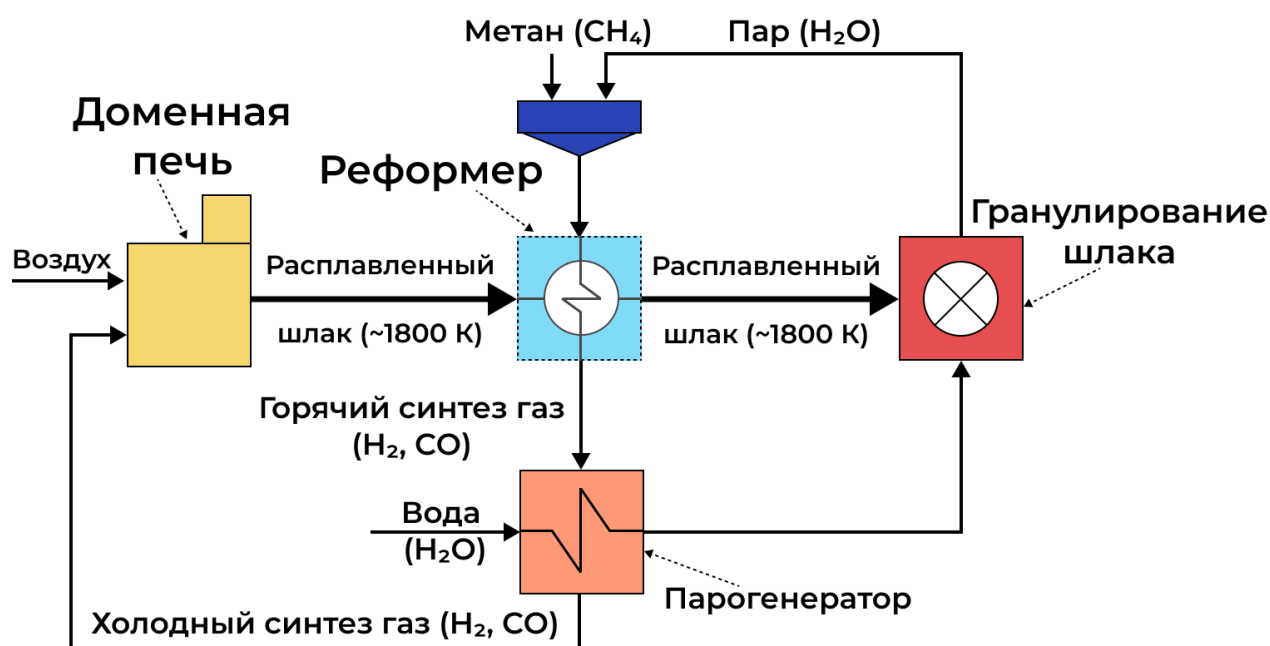


Рис. 1.8 Принципиальная схема концепции термохимической системы рекуперации тепла из расплавленного шлака [76].

На данной схеме пар используется для паровой конверсии метана после процесса грануляции шлака. Кроме того, горячий синтез-газ применяется для производства пара в парогенераторе. Выводы этой статьи сводятся к следующему:

- Концентрация метана и пара во входной реакционной смеси оказывает влияние на скорость реакции на образцах шлака без добавления серы. Однако при отношении метана к пару менее 0,25 концентрация пара становится незначительной.
- Разложение метана становится определяющим этапом реакции при наличии определенного количества серы в шлаке или при более низком отношении метана к пару во входной реакционной смеси.

В контексте использования шлакового тепла, работы Пурванто и Акиямы заслуживают внимания [77]. В своей статье авторы провели экспериментальное исследование процесса сухого реформинга метана с использованием тепла расплавленного шлака для производства водорода. Они отметили, что горячие шлаки не только являются источником тепла, но и хорошим катализатором для реформинга метана углекислым газом. Пурванто и Акияма пришли к выводу, что новый энергосберегающий процесс производства водорода, основанный на концепции термохимического преобразования, где тепло расплавленного шлака используется для эндотермической реакции, может снизить выбросы углекислого газа и повысить энергоэффективность процесса получения водорода.

Одним из интересных аспектов термохимической рекуперации является использование термохимического преобразования ядерного тепла в химическую энергию при паровой конверсии метана. В 1975 году в Германии были проведены первые экспериментальные исследования этого пути термохимического преобразования [78]. В лаборатории была испытана схема ADAM/EVA, где тепло, выделяемое охлаждающим газом ядерного реактора, преобразовывалось в химическую энергию через паровой реформинг (EVA). В экспериментах смесь пара/метана подавалась в реформер с температурой от 400 до 550°C и давлением от 2,5 до 3,5 МПа. Основное внимание исследователей было сосредоточено на изучении процесса паровой конверсии метана с точки зрения возможности использования ядерного тепла. В 1975 году авторы

отметили, что использование ядерного тепла в этом процессе требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований, прежде чем можно будет достичь экономической и технической оптимизации комбинированной ядерно-химической установки. С тех пор многие аспекты были подробно изучены, и термохимическое преобразование через реформинг метана широко обсуждается в промышленности и научном сообществе.

1.3.3 Анализ моделирования

Термодинамический анализ является широко используемым методом для имитационного анализа. Одной из особенностей термодинамического анализа термохимической системы рекуперации тепла является моделирование химических процессов в реформере. Равновесный состав синтез-газа после реформинга зависит от температуры, давления и соотношения окислителя и топлива. В работе Маруоки и соавторов [79] было представлено технико-экономическое обоснование использования химического рекуператора для утилизации сбросного тепла в сталелитейной промышленности. Они предложили термохимическую систему рекуперации, в которой горячие отходы металлургического производства накапливаются и используются в эндотермическом процессе паровой конверсии метана в качестве источника тепла. Авторы провели расчеты теплового и материального баланса на основе разработанной модели, которая позволяет прогнозировать энергоэффективность. Они установили, что потери эксергии в печи с термохимической системой рекуперации тепла составляют всего 15% от общих потерь эксергии в печи с обычными системами рекуперации. Кроме того, Маруока и соавторы определили экологические и экономические выгоды от использования системы ТХР. Они сообщили, что снижение выбросов CO_2 за счет системы ТХР составляет около 2,05 млн тонн в год для сталелитейной промышленности Японии, а экономическая выгода от использования систем ТХР для паровой

конверсии метана составляет около 409 миллионов долларов США и 1945 миллионов долларов США в год для сбрасываемого газа и шлака соответственно.

Для термодинамического анализа термохимической рекуперации используются различные процессы, включающие химические реакции в реформере, парообразование в парогенераторе и подогрев парометановой смеси. Для анализа таких больших систем часто применяется специализированное программное обеспечение, такое как Aspen Hysys или Aspen Plus. В работе Попова и соавторов [15] представлены результаты термодинамического анализа различных схем термохимической рекуперации в промышленной газовой печи. Термодинамический анализ был выполнен с использованием программных пакетов Aspen Plus и MathCad. В данной работе была проанализирована система ТХР, основанная на реформинге природного газа с использованием дымовых газов и парогазовой смеси. Расчеты были выполнены для стекловаренной печи с производительностью 250 тонн в сутки и температурой уходящих газов 1500°C. Авторы установили, что в случае термохимической рекуперации паровой конверсией природного газа расход топлива снижается до 34% по сравнению с традиционной рекуперацией, основанной на предварительном подогреве воздуха до 800°C. Коэффициент рекуперации тепла составляет 0,74 для стекловаренной печи с ТХР паровой конверсией природного газа, в то время как для системы рекуперации, основанной на предварительном подогреве воздуха до 800°C, этот коэффициент составляет 0,38. Таким образом, авторы делают вывод о высокой эффективности системы ТХР на основе паровой конверсии природного газа.

Попов и соавторы [15] провели анализ влияния мольной доли кислорода в воздухе на горение в схеме ТХР реформингом природного газа с дымовыми газами. Они обнаружили, что увеличение концентрации кислорода приводит к снижению концентрации азота в продуктах сгорания (дымовых газах), которые используются для реформинга природного газа. Также было исследовано влияние объемной доли рециркулируемых дымовых газов на расход энергии на

килограмм стекла. Установлено, что минимальный удельный расход энергии достигается в диапазоне объемной доли оборотных дымовых газов от 0,21 до 0,25. При объемной концентрации кислорода в атмосферном воздухе равной 0,21, максимальная эффективность достигается при объемной доле рециркулирующих дымовых газов 0,23.

В этой же статье Попов и соавторы исследовали эффективность системы ТХР на основе реформинга природного газа с использованием смеси дымовых газов и пара. Они обнаружили, что зависимость удельного расхода первичной энергии от объемной доли рециркулируемых отходящих газов, используемых в качестве окислителя для процесса реформинга, носит немонотонный характер и имеет минимум в диапазоне значений 0,19-0,22 указанной объемной доли. Были проведены сравнения удельных энергозатрат на 1 килограмм стекла для различных принципиальных схем системы ТХР при использовании атмосферного воздуха, результаты представлены ниже:

- ТХР на основе реформинга природного газа с паром достигает энергетической эффективности 4,73 МДж/кг при соотношении пар/метан = 2/1 и 4,97 МДж/кг при соотношении пар/метан = 3/1.
- ТХР на основе реформинга природного газа с дымовыми газами достигает энергетической эффективности 5,21 МДж/кг при объемной доле оборотных дымовых газов 0,23.
- ТХР на основе реформинга природного газа смесью дымовых газов и пара достигает энергетической эффективности 4,48 МДж/кг при объемной доле пара 0,09 м³ на 1 м³ природного газа и 4,44 МДж/кг при объемной доле пара 0,21 м³ на 1 м³ природного газа.

Попов и соавторы провели сравнительный термодинамический анализ различных принципиальных схем системы ТХР для заданных условий. Наименьшие удельные энергозатраты наблюдаются в системе ТХР на основе реформинга природного газа смесью дымовых газов и пара. В обзоре также проведен энергетический анализ различных систем ТХР в промышленных печах

на основе термохимической рекуперации тепла паровой конверсии метана. Расчет равновесного состава синтез-газа и энтальпии процесса реформинга осуществлялся с использованием программы Aspen Plus. Проведены расчеты тепловых балансов системы ТХР при различных параметрах работы, таких как температура и парометановое отношение на входе в установку реформинга.

В работе обозначены возможные условия работы для эффективного использования термохимической рекуперации дымовых газов, такие как диапазон температур 700-900°C и парометановое соотношение 2 при оптимальном давлении 0,5-1 МПа. Однако отмечается, что одним из недостатков систем ТХР, основанных на паровой конверсии метана, является необходимость производства пара, что требует значительного расхода теплоты. Для преодоления этого недостатка предлагается использование дымовых газов для реформинга метана, так как они содержат пар и углекислый газ. В предыдущей работе авторов был проведен термодинамический анализ термохимической рекуперации тепла паровой конверсии метана с добавкой дымовых газов с использованием программы Aspen Plus. В работе были выделены основные преимущества этого метода термохимической рекуперации:

- понижение тепловой нагрузки на парогенератор, который используется для производства пара;
- уменьшение размеров парогенератора за счет необходимости получения меньшего объема пара по сравнению с системой ТХР, основанной на полной паровой конверсии метана.

Используя термодинамический анализ равновесия, можно исследовать воздействие рабочих параметров, таких как температура, давление и состав реакционной смеси на эффективность системы ТХР. Однако для оценки влияния конструкции реформера, типа катализатора и формы катализатора требуется применение численного моделирования CFD (Computational Fluid Dynamics). Существует множество работ, посвященных численному моделированию процессов реформинга метана [80-85]. Относительно численного моделирования

процесса термохимической рекуперации отработанного тепла, Джанг и соавторы провели численный анализ трубчатого реформера, где источником тепла для процесса реформинга метана являются отработанные газы [86]. Авторы исследовали ТХР на основе реформинга метана смесью пара и отработанных газов. Полученные результаты, следующие:

- ТХР на основе реформинга метана может рассматриваться как бортовая технология для производства водорода;
- при всех остальных фиксированных параметрах существует оптимальное количество добавляемого пара для достижения максимального производства водорода, которое происходит, когда отношение пара к метану составляет около 1,25.

Современные газотурбинные установки имеют высокую температуру продуктов сгорания перед турбиной, превышающую 1500-1600°C. В результате, температура уходящих газов может достигать 600-800°C. Этот высокий температурный потенциал позволяет использовать процессы реформинга метана с термохимической рекуперацией тепла уходящих газов. Олмстед и Граймс первыми, предложили использовать термохимическую рекуперацию на основе паровой конверсии метана в ГТУ [25]. Они предложили заменить часть пароперегревателя на установку паровой конверсии метана. Тепло отходящих газов после газовой турбины использовалось для эндотермического процесса паровой конверсии метана, а затем продукты реформинга возвращались в камеру сгорания турбины.

Исследования Олмстеда и Граймса показали, что процесс паровой конверсии метана поглощает тепло отходящих газов как термически (с увеличением температуры смеси), так и химически (во время эндотермического процесса), что позволяет более эффективно рекуперировать тепло уходящих газов по сравнению с обычными методами рекуперации с использованием воздушного нагрева. Идея использования термохимической рекуперации в ГТУ

получила широкое обсуждение в научной литературе. Существует множество различных схем реализации термохимической рекуперации в ГТУ [87–90].

Кессер и соавторы провели термодинамический анализ газотурбинной электростанции с термохимической рекуперацией через паровую конверсию метана [91]. Они сравнили эффективность ГТУ с термохимической рекуперацией с ПГУ, комбинированным циклом и простой ГТУ без системы рекуперации. Исследователи определили, что ГТУ с термохимической рекуперацией и коэффициентом повышения давления в компрессоре 30 имеют тепловой КПД около 47,0%, а с коэффициентом сжатия 15 - около 47,3%. Оба варианта оказались привлекательными с точки зрения высокой эффективности как для ГТУ с впрыском пара, так и для простой ГТУ без системы рекуперации.

Верхивкер и Кравченко провели термодинамический анализ парогазовой установки с термохимической рекуперацией на основе паровой конверсии метана (рисунок 1.9) [14]. Они предложили использовать пар из цилиндра высокого давления паровой турбины для реформинга метана. Исследователи определили, что энергоэффективность парогазовой установки с термохимической рекуперацией достигает 90%. Они также показали положительное влияние термохимической рекуперации на окружающую среду, поскольку использование синтез-газа после термохимической рекуперации приводит к снижению выбросов диоксида углерода в окружающую среду на 20%.

Роструп-Нильсен предложил использовать реакцию паровой конверсии для «химической» рекуперации высокотемпературного тепла [92]. Это предложение считается альтернативным способом использования горячих выхлопных газов для производства пара в ПГУ.

Садеги и соавторы представили результаты теплоэкономического сравнения и многокритериальной оптимизации, комбинированной газотурбинной и органической системы производства электроэнергии с использованием цикла Ренкина и термохимической рекуперации на основе

паровой конверсии метана и теплофизической рекуперации [93]. Они сравнили три системы производства электроэнергии: простой газотурбинный/органический цикл Ренкина, газотурбинный/органический цикл Ренкина с теплофизическими рекуператорами и газотурбинный/органический цикл Ренкина с теплофизическими и термохимическими рекуператорами. Результаты показали, что все системы демонстрируют повышение термодинамической, экономической и экологической эффективности при увеличении температуры продуктов сгорания. Система с теплофизическими рекуператорами показала наилучшие характеристики с точки зрения термодинамики, с улучшением эксергетического КПД на 22,86% и 27,52% по сравнению с простым газотурбинным/органическим циклом Ренкина и газотурбинным/органическим циклом Ренкина с термохимической рекуперацией соответственно.

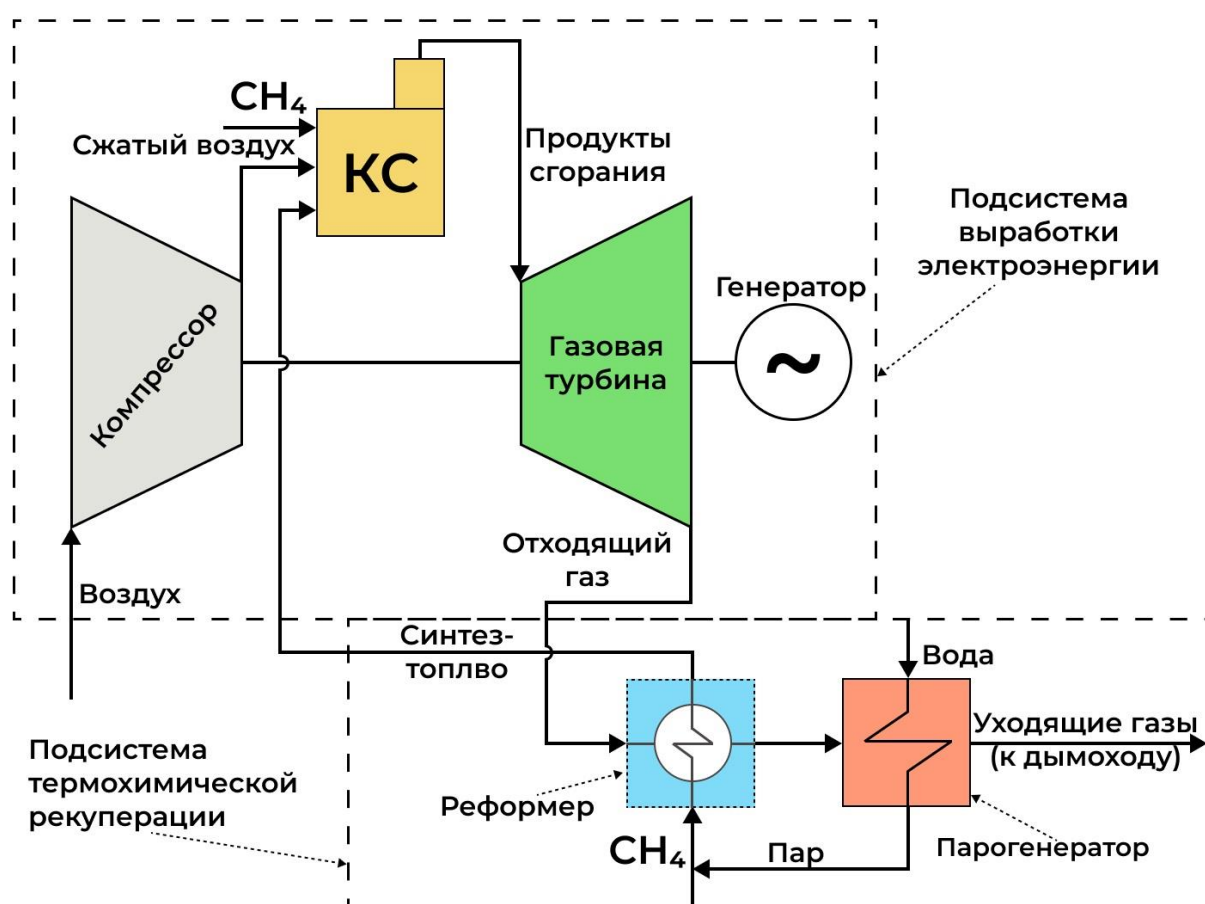


Рис. 1.9 Принципиальная схема ГТУ с ТХР паровой конверсией метана: КС – камера сгорания.

Цао и Чжэн провели серию исследований по термохимической рекуперации в ГТУ с использованием конверсии метана в диоксид углерода [94; 95]. Они предложили систему ГТУ с термохимическим рекуперативным циклом на основе конверсии диоксида углерода из природного газа. Их термодинамический анализ показал, что чистый энергетический КПД цикла достигает 49,6%, а эксергетический КПД - 47,9%. В другом исследовании они сравнили характеристики ГТУ при использовании метана и синтез-газа в качестве топлива. Их результаты показали, что теплота сгорания синтез-газа увеличивается на 37,8%, а высвобождаемая эксергия увеличивается на 30,6% и потери эксергии синтез-газа уменьшаются на 25,5% при одинаковой температуре горения.

Луи и соавторы исследовали реформинг и горение метана в ГТУ с термохимической рекуперацией [96]. Они использовали CFD-моделирование для паровой конверсии метана и численного исследования сжигания синтез-газа. Они показали энергетическую эффективность использования термохимической рекуперации в ГТУ. Они также сравнили характеристики горения метана и синтез-газа в диффузионном пламени и отметили, что ТХР может снизить выбросы NO_x до сверхнизкого уровня.

Флорез и соавторы [97] провели анализ четырех, предложенных конфигураций, основанных на ГТУ с термохимической рекуперацией. Они сравнили эти конфигурации по минимальной удельной скорости деструкции эксергии, общей и когенерационной эксергетической эффективности и выбросам углекислого газа в атмосферу. Их анализ показал, что эксергетический расход топлива в предложенных ГТУ с термохимической рекуперацией оценивается на 0,5-2,7% ниже, чем в традиционной конструкции. Однако наиболее заметной характеристикой предложенных ГТУ с термохимической рекуперацией является их способность снижать выбросы углекислого газа в атмосферу на 25% по сравнению с обычными установками.

1.4 Исследовательские задачи ТХР

Ранее были рассмотрены различные применения термохимической рекуперации на основе реформинга метана в промышленных печах и ГТУ. Кроме того, были проанализированы работы, посвященные экспериментам, численному моделированию и термодинамическому анализу ТХР. Большинство этих исследований указывают на положительный энергетический эффект от использования ТХР. Некоторые из них также исследуют эмиссионные характеристики синтез-газа, полученного после ТХР, и отмечают положительное влияние на выбросы NO_x и CO_2 . Анализируя работы, посвященные ТХР (включая не только реформинг метана), Пащенко Д.И. разработал блок-схему, описывающую практическое применение ТХР [12]. Эту блок-схему можно условно разделить на шесть блоков: Термодинамический анализ; Конфигурация ТХР; Тепломассоперенос в реформере; Конструкция катализаторов; Сжигание синтез-газа; Экспериментальные испытания и применение в промышленности.

На рисунке 1.10 представлена блок-схема, иллюстрирующая практическое применение термохимической рекуперации тепла-утилизатора.

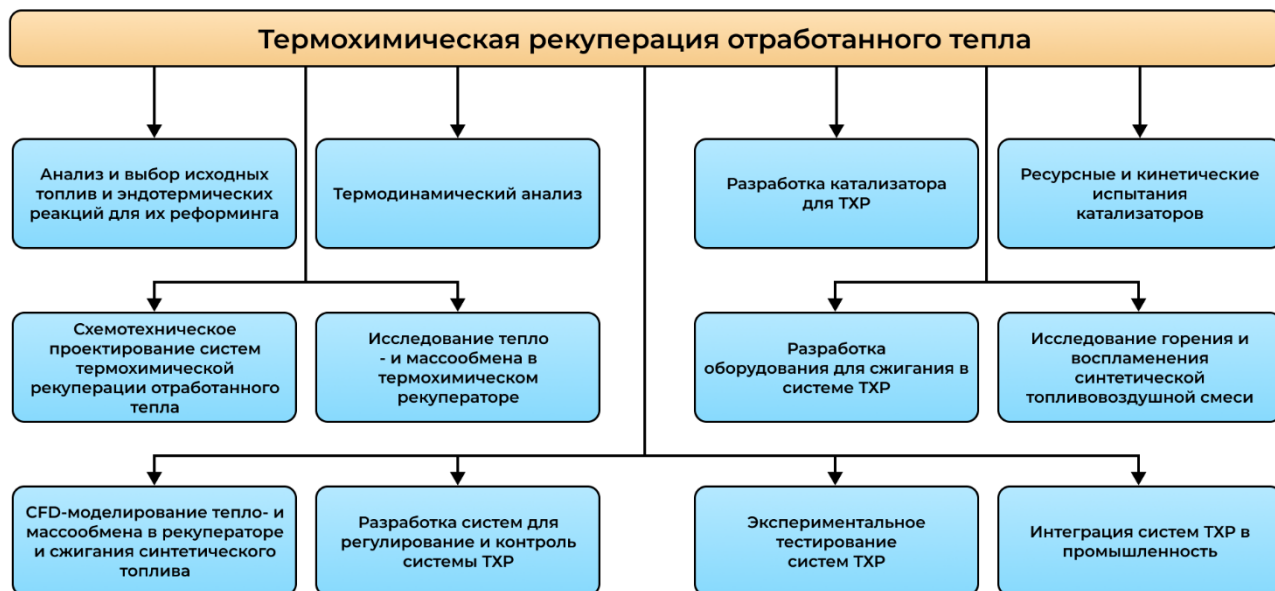


Рис. 1.10 Задачи по исследованию термохимической рекуперации [12].

Одной из основных проблем системы термохимической рекуперации тепла отходящих дымовых газов за счет паровой конверсии метана является

энергетические затраты на производство пара. В статье Попова и соавторов [15] исследованы различные варианты стеклоплавильных печей с ТХР тепла отходящих газов в рекуперационном реакторе. В результатах этого исследования было выявлено, что использование в качестве окислителя метана в процессе паровой конверсии метана только пара при соотношении β выше 2 приводит к нехватке тепла от дымовых газов для генерации пара. Также показано, что, используя дополнительно в качестве окислителя рециркулируемых отработавших дымовых газов, можно решить эту проблему и получить дополнительный синтез-газ, который можно использовать в связанных технологиях в качестве источника энергии или сырья.

В диссертационной работе предлагается использовать другой подход. При горении синтез-газа, полученного при реформинге метана, в дымовых газах повышается содержание водяных паров. Эти водяные пары можно использовать для протекания реакции паровой конверсии метана. Если сконденсировать воду из дымовых газов, мы получим ранее безвозвратно теряемую воду, а также теплоту необходимую для преобразования воды в пар. Для определения эффективности предлагаемого решения необходимо провести термодинамический анализ.

Выводы по первой главе

1. Основным источником первичной энергии остается и, в ближайшие десятилетия будет оставаться, углеводородное сырье. Энергетика тепловых технологий является одной из ключевых отраслей отечественной промышленности, на долю которой приходится до 30% потребления природного газа. Отличительной особенностью высокотемпературных теплотехнологических установок является их сравнительно низкая эффективность, во многом обусловленная высокой температурой отходящих дымовых газов. Потери тепла с уходящими дымовыми газами могут составлять до 75%.

2. Существует множество способов повышения энергетической эффективности, это и термическая рекуперация, и замена устаревшего оборудования на более современное. Одним из эффективных способов повышения энергоэффективности является термохимическая рекуперация тепла отходящих газов. Этот способ позволяет обеспечить снижение расхода топлива на 25-30% относительно стандартных способов. Наиболее распространенной системой ТХР тепла отходящих газов является ТХР за счет паровой конверсии метана. Однако у такого способа существует недостаток в виде пара необходимого для проведения реакции и теплоты для производства этого пара из воды.

3. Глубокая утилизация тепла отходящих дымовых газов позволит решить эту проблему. В результате реакции паровой конверсии метана образуется синтез газ, преимущественно состоящий из водорода и водяных паров. В продуктах сгорания синтез газа содержится большое количество водяных паров, их можно сконденсировать и тем самым устранить вышеописанный недостаток. Выделившаяся скрытая теплота конденсации покрывает необходимость в теплоте для преобразования воды в пар, а конденсат можно вернуть в цикл и повторно использовать для реакции паровой конверсии метана.

Глава 2. Термодинамический анализ схемы ТХР тепла отходящих дымовых газов

2.1 Теоретические основы проведения термодинамического анализа

В процессе проектирования технологических схем, значительную роль играют термодинамические характеристики проектируемого процесса. Определить эти характеристики помогает проведение термодинамического анализа [98–100]. Основная цель термодинамического анализа заключается в определении возможности проведения химической реакции в заданных условиях, выборе оптимальных условий для процесса и расчете теплового эффекта реакции, необходимого для составления теплового баланса.

Типичные задачи термодинамического анализа включают:

- 1) расчет теплового эффекта реакции;
- 2) определение возможности самопроизвольного протекания реакции в заданном направлении;
- 3) определение условий равновесия реакции, то есть состояния химического равновесия.

Эти задачи позволяют определить условия, при которых реакция будет протекать в желаемом направлении, и состав равновесной смеси, соответствующий заданным условиям.

С термодинамической точки зрения, химическое равновесие определяется как наиболее стабильное и вероятное состояние системы при заданных условиях. Оно представляет собой предел, до которого химическая реакция может протекать самопроизвольно при заданных условиях. В системах, находящихся в изобарно-изотермическом состоянии, равновесие достигается, когда энергия Гиббса достигает минимального значения ($G = \min$) или, когда изменение энергии Гиббса (dG) равно нулю [101–103].

Ключевой характеристикой химического равновесия является константа равновесия. Подтверждением достижения истинного равновесия является

совпадение результатов, полученных при приближении к равновесию с обеих сторон - через прямой и обратный пути. Определение состава равновесной смеси вызывает затруднения при использовании химических методов и требует применения физических аналитических методов [104; 105].

При изучении состояния химического равновесия решаются две основные задачи: 1) расчет равновесного состава реакционной смеси; 2) определение влияния различных параметров, таких как температура, давление, содержание инертного компонента, начальное мольное соотношение реагентов и содержание продуктов, на равновесный состав.

Все методы изменения равновесия основаны на общем принципе, известном как принцип Ле Шателье: если равновесная система подвергается какому-либо воздействию, она изменяет свое состояние в направлении, уменьшающем это воздействие [106; 107]. Таким образом, с помощью термодинамического анализа можно определить способы повышения выхода продукта, выбрать оптимальные условия реакции, такие как температура, давление и состав исходной смеси. Однако стоит учесть, что такой выбор обычно не является окончательным. Во-первых, принцип Ле Шателье применим к системам, находящимся близко к равновесию. Во-вторых, в оптимальных условиях с термодинамической точки зрения реакция может протекать слишком медленно. Поэтому окончательный выбор оптимальных условий требует анализа кинетики реакции и ее протекания во времени.

Для проведения термодинамического анализа ТХР тепла отходящих дымовых газов используется программный комплекс Aspen Hysys, который позволяет построить технологическую схему со всеми необходимыми элементами.

Aspen Hysys (или просто Hysys) – это симулятор химических процессов, который используется для математического моделирования широкого спектра химических процессов, включая как отдельные операции, так и полные химические и нефтеперерабатывающие заводы [108; 109]. Он широко

применяется в промышленности и научных кругах для стационарного и динамического моделирования, проектирования процессов, анализа производительности и оптимизации [110–112].

В процессе термодинамического анализа исследуется фазовый и равновесный состав конкретной системы при определенных рабочих условиях. Определение равновесной конфигурации системы производится с помощью метода минимизации свободной энергии Гиббса. Метод минимизации свободной энергии Гиббса заключается в том, что состояние системы является наиболее благоприятным для протекания химических реакций, если величина свободной энергии Гиббса минимальна и её изменение при различных параметрах термодинамической системы стремится к нулю:

$$dG^t = 0, \quad (2.1)$$

где G^t – свободная энергия Гиббса, кДж.

Для расчета состава синтез-газа при равновесных реакциях паровой конверсии метана были приняты следующие допущения:

1. термодинамическая система является близкой к идеальной (при сравнительно низком давлении 0,5-1 МПа и высокой температуре в реакторе) [17];
2. процесс является стационарным, поэтому изменение потенциальной и кинетической энергии пренебрежимо мало;
3. рассматривались только равновесные химические реакции при выбранном составе топлива и условиях работы реактора.

Свободную энергию Гиббса при реакциях паровой конверсии метана можно определить через суммарный химический потенциал каждого компонента:

$$G^t = \sum n_i \mu_j, \quad (2.2)$$

где n_i – количество компонента i , моль; μ_j – химический потенциал компонента j , кДж/моль.

Химический потенциал компонента определяет количество энергии для одного моля вещества, необходимое для его преобразования из стандартного состояния в рассматриваемую систему при постоянном давлении, температуре и концентрации других компонентов реакции. Так как значение химического потенциала не остается постоянным, необходима обширная база данных для вычисления свободной энергии Гиббса. Уравнение для определения химического потенциала каждого компонента реакции имеет вид:

$$\mu_i = \Delta G_{fi}^0 + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right), \quad (2.3)$$

где G_{fi}^0 – это энергия Гиббса для химического преобразования компонента i при нормальных условиях, кДж; R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); T – температура в реакторе, К; f_i – фугитивность (летучесть) компонента i , Па; f_i^0 – фугитивность (летучесть) компонента i при нормальных условиях, Па.

Если объединить выражения (2.2) и (2.3), то уравнение для определения свободной энергии Гиббса примет следующий вид:

$$G^t = \sum n_i \Delta C_{fi}^0 + \sum n_i RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) \quad (2.4)$$

Для расчетов термодинамического равновесия и использования метода минимизации свободной энергии Гиббса был применен программный симулятор процесса «Aspen-Hysys». Этот мощный инструмент позволяет моделировать как однофазные, так и многофазные многокомпонентные состояния равновесия в технологических системах. Для определения составов продуктов в реакционной системе, соблюдая условия минимизации свободной энергии Гиббса, был использован реактор Гиббса в программе. Этот реактор вычисляет распределение продуктов реакции, минимизируя свободную энергию Гиббса каждой существующей частицы в реакционной системе [113; 114].

Для осуществления расчетов летучести, было выбрано уравнение состояния Пенга-Робинсона, так как оно рекомендуется Aspen Hysys для работы

с различными системами, содержащими углеводороды, воду, воздух и дымовые газы [115]. После определения видов реагентов и продуктов с соответствующими количествами при заданных температуре и давлении, была выполнена минимизация для получения равновесных составов продуктов и реагентов.

Aspen Hysys предоставляет полноценную термодинамическую базу для точного определения физических свойств и фазового поведения. Если заданы входные условия, то с помощью Aspen Hysys можно определить условия процесса на выходе. Пакет уравнений Пенга-Робинсона в Aspen Hysys полностью охватывает процессы, присущие технологической схеме ТХР тепла отходящих дымовых газов, и хорошо описывает фазовые переходы, которые происходят при парообразовании и конденсации, как упоминается в статье [116].

В своей работе М. Басюни и соавторы используют пакет уравнений Пенга-Робинсона и равновесный реактор Гиббса в Aspen Hysys для изучения процессов горения. Предполагая, что сгорание летучих веществ соответствует равновесию Гиббса, оно моделируется с использованием реактора Гиббса в Hysys [117].

Проведение термодинамического анализа соответствует некоторым пунктам из паспорта специальности «Теоретическая и прикладная теплотехника», в частности: термодинамические процессы и циклы применительно к установкам производства, преобразования и потребления энергии; оптимизация схем теплоэнергетических установок и систем для генерации и трансформации энергоносителей, в том числе, основанных на принципах их комбинированного производства; совершенствование методов расчета тепловых сетей и систем теплопотребления с целью повышения их энергоэффективности.

2.2 Принципиальная схема ТХР тепла отходящих газов с глубокой утилизацией

Согласно принципиальной схеме ТХР тепла отходящих газов с глубокой утилизацией (рисунок 2.1) начальным компонентом является метан. Высокотемпературные дымовые газы направляются в термохимический реформер, где происходит процесс паровой конверсии метана, в результате чего образуется синтетическое топливо, по нижеприведенным реакциям:



В дальнейшем синтетическое топливо, полученное из термохимического реформера, подается обратно в высокотемпературную установку (ВТУ), где оно сжигается. В результате сжигания синтетического топлива в дымовых газах наблюдается увеличение содержания водяных паров в сравнении со сжиганием исходного метана, т.к. в результате паровой конверсии метана у топлива увеличивается молярное содержание водяных паров. После прохождения через термохимический реформер дымовые газы, которые уже охладились, направляются сначала на подогрев паро-метановой смеси, после чего идут в конденсатор, где происходит конденсация водяных паров из дымовых газов и процесс производства окислителя паровой конверсии метана. Эта сконденсированная вода является необходимой для проведения процесса паровой конверсии метана.

В идеальном случае возможно сконденсировать всю необходимую в процессе рекуперации воду. Также, в результате конденсации водяных паров из дымовых газов выделяется скрытая теплота конденсации, которая должна покрыть, необходимую в процессе генерации окислителя (водяного пара), теплоту.

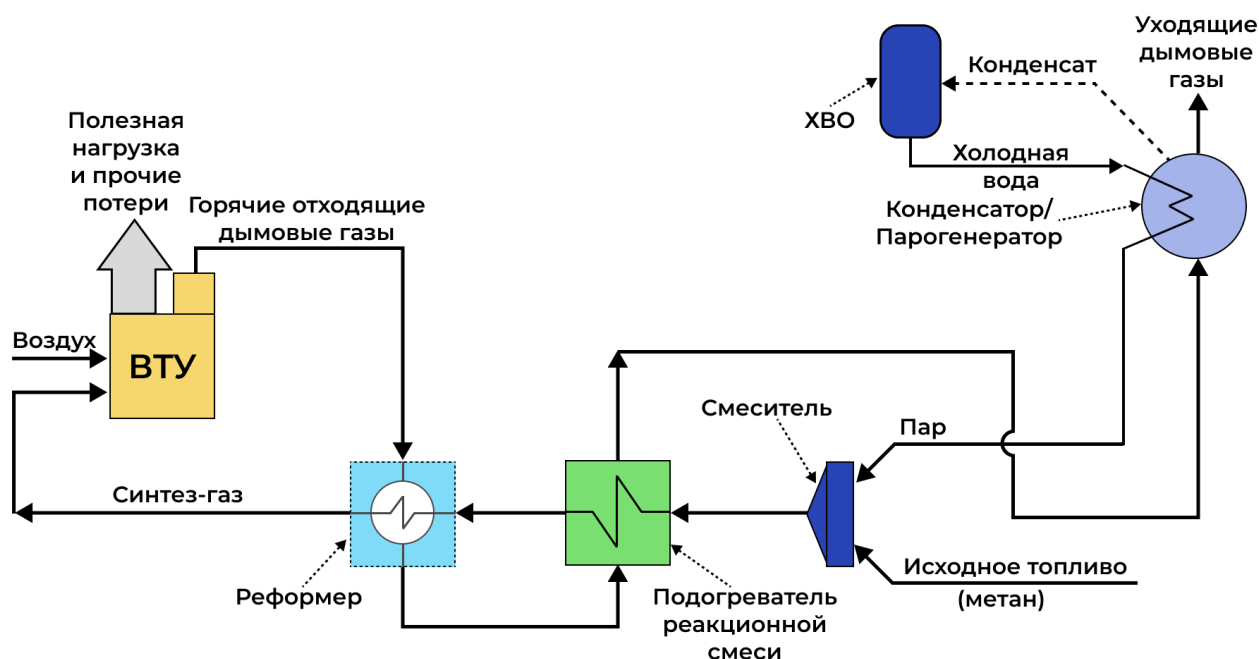


Рис. 2.1 Принципиальная схема ТХР с использованием глубокой утилизации тепла отходящих дымовых газов.

2.3 Построение расчетной схемы в Aspen Hysys

Для создания расчетной схемы в Aspen Hysys указываются все компоненты, которые участвуют в технологическом процессе: метан (CH_4), водород (H_2), вода (H_2O), кислород (O_2), азот (N_2), монооксид углерода (CO) и диоксид углерода (CO_2) (рисунок 2.2).

Источник базы данных: HYSYS

Компонент	Тип	Группа
Methane	Чистый компонент	
Hydrogen	Чистый компонент	
H2O	Чистый компонент	
Oxygen	Чистый компонент	
Nitrogen	Чистый компонент	
CO	Чистый компонент	
CO2	Чистый компонент	

Рис. 2.2 Компоненты, участвующие в технологическом процессе.

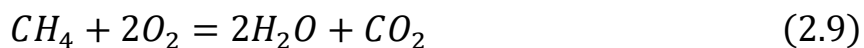
Затем выбирается пакет свойств, который содержит основные расчетные уравнения. В данном случае выбран пакет свойств Пенга-Робинсона, так как он содержит необходимые уравнения для данной задачи и обеспечивает наилучшую сбалансированность для выбранных компонентов.

На вкладке «Реакции» задаются все реакции, которые используются в технологической схеме (рисунки 2.3-2.7).

Реакции конверсии метана:



Реакции горения топлива:



Равновесие реакции: Rxn-2

Стехиометрия Keq Приближение Библиотека

Стехиометрия

Компонент	Мол. масса	Стех. коэф.
Methane	16,043	-1,000
H2O	18,015	-1,000
CO	28,011	1,000
Hydrogen	2,016	3,000
Доб. комп.		

Балансировать

Ошибка баланса	0,00000
Теп. реак.(25 °C)	2,1e+05 kJ/kgmole

Базис

Базис	Парц.давл.
Фаза	Паровая фаза
Мин. темп.	-273,1 C
Макс. темп.	3000 C

Баз. един. atm

Рис. 2.3 Реакция паровой конверсии метана.

Равновесие реакции: Rxp-1

Стехиометрия Keq Приближение Библиотека

Стехиометрия

Компонент	Мол. масса	Стех. коэф.
CO	28,011	-1,000
H2O	18,015	-1,000
CO2	44,010	1,000
Hydrogen	2,016	1,000
Доб. комп.		

Балансировать

Ошибка баланса	0,00000
Теп. реак.(25 °C)	-4,1e+04 kJ/kgmole

Базис

Базис	Парц.давл.
Фаза	Паровая фаза
Мин. темп.	-273,1 C
Макс. темп.	3000 C

Баз. един. atm

Рис. 2.4 Реакция водяного газа.

Конверсия реакции: Rxp-6

Стехиометрическая информация

Компонент	Мол. масса	Стех. коэф.
Methane	16,043	-1,000
Oxygen	32,000	-2,000
H2O	18,015	2,000
CO2	44,010	1,000
Доб.Комп.		

Балансировать

Ошибка баланса	0,00000
Теп. реак.(25 °C)	-8,0e+05 kJ/kgmole

Базис

Баз. комп.	Methane
Фаза реакции	Общие
Co	100,0
C1	<пусто>
C2	<пусто>

Преобразование (%) = $Co + C1 \cdot T + C2 \cdot T^2$
(T Кельв.)

Рис. 2.5 Реакция горения метана.

Конверсия реакции: Rxp-4

Стехиометрическая информация

Компонент	Мол. масса	Стех. коэф.
Hydrogen	2,016	-2,000
Oxygen	32,000	-1,000
H2O	18,015	2,000
Доб.Комп.		

Балансировать

Ошибка баланса	0,00000
Теп. реак.(25 °C)	-2,4e+05 kJ/kgmole

Базис

Баз. комп.	Hydrogen
Фаза реакции	Общие
Co	100,0
C1	<пусто>
C2	<пусто>

Преобразование (%) = $Co + C1 \cdot T + C2 \cdot T^2$
(T Кельв.)

Рис. 2.6 Реакция горения водорода.

Конверсия реакции: Rxn-3

Стехиометрическая информация

Компонент	Мол. масса	Стех. коэф.
Оxygen	32,000	-1,000
CO	28,011	-2,000
CO2	44,010	2,000
Доб.Комп.		

Базис

Баз. комп.	CO
Фаза реакции	Общие
Co	100,0
C1	<пусто>
C2	<пусто>

Преобразование (%) = $Co + C1 \cdot T + C2 \cdot T^2$

(Т Кельв.)

Балансировать

Ошибка баланса	0,00000
Теп. реак.(25 °C)	-2,8e+05 kJ/kgmole

Рис. 2.7 Реакция горения монооксида углерода.

Затем проводится процесс моделирования и построения технологической схемы. На рисунке 2.8 представлена технологическая схема системы термохимической рекуперации тепла отходящих дымовых газов с глубокой утилизацией тепла, построенная в программном продукте Aspen Hysys. Вначале задаются необходимые потоки для проведения процесса реформинга метана. Ими являются исходная вода и метан. Затем вода подается в парогенератор, где она нагревается и переходит в состояние пара. После этого потоки метана и пара смешиваются в смесителе.

Затем смесь метана и пара подается в подогреватель реакционной смеси, где происходит нагрев паро-метановой смеси перед реформером, после чего смесь подается в реформер, где происходит процесс паровой конверсии метана, по приведенным выше реакциям. Также в реформер подается нагрузка необходимая для нагрева смеси и протекания реакций паровой конверсии метана. На схеме эта нагрузка представлена как отдельный теплообменник, в котором охлаждаются дымовые газы и отобранное тепло идет в реформер. Однако в реальности дополнительного теплообменника нет, так как дымовые газы поступают в сам реформер, где отдают свое тепло. Такое построение схемы было сделано из-за принятой в программе Aspen Hysys модели реактора паровой конверсии метана, которая не предполагает разделение входящих потоков стенкой. Что приводит к смешению дымовых газов и реакционной смеси, которое исключается с помощью примененного метода построения схемы.

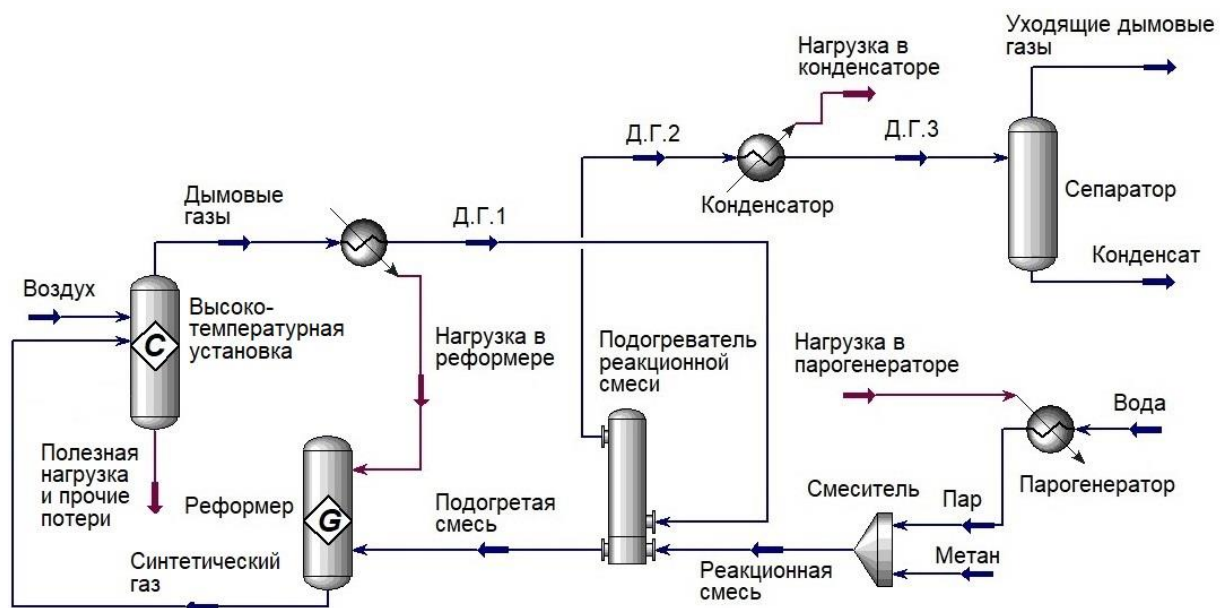


Рис. 2.8 Расчетная схема ТХР с глубокой утилизацией тепла дымовых газов, построенная в программе в Aspen Hysys.

После прохождения через реформер и протекания реакций паровой конверсии метана паро-метановая смесь преобразуется в синтез-газ, который затем подается на сжигание в ВТУ. Для протекания горения в ВТУ подается воздух. После сгорания топлива выделяется полезная нагрузка, а отходящие дымовые газы направляются в реформер, где отдают свое тепло для проведения паровой конверсии метана.

После реформера дымовые газы поступают на обогрев подогревателя реакционной смеси и далее идут в конденсатор и в сепаратор. Такое построение необходимо для реализации разделения потока на дымовые газы и конденсат, т.к. во встроенных в программный пакет Hysys установках нет необходимого аппарата. Эта условность никак не влияет на дальнейшие расчеты. В конденсаторе выделяется теплота необходимая для преобразования исходной воды в пар, а также из дымовых газов конденсируются водяные пары.

2.4 Расчет теплового и материального балансов схемы

Для подтверждения правильной работы расчетной схемы проводился расчет теплового и материального балансов. Исходные данные для проведения

расчетов взяты из программы Aspen Hysys и приведены в таблице 2.1, где $\beta = \text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$.

Таблица 2.1 Исходные данные для расчета теплового и материального балансов.

Обозначения	$\beta = 1$	$\beta = 2$	$\beta = 3$	$\beta = 4$
Энтальпии, кДж/кг				
$h_{\text{H}_2\text{O}}$	85,323	85,323	85,323	85,323
h_{CH_4}	884,59	884,59	884,59	884,59
$h_{\text{в-ха}}$	295,29	295,29	295,29	295,29
$h_{\text{ух.г.}}$	640,23	640,23	640,23	640,23
$h_{\text{к.}}$	243,84	243,84	243,84	243,84
Массовые расходы, кг/ч				
$G_{\text{H}_2\text{O}}$	18,02	36,04	54,06	72,08
G_{CH_4}	16,04	16,04	16,04	16,04
$G_{\text{в-ха}}$	277	277	277	277
$G_{\text{ух. г.}}$	293,04	293,04	293,04	293,04
$G_{\text{к.}}$	18,02	36,04	54,06	72,08
Энергия в парогенераторе, кВт				
$Q_{\text{пар.}}$	14,09	28,19	42,28	56,39
Энергия горения топлива, кДж/кг				
$q_{\text{гор.}}$	55550	55550	55550	55550
Полезная нагрузка, кВт				
$Q_{\text{пол.}}$	166,67	166,67	166,67	166,67
Энергия в конденсаторе, кВт				
$Q_{\text{конд.}}$	62,91	75,93	88,93	101,96
Прочие потери, кВт				
d	5,77	6,06	6,35	6,65

Расчет теплового баланса схемы проводился по следующим формалам:

Общий баланс:

$$Q_{\text{вх.}} = Q_{\text{вых.}} \quad (2.12)$$

Входящие тепловые потоки:

$$Q_{\text{вх.}} = Q_{H_2O} + Q_{CH_4} + Q_{\text{в-ха}} + Q_{\text{пар.}} + Q_{\text{гор.}}, \quad (2.13)$$

где Q_{H_2O} – теплота, вносимая потоком исходной воды; Q_{CH_4} – теплота, вносимая потоком метана; $Q_{\text{в-ха}}$ – теплота, вносимая потоком воздуха; $Q_{\text{пар.}}$ – теплота, подводимая в парогенератор; $Q_{\text{гор.}}$ – теплота горения топлива.

$$Q_{H_2O} = h_{H_2O} \cdot G_{H_2O}; \quad (2.14)$$

$$Q_{CH_4} = h_{CH_4} \cdot G_{CH_4}; \quad (2.15)$$

$$Q_{\text{в-ха}} = h_{\text{в-ха}} \cdot G_{\text{в-ха}}; \quad (2.16)$$

$$Q_{\text{гор.}} = q_{\text{гор.}} \cdot G_{CH_4}, \quad (2.17)$$

где h_{H_2O} , h_{CH_4} , $h_{\text{в-ха}}$ – энтальпии воды, метана и воздуха соответственно; G_{H_2O} , G_{CH_4} , $G_{\text{в-ха}}$ – массовые расходы воды, метана и воздуха соответственно; $q_{\text{гор.}}$ – энергия горения топлива; все величины обозначены в таблице 2.1.

Выходящие тепловые потоки:

$$Q_{\text{вых.}} = Q_{\text{ух.г.}} + Q_{\text{к.}} + Q_{\text{конд.}} + Q_{\text{пол.}} + d, \quad (2.18)$$

где $Q_{\text{ух.г.}}$ – теплота, уходящая с дымовыми газами; $Q_{\text{к.}}$ – теплота, уходящая с потоком конденсата; $Q_{\text{пол.}}$ – теплота, расходуемая на полезную нагрузку; $Q_{\text{конд.}}$ – энергия, выделяемая в конденсаторе; d – прочие потери.

$$Q_{\text{ух.г.}} = h_{\text{ух.г.}} \cdot G_{\text{ух.г.}}; \quad (2.19)$$

$$Q_{\text{к.}} = h_{\text{к.}} \cdot G_{\text{к.}}, \quad (2.20)$$

где $h_{\text{ух.г.}}$, $h_{\text{к.}}$ – энтальпии уходящих газов и конденсата соответственно; $G_{\text{ух.г.}}$, $G_{\text{к.}}$ – массовые расходы уходящих газов и конденсата соответственно; все величины обозначены в таблице 2.1.

Результаты расчетов теплового баланса для различных β приведены на рисунке 2.9.

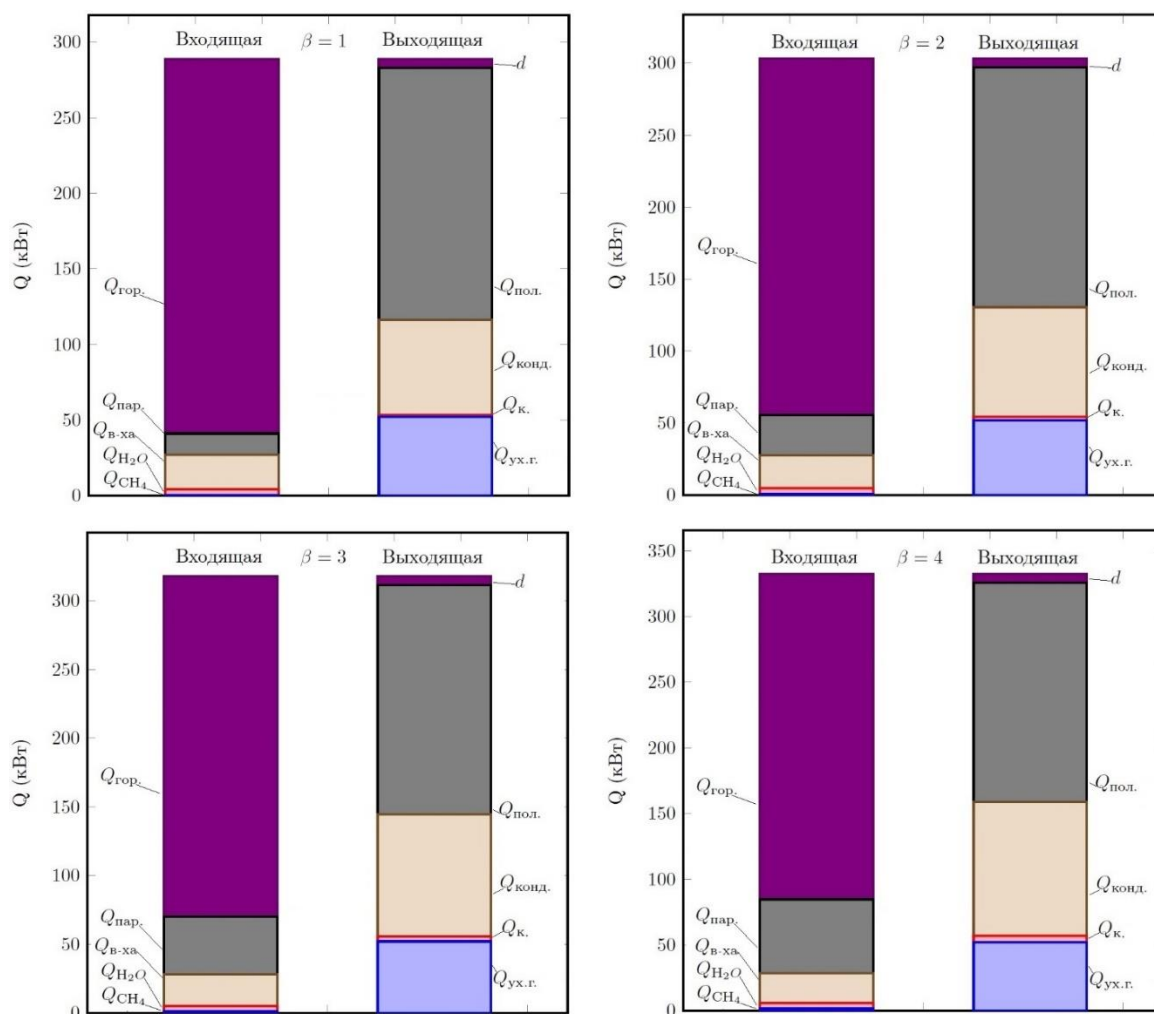


Рис. 2.9 Тепловой баланс для различных β .

Расчет материального баланса схемы проводился по следующим формулам:

Общий баланс:

$$G_{\text{вх.}} = G_{\text{вых.}} \quad (2.21)$$

Входящие материальные потоки:

$$G_{\text{вх.}} = G_{\text{H}_2\text{O}} + G_{\text{CH}_4} + G_{\text{в-ха}}, \quad (2.22)$$

где $G_{\text{H}_2\text{O}}$ – массовый расход воды; G_{CH_4} – массовый расход метана; $G_{\text{в-ха}}$ – массовый расход воздуха.

Выходящие материальные потоки:

$$G_{\text{вых.}} = G_{\text{у.г.}} + G_{\text{к.}}, \quad (2.23)$$

где $G_{\text{у.г.}}$ – массовый расход уходящих дымовых газов; $G_{\text{к.}}$ – массовый расход конденсата.

Результаты расчетов материального баланса для различных β приведены на рисунке 2.10.

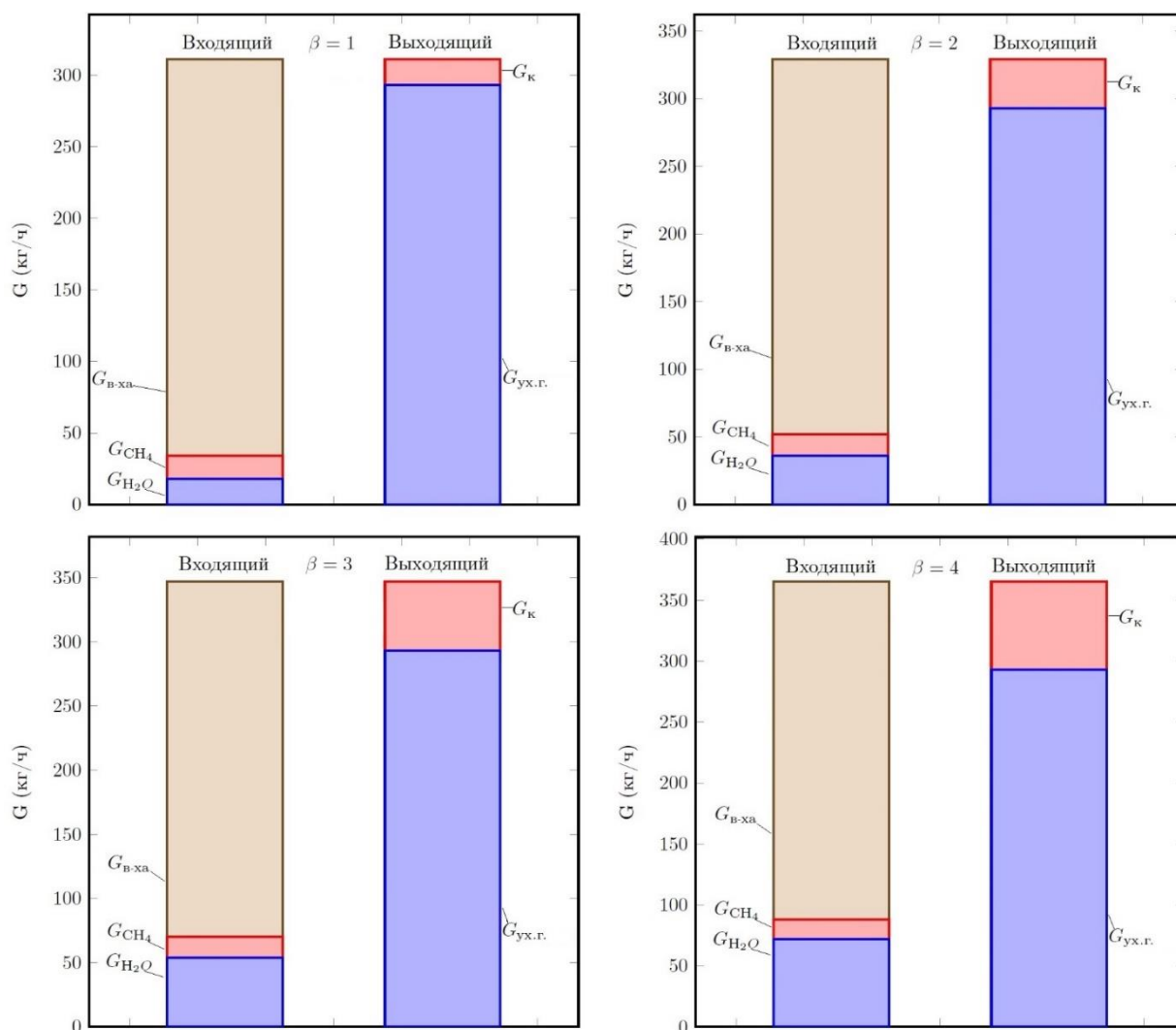


Рис. 2.10 Материальный баланс для различных β .

В результате проведенных расчетов, тепловой и материальный балансы сошлись, что говорит о правильности построенной схемы и валидности дальнейших расчетов.

2.5 Энергетическая эффективность схемы ТХР тепла отходящих газов с глубокой утилизацией

Для анализа эффективности проектируемой схемы проводилось сравнение двух схем работы ВТУ:

- 1) С термохимической рекуперацией без глубокой утилизации;

2) С термохимической рекуперацией с глубокой утилизацией.

Одним из критериев выбора режимов работы системы ТХР является соотношение окислителя к исходному топливу или β . При паровой конверсии метана β показывает соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$. Далее приведены расчеты для различных β .

Основным показателем энергетической эффективности является степень рекуперации тепла. Применяя систему ТХР тепла отходящих газов за счет паровой конверсии метана, получается вернуть больше тепла в схему, чем при термической рекуперации (нагрев воздуха). На рисунке 2.11 показана степень рекуперации тепла дымовых газов за счет паровой конверсии метана с конденсацией водяных паров из дымовых газов, на рисунке 2.12 без конденсации. Степень рекуперации рассчитывалась по следующей формуле:

$$\eta = \frac{Q_{\text{рек}}}{Q_{\text{общ}}}, \quad (2.24)$$

где η – коэффициент рекуперации, $Q_{\text{рек}}$ – рекуперированная теплота, которая возвращается в цикл, кВт; $Q_{\text{общ}}$ – полная теплота, которая содержится в дымовых газах, кВт.

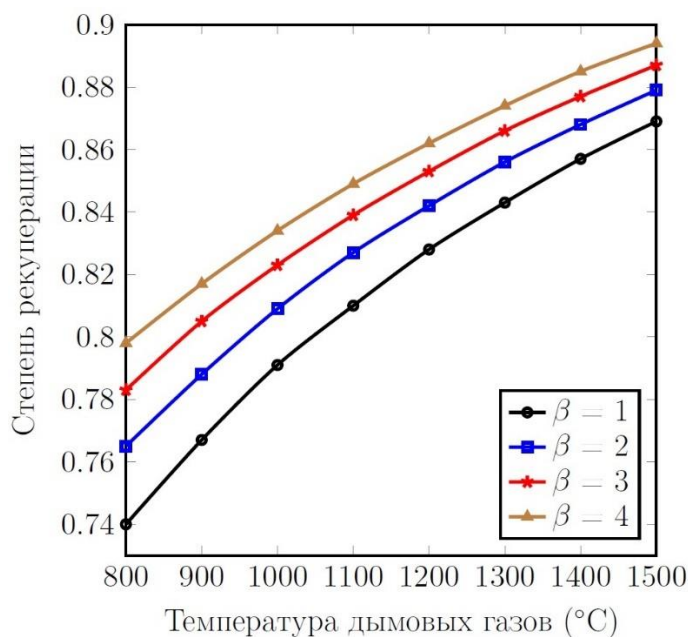


Рис. 2.11 Степень рекуперации тепла дымовых газов за счет паровой конверсии метана с конденсацией водяных паров из дымовых газов.

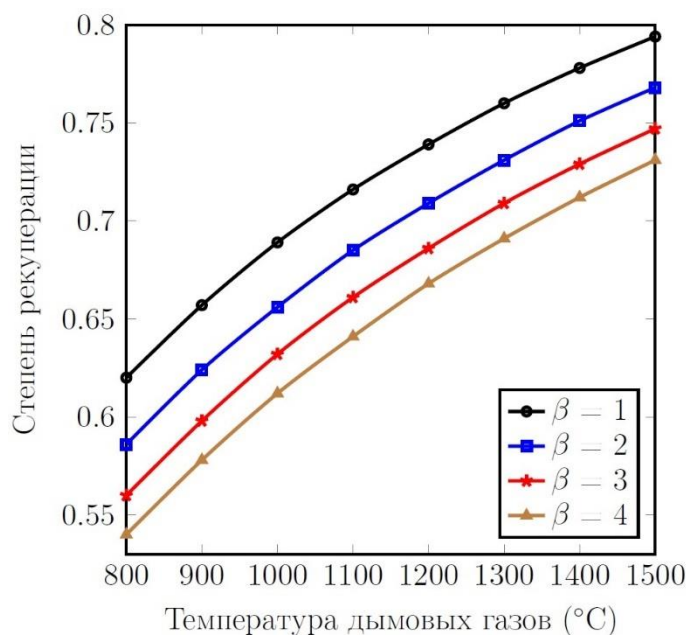


Рис. 2.12 Степень рекуперации тепла дымовых газов за счет паровой конверсии метана без конденсации водяных паров из дымовых газов.

Видно, что конденсация водяных паров увеличивает степень рекуперации тепла дымовых газов. При этом, увеличение соотношения β в схеме с конденсацией увеличивает степень рекуперации тепла, а в схеме без конденсации уменьшает. Это связано с увеличением концентрации водяных паров в дымовых газах. В схеме без конденсации полезная энергия теряется вместе с водяными парами в уходящих газах, в то время как, в схеме с конденсацией полезная энергия возвращается в цикл в виде скрытой теплоты конденсации.

Для определения полезного эффекта от внедрения разрабатываемой технологии проведен расчет коэффициента полезного использования тепла топлива (КПИТТ). КПИТТ является аналогом коэффициента полезного действия и позволяет оценить на сколько эффективно работают установки, использующие топливо. В работе интерес представлял не сам коэффициент полезного использования тепла топлива, а его прирост при использовании ТХР, который рассчитывался по следующей формуле:

$$\eta_{\tau} = \frac{Q_{\text{рек}}}{B \cdot Q_{\text{н}}^{\text{p}}}, \quad (2.25)$$

где η_t – коэффициент полезного использования тепла топлива; $Q_{\text{рек}}$ – рекуперированная теплота, которая возвращается в цикл, кВт; V – расход топлива, кг/ч; Q_n^p – низшая теплота сгорания топлива, кДж/кг.

На рисунках 2.13 и 2.14 показаны зависимости КПИТТ от температур дымовых газов для различных соотношений β , для схемы ТХР с глубокой утилизацией и без глубокой утилизации соответственно.

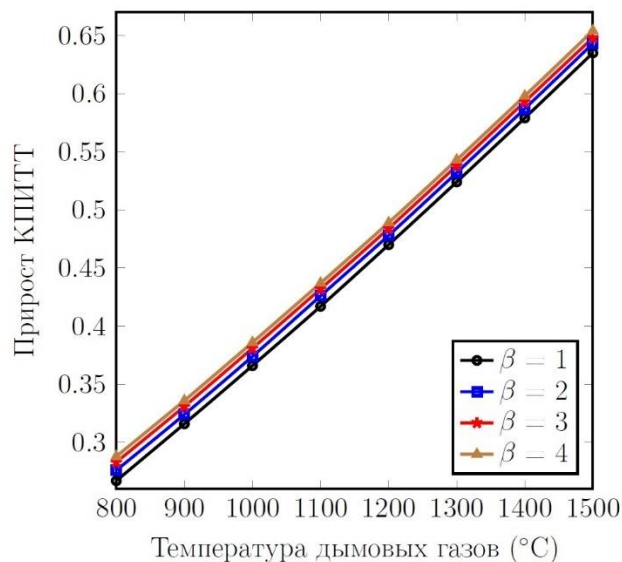


Рис. 2.13 Прирост коэффициента полезного использования тепла топлива (КПИТТ) для схемы ТХР тепла дымовых газов с глубокой утилизацией.

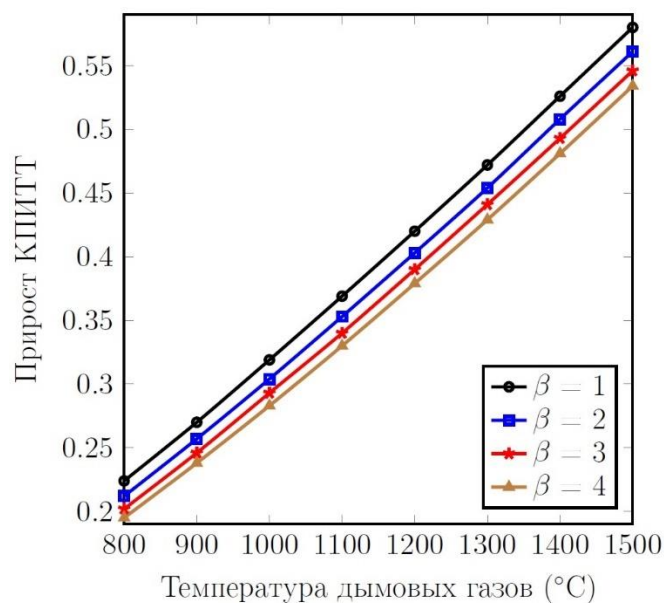


Рис. 2.14 Прирост коэффициента полезного использования тепла топлива (КПИТТ) для схемы ТХР тепла дымовых газов без глубокой утилизации.

Видно, что прирост коэффициента полезного использования тепла топлива в схеме с глубокой утилизацией выше, чем прирост в схеме без глубокой утилизации. Соотношение β также оказывает различное влияние на две схемы, в случае с глубокой утилизацией увеличение β приводит к увеличению прироста КПИТТ, а в схеме без глубокой утилизации наблюдается обратный эффект. Также видно, что β в случае с глубокой утилизацией оказывает меньшее влияние, чем в схеме без глубокой утилизации.

На рисунке 2.15 показана зависимость КПИТТ от температуры дымовых газов для двух схем, различных β , с учетом прироста. Здесь сплошными линиями показаны зависимости для схемы с глубокой утилизацией, а пунктирными линиями показаны зависимости для схемы без глубокой утилизации.

Эффективность использования тепла топлива в схеме с глубокой утилизацией выше на 4-9% по сравнению со схемой без глубокой утилизации. Это позволяет говорить о целесообразности разрабатываемой технологии для повышения энергетической эффективности систем термохимической рекуперации тепла отходящих дымовых газов за счет паровой конверсии метана.

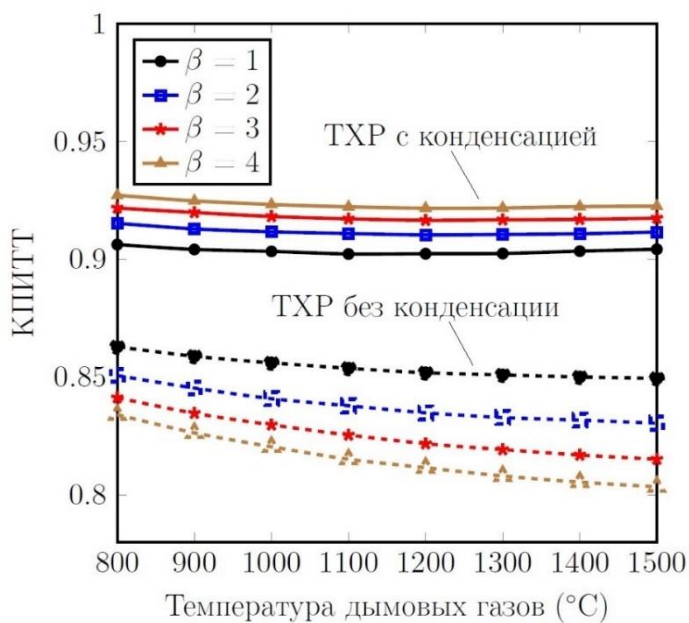


Рис. 2.15 Зависимость коэффициента полезного использования тепла топлива (КПИТТ) от температуры дымовых газов для двух схем, различных β , с учетом прироста.

2.6 Исследование влияния температуры и давления в реакторе на паровую конверсию метана

При исследовании зависимости паровой конверсии метана от рабочего давления в реформере, давление исходной смеси изменялось в диапазоне от 0,1 МПа до 2,5 МПа. Выбор режима паровой конверсии ограничивается расходом пара, температурой и давлением. Максимально достижимая температура процесса зависит от различных факторов, таких как качество стали, диаметр реактора, допустимые теплонапряжения поверхности реакционных труб и особенно давление процесса. Обычно температура процесса поддерживается в пределах 830-880°C. При более низкой температуре сложно получить водород требуемого качества, а при температуре ниже 750°C процесс паровой конверсии становится неэффективным. В интервале 750-800°C паровую конверсию можно проводить при низком давлении, но проведение процесса при давлении ниже 1,0 МПа считается нецелесообразным, за исключением некоторых старых установок [118; 119].

Выбор давления связан в первую очередь с возможностью использования тепла конденсации непрореагировавшего водяного пара для регенерации раствора в системе очистки газа от CO₂ [120]. При давлении ниже 0,7-1,0 МПа использование этого тепла практически невозможно. Кроме того, повышение давления выполняется с целью снижения энергозатрат на сжатие [121]. Сжатие сырья позволяет сократить энергозатраты пропорционально извлечению объема газа в процессе паровой конверсии по сравнению с компрессией водорода. Повышение давления интенсифицирует массообмен и теплообмен в реакторах и теплообменниках установки для производства водорода [122].

Обычно паровую конверсию метана проводят при давлении 1,2-3,0 МПа несмотря на то, что повышение давления смещает равновесие реакции паровой конверсии метана в неблагоприятную сторону [123]. Для достижения требуемой концентрации водорода при повышении давления увеличивают температуру

процесса и расход пара, особенно если требуется получить высококачественный водород (98% H_2). Однако, повышение как давления, так и температуры требует использования реакционных труб из высоколегированной стали. В связи с этим производство водорода в настоящее время осуществляется при давлении, не превышающем 2,5 МПа.

На рисунке 2.16 а) изображена зависимость конверсии метана от температуры в реформере для различных соотношений β , при давлении 1,5 МПа. Видно, что степень конверсии метана увеличивается с ростом температуры. Также увеличение соотношения $\beta = H_2O:CH_4$ приводит к более интенсивной конверсии. Помимо увеличения конверсии соотношение β уменьшает степень отложения углерода на катализаторах, что описано во многих исследованиях [124–126].

На рисунке 2.16 б) показано влияние давления в реакторе реформинга метана на степень конверсии для $\beta = 2$. При увеличении давления, степень конверсии уменьшается, что согласовывается с другими исследованиями. Однако повышенное давление исходных компонентов реакции необходимо для интенсификации теплообмена в реакторе паровой конверсии метана.

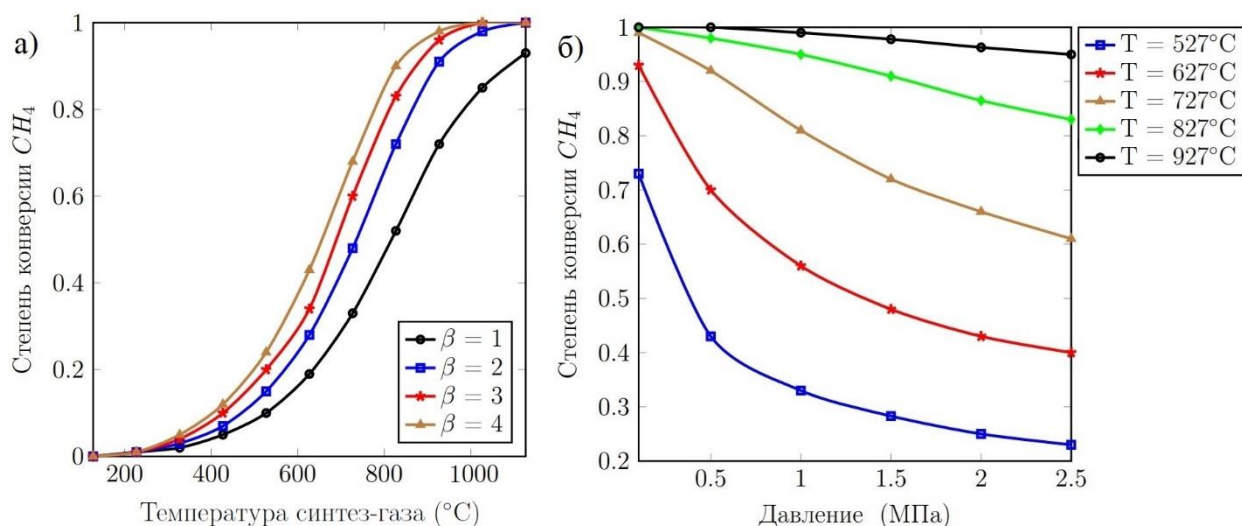


Рис. 2.16 Зависимость конверсии метана: а) От температуры в реформере, для различных β , при давлении 1,5 МПа; б) От давления в реформере для различных температур при $\beta = 2$.

2.7 Верификация полученных результатов

Для проверки достоверности созданной модели в Aspen Hysys, проводится ее верификация. Верификация модели осуществляется путем сравнения полученных результатов с результатами, представленными в статье авторов Верхивкера и Кравченко [14]. В таблице 2.2 приведены результаты из упомянутой статьи. В их работе было использовано соотношение окислителя к метану $\beta = 2\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$.

Таблица 2.2 Результаты из статьи Верхивкера и Кравченко [14].

Температура, °C	Давление, МПа	Состав газа, объемные доли в %				
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O
727	0.098	5.12	14.43	63.42	0.92	16.1
	0.490	4.18	14.93	61.44	1.48	17.97
	0.980	6.2	7.5	47.25	10.51	28.52
	2.490	5.83	4.13	35.81	16.69	37.56
827	0.098	3.94	16.11	63.76	0.08	16.11
	0.490	4.18	14.93	61.44	1.48	17.96
	0.980	4.51	13.21	57.59	3.80	20.89
	2.490	5.07	8.99	47.54	9.78	20.62

Верификация приведена в таблице 2.3. Максимальное отклонение составило 24,3 % при температуре 827°C и давлении 2,49 МПа, однако у авторов в таблице указан не полный состав компонентов, т.к. их сумма составляет 92%. Возможно, это опечатка авторов, в связи с чем результаты при указанных параметрах отбрасываются. В таком случае максимальное отклонение полученных результатов от результатов из статьи составляет 4,45%. Полученные результаты показывают, что построенная модель отличается от модели авторов незначительно, что подтверждает правильность построенной модели и достоверность полученных результатов.

Таблица 2.3 Верификация путем сравнения полученных данных из расчетной модели с результатами, полученными авторами Верхивкером и Кравченко [14].

Сравнение	Температура, °C	Давление, МПа	Состав синтез газа, %				
			CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O
Статья [14]	727	0,098	5,12	14,43	63,42	0,92	16,1
Модель			5,22	14,22	63,56	0,9	16,1
Отклонение, %			1,95	1,46	0,22	2,17	0,00
Статья [14]		0,49	4,18	14,93	61,44	1,48	17,97
Модель			4,34	15,54	59,82	1,53	18,77
Отклонение, %			3,83	4,09	2,64	3,38	4,45
Статья [14]		0,98	6,2	7,5	47,25	10,51	28,52
Модель			6,36	7,25	47,16	10,63	28,6
Отклонение, %			2,58	3,33	0,19	1,14	0,28
Статья [14]		2,49	5,83	4,13	35,81	16,69	37,56
Модель			5,95	4	35,49	16,89	37,67
Отклонение, %			2,06	3,15	0,89	1,20	0,29
Сравнение	Температура, °C	Давление, МПа	Состав синтез газа, %				
			CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O
Статья [14]	827	0,098	3,94	16,11	63,76	0,08	16,11
Модель			3,98	15,95	63,79	0,08	16,2
Отклонение, %			1,02	0,99	0,05	0,00	0,56
Статья [14]		0,49	4,18	14,93	61,44	1,48	17,96
Модель			4,28	14,71	61,24	1,54	18,23
Отклонение, %			2,39	1,47	0,33	4,05	1,50
Статья [14]		0,98	4,51	13,21	57,59	3,8	20,89
Модель			4,66	12,87	57,4	3,95	21,12
Отклонение, %			3,33	2,57	0,33	3,95	1,10
Статья [14]		2,49	5,07	8,99	47,54	9,78	20,62
Модель			5,3	9,33	49,64	10,1	25,63
Отклонение, %			4,54	3,78	4,42	3,27	24,30

Также проводилось сравнение с экспериментальными данными из статьи авторов Адриса, Лима и Грейса [127]. Они проводили исследование разных типов реакторов паровой конверсии метана. Результаты из их статьи приведены в таблице 2.4, данные выбраны только для классического реактора, т.к. в диссертационной работе не проводилось исследование реакторов других типов. Паровая конверсия протекала при температуре равной 652°C и давлении 0,69 МПа.

Таблица 2.4 Результаты из статьи [127].

Соотношение пара к метану	4.1	3.2	2.3
Конверсия метана	0.678	0.596	0.493
Состав синтез-газа, объемная доля компонентов на сухую массу в %			
CH ₄	9.2	12.8	18.4
CO	5.6	6.1	6.5
CO ₂	13.9	12.8	11.4
H ₂	71.3	68.3	63.7

В таблице 2.5 показано сравнение результатов из статьи [127] и полученных в расчетной схеме.

Таблица 2.5 Верификация путем сравнения полученных данных из расчетной модели с результатами из статьи [127].

Обозначения	Статья [127]	Модель	Отклонение, %
β	4,1	4,1	-
Конверсия CH ₄	0,678	0,708	4,42
CH ₄ , % об.	9,2	8,9	3,26
CO, % об.	5,6	5,5	1,79
CO ₂ , % об.	13,9	13,8	0,72
H ₂ , % об.	71,3	71,8	0,70

Обозначения	Статья [127]	Модель	Отклонение, %
β	3,2	3,2	-
Конверсия CH_4	0,596	0,615	3,19
CH_4 , % об.	12,8	12,5	2,34
CO , % об.	6,1	6	1,64
CO_2 , % об.	12,8	12,5	2,34
H_2 , % об.	68,3	69	1,02
Обозначения	Статья [127]	Модель	Отклонение, %
β	2,3	2,3	-
Конверсия CH_4	0,493	0,516	4,67
CH_4 , % об.	18,4	17,6	4,35
CO , % об.	6,5	6,4	1,54
CO_2 , % об.	11,4	11	3,51
H_2 , % об.	63,7	65	2,04

Показана конверсия метана, и состав синтез-газа в объемных долях, без учета водяных паров. Из результатов видно, что максимальное отклонение составляет 4,67%. Это говорит о валидности полученных результатов.

Исходя из результатов термодинамического анализа можно сделать вывод о характеристиках работы разрабатываемой схемы. Высокое соотношение β увеличивает как степень конверсии метана, так и степень рекуперации тепла отходящих дымовых газов. При соотношении $\beta = 3 - 4$ помимо увеличения КПД высокотемпературной установки, увеличивается срок службы катализаторов, необходимых для проведения паровой конверсии метана, путем сокращения степени загрязнения углеродом. При температуре в термохимическом реакторе 900 - 1200°C наблюдается высокая степень конверсии метана и высокая степень рекуперации тепла дымовых газов.

Используя термодинамический анализ равновесия, можно исследовать воздействие рабочих параметров, таких как температура, давление и состав

реакционной смеси на эффективность системы ТХР. Однако для оценки влияния конструкции реформера, типа катализатора и формы катализатора требуется применение численного моделирования CFD (Computational Fluid Dynamics). А в качестве инструмента моделирования удобно использовать коммерческое программное обеспечение такое как Ansys.

Выводы по второй главе

1. Спроектирована принципиальная схема термохимической рекуперации теплоты отходящих дымовых газов с глубокой утилизацией. Построена технологическая схема в программном комплексе Aspen Hysys.

2. Проведен расчет теплового и материального балансов построенной схемы, после чего был проведен термодинамический анализ схемы. Сравнивались две схемы рекуперации тепла отходящих дымовых газов: 1 – термохимическая рекуперация без глубокой утилизации; 2 – термохимическая рекуперация с глубокой утилизацией.

3. Выявлено, что степень рекуперации при использовании схемы 2 выше и составляет до 87% против 78% при использовании первой схемы. Также определено, что эффективность использования тепла топлива в схеме с глубокой утилизацией выше на 4-9% по сравнению со схемой без глубокой утилизации.

4. Также одним из преимуществ схемы ТХР теплоты отходящих дымовых газов с глубокой утилизацией перед схемой без глубокой утилизации является экономия воды, используемой для паровой конверсии метана. Применяя конденсацию водяных паров в схеме ТХР можно сконденсировать всю воду, необходимую для проведения процесса паровой конверсии метана. Выделяющаяся скрытая теплота конденсации полностью покрывает необходимость в теплоте на превращение воды в пар.

5. Проанализировано влияние температуры и давления в реформере на состав синтез-газа. Увеличение температуры в реформере приводит к увеличению степени конверсии метана. Также заметно, что при увеличении давления снижается степень конверсии метана, что соответствует результатам, полученным другими исследованиями. Кроме того, повышение давления выполняется с целью интенсификации теплообмена в реформере.

Глава 3. CFD - моделирование процессов тепломассообмена в реакторе паровой конверсии метана

3.1 Теоретическое обоснование CFD–моделирования

Состав синтез-газа после процессов реформинга или разложения зависит от многих факторов, включая температуру, давление, состав исходной реакционной смеси, и тип используемых катализаторов (особенно при реформинге и разложении спиртов). Термодинамический анализ может быть применен для определения состава газа в состоянии равновесия. Тем не менее, термодинамический анализ не позволяет учесть влияние катализатора и типа реформинга на состав синтез-газа. Для этих целей могут быть проведены экспериментальные исследования и CFD-моделирование.

CFD (вычислительная гидродинамика), с ее обширным спектром применений, широко используется как в промышленности, так и в исследованиях с момента ее создания в середине прошлого века [128–131]. CFD является важным инструментом, который обычно использует численные методы для разработки аппроксимаций основных уравнений механики жидкости в интересующей области исследований [132–134]. Также CFD, в достаточной степени, прогнозирует скорость потока жидкости, теплопередачу, массоперенос, химические реакции, и связанные с ними явления, путем решения математических уравнений, управляющих этими процессами, с использованием численных методов [80; 135]. CFD занимается получением численного решения проблем потока жидкости с помощью компьютеров, к примеру, в статье [135] вычислительный гидродинамический анализ (CFD) использовался для моделирования потоков воды, для определения давления и скорости. Появление высокоскоростных компьютеров с большой памятью позволило CFD получить решения многих задач потока, включая расчеты сжимаемых и несжимаемых, ламинарных и турбулентных, химически реагирующих и нереагирующих потоков [136; 137]. Для решения фундаментального уравнения гидродинамики,

уравнения Навье-Стокса и уравнения неразрывности, применяются соответствующие начальные и граничные условия [135; 138].

Проведение CFD-анализа также соответствует некоторым пунктам паспорта специальности «Теоретическая и прикладная теплотехника»: процессы взаимодействия интенсивных потоков энергии с веществом; совместный перенос массы, импульса и энергии в бинарных и многокомпонентных смесях веществ, включая химически реагирующие смеси.

Методом решения в CFD-моделировании является метод конечных элементов (МКЭ). Построение решений инженерных задач с использованием МКЭ требует либо разработки компьютерной программы на основе формулировки МКЭ, либо использования коммерчески доступной программы МКЭ общего назначения, такой как ANSYS. Программа ANSYS - мощный многоцелевой инструмент анализа, который можно использовать в самых разных инженерных дисциплинах [139]. Программу конечных элементов ANSYS можно использовать правильно и эффективно, если принять во внимание следующее:

- Тип проблемы.
- Зависимость от времени.
- Нелинейность.
- Моделирование идеализаций/упрощений.

Современные инструменты CFD-моделирования, такие как ANSYS Fluent и CFX, Comsol Multiphysics, OpenFOAM, StarCCM++, Flow Vision, представляют собой мощные симуляторы, способные моделировать разнообразные стационарные и нестационарные химические процессы [140–144].

В работе был проведен CFD – анализ реактора паровой конверсии метана. Все расчеты проводились в программном комплексе ANSYS.

3.2 CFD–моделирование реактора с большим количеством катализаторов в реакционном пространстве

Проводилось CFD-моделирование процессов тепломассообмена, протекающих в реакторе паровой конверсии метана, представляющий собой набор реакционных элементов, заполненных частицами никельсодержащего катализатора, которые имеют пористую структуру. CFD-моделирование выполнено для одного реакционного элемента, т.к. принято допущение, что процессы тепломассообмена во всех реакционных элементах протекают одинаково. Это допущение основано на том, что все реакционные трубы имеют одинаковую форму и размеры, а также выполнены из одних и тех-же материалов, следовательно и процессы в них будут протекать одинаково. С помощью разработанной модели стало возможным определение распределения температур потоков в реакционном элементе, а также состава продуктов паровой конверсии метана в зависимости от технологических и конструктивных параметров. Расчетная геометрия реакционного элемента, заполненного частицами катализатора, показана на рисунке 3.1. В качестве реформера выбрана одна трубка, с хаотичным наполнением цилиндрическими катализаторами. Эта форма катализатора выбрана, исходя из статей [81; 145]. Также выбор формы основывался на ассортименте российского производителя катализаторов «НИАП Катализатор». Хаотичное заполнение выполнялось с помощью программы SAND, разработанной студентом Самарского Политеха [146]. На стенке реформера задавалась температура дымовых газов, в области с катализаторами.

После построения геометрии, расчетная область проходит через дискретизацию и задание граничных условий. Расчетная сетка и ее структура также показана на рисунке 3.1. Число элементов расчетной сетки было определено на основе анализа сеточной сходимости (рисунок 3.2). В качестве контрольного параметра была выбрана температура реакционной смеси. Исходя

из сеточной сходимости было выбрано общее число элементов, которое составило 15 млн. ячеек.

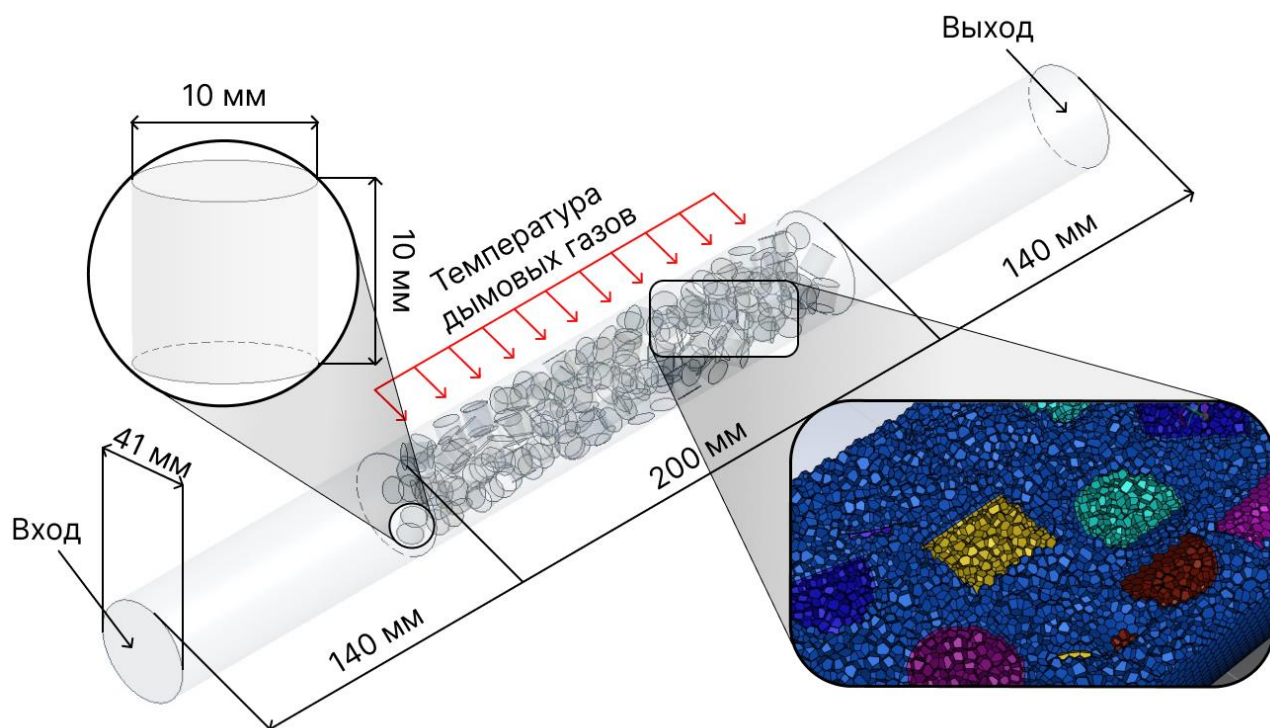


Рис. 3.1 Расчетная геометрия реакционного элемента, заполненного частицами катализатора и расчетная сетка.

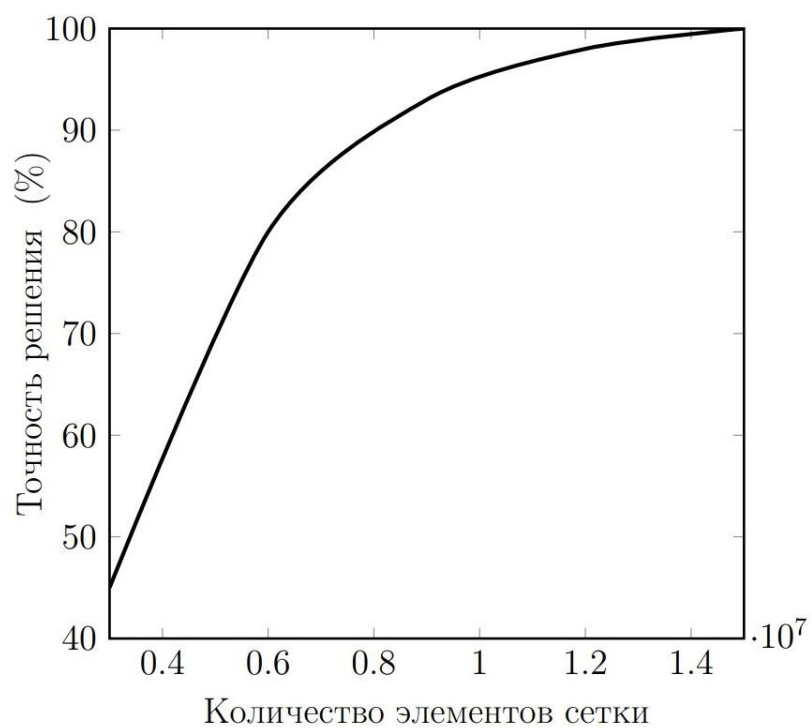


Рис. 3.2 Сеточная сходимость.

Процессы, протекающие в реакционном элементе, описываются следующими уравнениями:

Уравнение Навье-Стокса:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} + \nu \Delta \vec{v} - \frac{1}{\rho} \nabla p + \vec{f}, \quad (3.1)$$

где ∇ – оператор набла; Δ – оператор Лапласа; t – время, с; ν – коэффициент кинематической вязкости, $\text{м}^2/\text{с}$; ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; p – давление, Па; $\vec{v} = (\vec{v}, \dots, v^n)$ – векторное поле скоростей, $\text{м}/\text{с}$; $\vec{f}$ – векторное поле силы тяжести, Н.

Для решения осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье-Стокса использована модель турбулентности SST $k - \omega$ которая имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_k \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + \tilde{G}_k - Y_k + S_k \quad (3.2)$$

и

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \omega) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \omega u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_\omega \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right) + G_\omega - Y_\omega + D_\omega + S_\omega, \quad (3.3)$$

в этих уравнениях k – кинетическая энергия турбулентности, $\text{м}^2/\text{с}^2$; ω – удельная скорость диссипации, $\text{м}^2/\text{с}^3$; ρ – плотность вещества, $\text{кг}/\text{м}^3$; u – скорость, $\text{м}/\text{с}$; $\tilde{G}_k$ – источник турбулентной кинетической энергии; G_ω – источник генерации ω ; Γ_k и Γ_ω представляют собой эффективный коэффициент диффузии k и ω , $\text{м}^2/\text{с}$; Y_k и Y_ω представляют собой диссипацию k и ω из-за турбулентности; D_ω – слагаемое, ответственное за перекрёстные эффекты диффузии; S_k и S_ω – дополнительные источники или потери для ω которые могут быть вызваны внешними воздействиями или другими физическими процессами.

Уравнение течения в пористых средах (уравнение Эргуна):

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{150 \eta u (1 - \varepsilon)^2}{F^2 d^2 \varepsilon^3} + \frac{1,75 \rho u^2 (1 - \varepsilon)}{F d \varepsilon^3}, \quad (3.4)$$

где η – динамическая вязкость жидкости, $\text{Па} \cdot \text{с}$ – пористость среды; ρ – плотность жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$; d – характерный размер частиц, м; u – скорость фильтрации жидкости, $\text{м}/\text{с}$; F – фактор формы.

Дифференциальное уравнение сохранения массы для установившихся условий имеет следующий вид:

$$\nabla \cdot (\rho v) = 0; \quad (3.5)$$

Уравнение сохранения момента в инерциальной системе отсчета имеет вид:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla \cdot p + \nabla \cdot (\bar{\tau}) + \rho \vec{g} + \vec{F}_t, \quad (3.6)$$

где p – статическое давление, Па; $\rho \vec{v}$ – сила тяжести, Н; $\vec{F}_t$ – внешние силы, Н.

Уравнение сохранения энергии для реакционной зоны имеет следующий вид:

$$\nabla \cdot \vec{u}(p + \rho \cdot h_{cm}) = \nabla \cdot [\lambda_{эф} \cdot \nabla T - (\sum h_j \cdot \vec{J}_j) + \bar{\tau} \cdot \vec{v}] + \Delta H, \quad (3.7)$$

где T – температура реакционной смеси в реакционном пространстве, К; ρ – плотность, кг/м³; h_{cm} – удельная энтальпия реакционной смеси Дж/кг; $\vec{J}_j$ – диффузия j -го компонента, м²/с; $\lambda_{эф}$ – коэффициент эффективной теплопроводности, Вт/(м²·К); h_j – удельная энтальпия j -го компонента, Дж/кг; ΔH – энтальпия реакции, Дж.

Уравнение сохранения энергии для стенки реформера с катализатором можно описать следующим уравнением:

$$\nabla \cdot (\lambda_{ст} \cdot \nabla T) = q_{ст}, \quad (3.8)$$

где $\lambda_{ст}$ – теплопроводность металлической стенки, Вт/(м²·К); $q_{ст}$ – тепловой поток через металлическую стенку, Вт/м².

Кинетическая модель химического реагирования основана на модели Лэнгмюра-Хиншельвуда и взята из широко известной работы Ксу и Фроменты [31]. Эта модель была реализована в пользовательской функции, написанной на языке программирования C++.

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p_{h_2}^{2.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1} \right)}{(DEN)^2}; \quad (3.9)$$

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{H_2}} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_2} \right)}{(DEN)^2}; \quad (3.10)$$

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{p_{h_2}^{3.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_3} \right)}{(DEN)^2}; \quad (3.11)$$

$$DEN = 1 + K_{CO}p_{CO} + K_{H_2}p_{H_2} + K_{CH_4}p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O}p_{H_2O}}{p_{H_2}}, \quad (3.12)$$

где r_1, r_2, r_3 – скорости реакций, моль/(м³·с); k_1, k_2, k_3 – коэффициенты скорости реакции; K_1, K_2, K_3 – константы равновесия реакций; p_j – парциальное давление компонентов реакции, Па; $K_{CH_4}, K_{CO}, K_{H_2}$ – константы адсорбции для CH₄, CO, H₂ соответственно; K_{H_2O} – константа диссоциативной адсорбции для H₂O.

В результате расчета были получены контуры распределения температур и мольных долей в синтез газе: водорода и метана. Результаты приведены на рисунке 3.3.

На рисунке 3.3 а) показан контур температур в реакционном пространстве и на стенках катализаторов. Видно, что поток реакционной смеси прогревается равномерно по течению. Наиболее нагретая область наблюдается на стенках реформера, т.к. там задавалась температура дымовых газов. На рисунке 3.3 б), в) показаны контуры мольного расхода метана и водорода. Наибольшее количество водорода наблюдается на последних катализаторах и выходе из трубы, что согласуется с реальным протеканием паровой конверсии метана. На рисунке приведен случай с температурой дымовых газов равной 900°С, при давлении 2 МПа и $\beta = 2$. Видно, что при такой температуре степень конверсии метана составляет 31%.

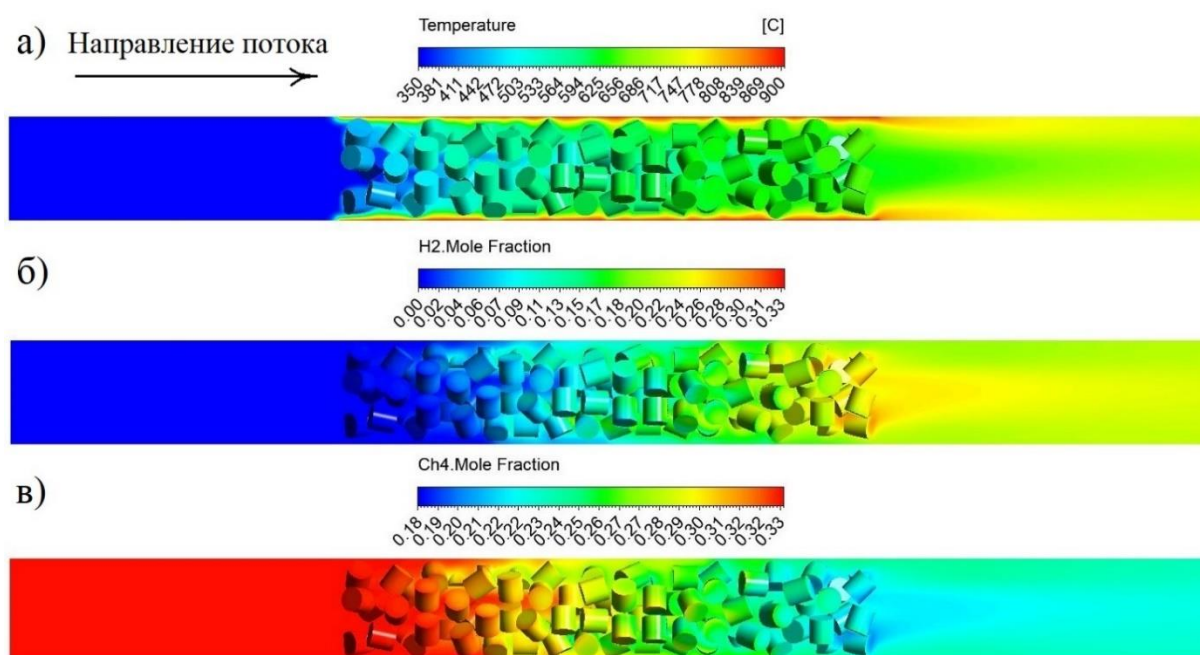


Рис. 3.3 Результаты CFD-моделирования: а) Контур температур; б) Контур мольного содержания водорода; в) Контур мольного содержания метана.

CFD-модель использовалась для определения параметров системы термохимической рекуперации. На рисунке 3.4 показана зависимость конверсии метана от времени контакта для различных температур дымовых газов, которые омывают реформер, при $\beta = 2$.

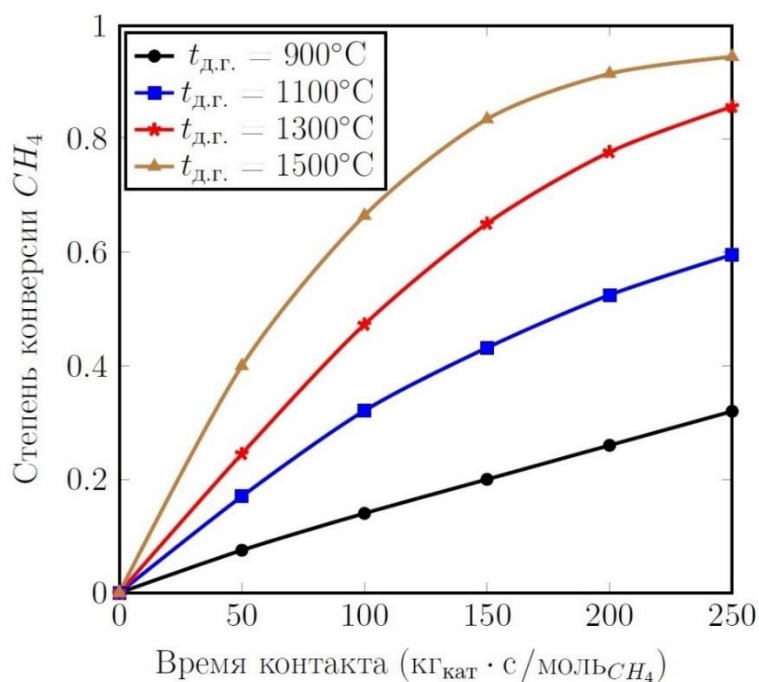


Рис. 3.4 Степень конверсии метана как функция времени контакта для различных температур при $\beta = 2$.

Видно, что увеличение температуры дымовых газов приводит к повышению степени конверсии метана и зависимость начинает принимать логарифмическую форму. Это происходит из-за того, что при высоких температурах дымовых газов конверсия метана достигает своего равновесного значения, при времени контакта $\zeta = 250(\text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{с}/\text{моль}_{\text{CH}_4})$, а при низких температурах конверсия метана далека от своего равновесного значения.

На рисунке 3.5 показана зависимость конверсии метана от времени контакта для различных соотношений β при температуре дымовых газов 1300°C . Видно, что увеличение β приводит к повышению конверсии метана. Лучшая конверсия наблюдается при $\beta = 4$ и $\zeta = 250(\text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{с}/\text{моль}_{\text{CH}_4})$.

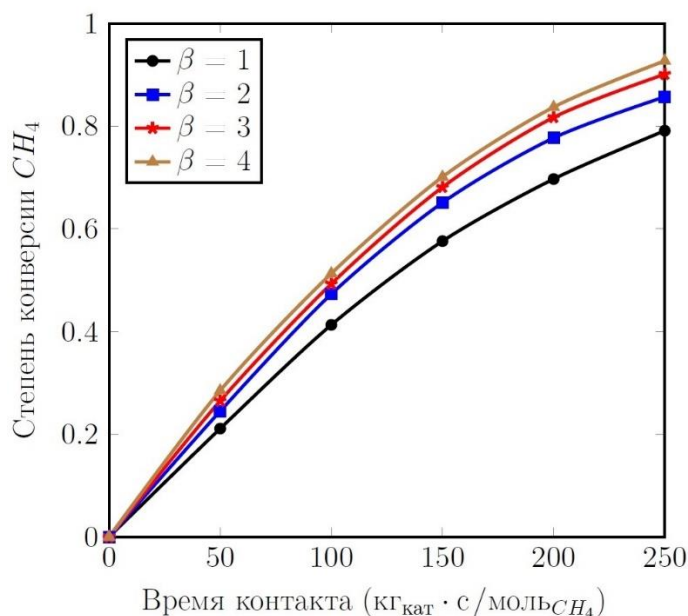


Рис. 3.5 Степень конверсии метана как функция времени контакта для различных соотношений β , при температуре дымовых газов 1300°C .

Проводилось сравнение конверсии метана, получаемой при CFD-моделировании, с равновесными результатами. На рисунке 3.6 показана зависимость отношения степени конверсии метана, полученной при CFD-моделировании, к степени конверсии метана, полученной при равновесном решении, от температуры дымовых газов, для различных β .

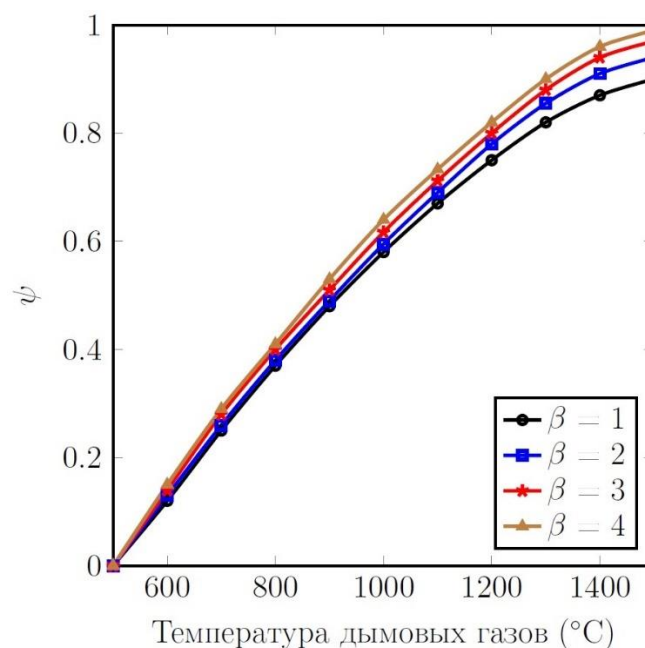


Рис. 3.6 Зависимость ψ от температуры дымовых газов для различных β . Где ψ - отношение степени конверсии метана, полученной при CFD-моделировании, к степени конверсии метана, полученной при равновесном решении.

Из рисунка 3.6 видно, что увеличение температуры дымовых газов приводит к приближению действительного процесса к равновесному. Также увеличение β приближает действительный процесс к равновесному. Однако увеличение β дает наибольший прирост при высоких температурах дымовых газов, при низких температурах увеличение β не оказывает существенного влияния.

3.3 Верификация CFD-модели

Для подтверждения достоверности полученных результатов проводилась верификация алгоритма решения в ANSYS Fluent. Была построена модель микроканального реформера и полученные результаты на этой модели сравнивались с экспериментальными данными. На рисунке 3.7 представлена принципиальная схема экспериментальной установки, которая включает микроканальный реформер производства ООО «Каталхит». Корпус реформера изготовлен из высоколегированной стали (30-30 Cr-Ni) и имеет прямоугольную

форму. Основные размеры корпуса микроканального реформера показаны на рисунке 3.8.

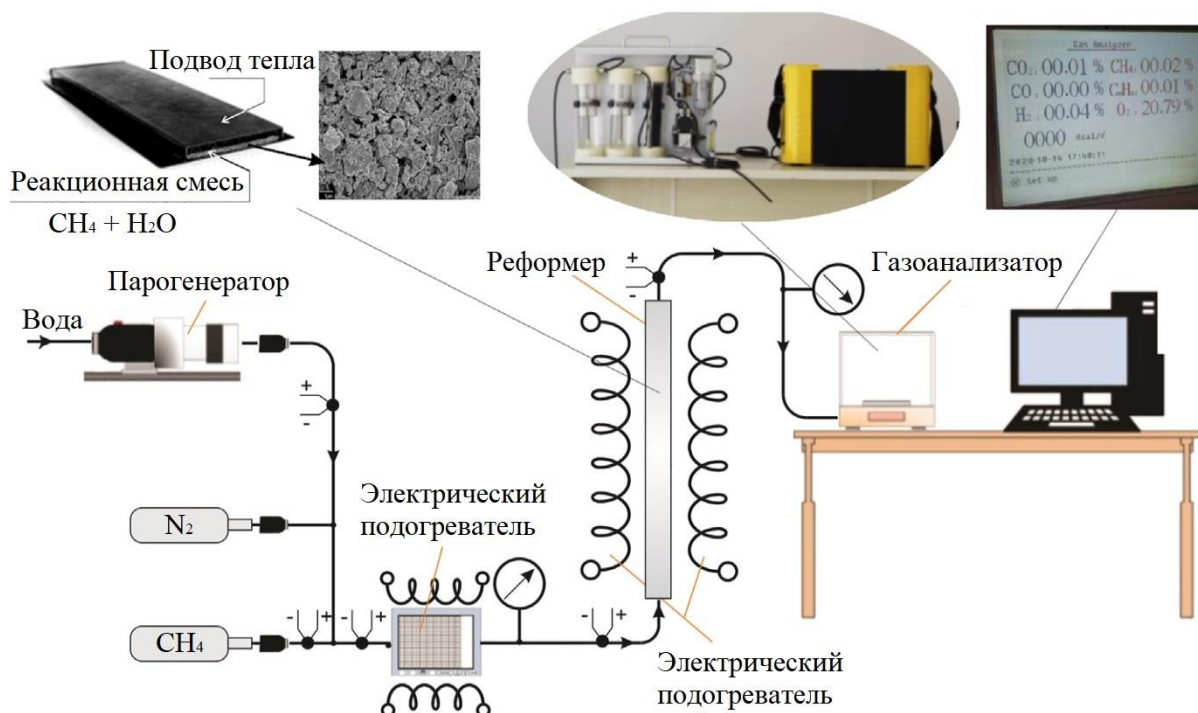


Рис. 3.7 Принципиальная схема экспериментальной установки.

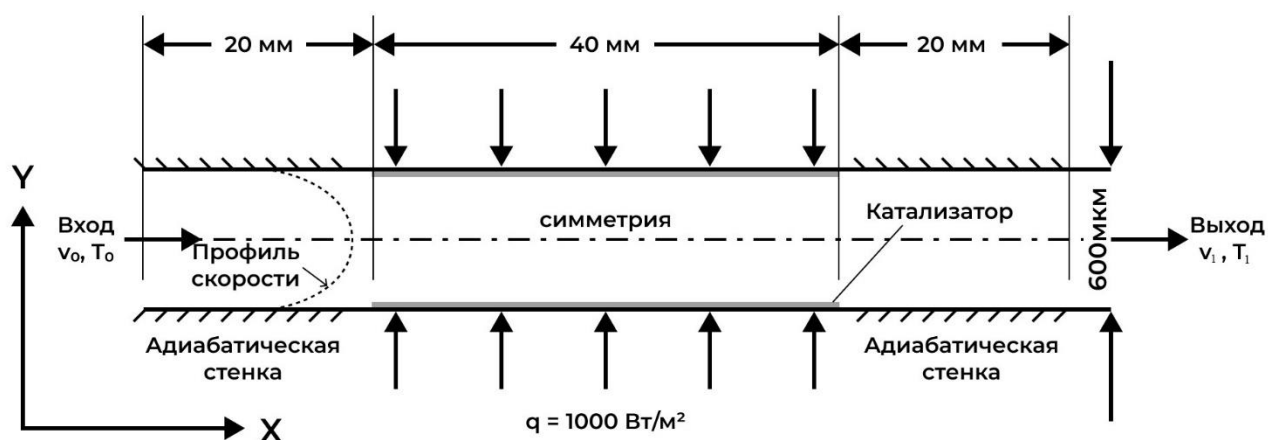


Рис. 3.8 Схема микроканального реформера.

Центральная часть реформера (40 мм) заполнена катализатором. Тепловой поток подается только в эту часть реформера, где находится катализатор. Входная и выходная зоны установки реформинга имеют адиабатические стенки. Дополнительная входная зона используется для создания развитого течения на входе в реакционное пространство. Высота канала составляет 600 мм, а толщина слоя катализатора на каждой стенке равна 50 мм. Боковые стенки являются

адиабатическими. В качестве источника тепла используется электронагреватель с тепловой мощностью до 1500 Вт/м².

Экспериментальная установка может быть условно разделена на три блока: первый - приготовление парометановой смеси, второй - реформинг метана и третий - измерение и хранение результатов. Для приготовления пара с температурой 400°C и давлением 0,1 МПа используется электропарогенератор ПГЭ-400. Метан и азот хранятся в баллонах. Азот используется для предварительного нагрева слоя катализатора в реформере в нейтральной атмосфере. Электрический нагреватель используется для предварительного нагрева реакционной смеси до рабочей температуры в реформере. Для экспериментов используется метан высокой чистоты 99% в качестве исходного топлива для реформинга, а для получения пара используется дистиллированная вода. Температура каждого потока на принципиальной схеме контролируется с помощью термопар из вольфрам-рениевого сплава. Состав синтез-газа определяется с помощью портативного инфракрасного газоанализатора Gasboard 3100P, который может быть подключен к персональному компьютеру. Фотографии газоанализатора и каталитической пластины представлены на рисунке 3.7.

Перед началом эксперимента реакционное пространство реформера нагревается электрической печью до заданной температуры. Во время нагрева катализатора реакционное пространство заполняется азотом. Процесс нагрева катализатора занимает примерно 2-3 минуты.

Коммерческий пластинчатый реформер заполнен катализатором на основе никеля. В эксперименте использовался катализатор Ni- α -Al₂O₃ со следующим химическим составом: NiO = 14,5%; SiO₂ = 0,2%; подложка CaO-MgO-La₂O₃- α -Al₂O₃. Другие характеристики катализатора представлены ниже: насыпная плотность - 680 кг/м³; площадь поверхности - 4,5 м²/гкат; средняя пористость катализатора составляет примерно 41%. Морфология катализатора показана на рисунке 3.7.

На рисунке 3.9 показаны контуры мольного содержания метана в реакционном пространстве микроканального реформера, полученные из CFD-модели при температуре реакционной смеси на входе 727°C и тепловом потоке к реакционной смеси $q_{\text{ст}}=1000 \text{ Вт/м}^2$, для $Re=10$ и $Re=50$. Видно, что увеличение Re приводит к снижению конверсии, это связано с уменьшением времени контакта реакционной смеси и катализаторов.

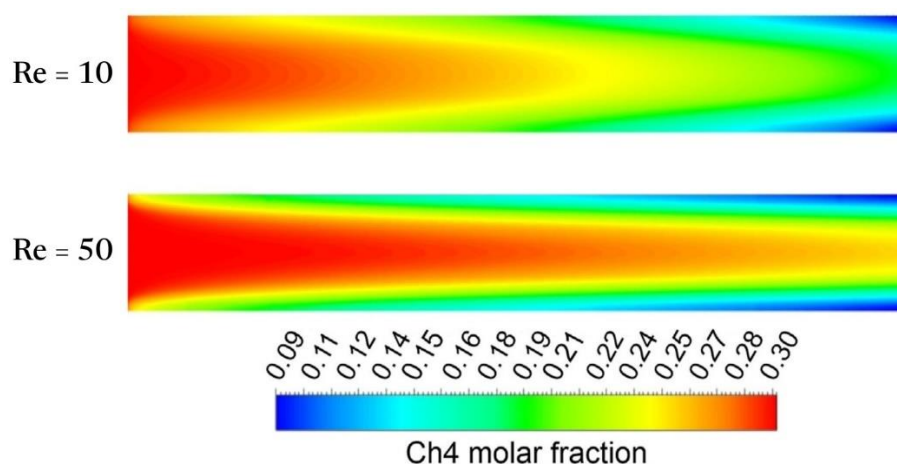


Рис. 3.9 Контурные мольного содержания метана в реакционном пространстве микроканального реформера.

В таблице 3.1 приведены результаты эксперимента и полученные из CFD-модели при температуре реакционной смеси на входе 727°C и тепловом потоке к реакционной смеси $q_{\text{ст}}=1000 \text{ Вт/м}^2$.

Таблица 3.1 Верификация алгоритма решения в Ansys Fluent.

	Эксперимент		CFD-модель		Отклонение, %	
Наименование	Re = 10	Re = 50	Re = 10	Re = 50	Re = 10	Re = 50
Температура на выходе из реформера, $^{\circ}\text{C}$	815	747	817	745	0,25	0,27
Мольная доля компонентов на выходе из реформера						
CH_4	0,187	0,23	0,187	0,234	0,00	1,74
CO	0,137	0,05	0,131	0,048	4,38	4,00
CO_2	0,021	0,01	0,02	0,01	4,76	0,00
H_2	0,35	0,19	0,345	0,188	1,43	1,05
H_2O	0,305	0,52	0,317	0,52	3,93	0,00

Максимальное отклонение от экспериментальных данных составило 4,76%, что говорит о высокой точности полученных данных.

Далее проводилось сравнение результатов из модели реформера с большим количеством катализаторов с результатами экспериментов Латхама [147] (таблица 3.2). Результаты верификации приведены в таблице 3.3. Максимальное отклонение в результатах меньше 5%, что говорит о валидности построенной CFD модели.

Таблица 3.2 Экспериментальные данные из диссертации [147], для одной трубки реформера.

Результаты для одной трубки реформера	Мольная доля компонентов на выходе
H ₂	0,465
CO	0,0869
CH ₄	0,0422
CO ₂	0,0607
H ₂ O	0,3452

Таблица 3.3 Верификация путем сравнения получаемых данных из расчетной модели с экспериментальными данными, полученными в диссертации [147].

Мольная доля компонентов на выходе из реформера	Эксперимент [147]	Модель	Отклонение, %
CH ₄	0,0422	0,0443	4,98
CO	0,0869	0,0885	1,84
CO ₂	0,0607	0,0613	0,99
H ₂	0,465	0,4752	2,19
H ₂ O	0,3452	0,3307	4,20

В результате CFD-моделирования можно определить выход водорода при протекании реакций паровой конверсии метана. На основе полученных

результатов можно подобрать реактор паровой конверсии метана с необходимыми количеством реакционных труб и массой катализаторов Ni- α -Al₂O₃ для конкретной высокотемпературной установки. Это необходимо для проведения технико-экономического анализа разрабатываемой технологии. Проведение такого анализа позволит оценить целесообразность внедрения технологии в промышленность.

Выводы по третьей главе

1. Произведено математическое моделирование процессов, протекающих в термохимическом реакторе. В качестве инструмента выбрано CFD-моделирование в программном комплексе Ansys Fluent. Проводилось CFD-моделирование реформера с большим количеством катализаторов внутри реакционного пространства.

2. Была разработана пользовательская функция на основе кинетической модели Лэнгмюра-Хиншельвуда. Эта функция в виде программы написанной на языке программирования C++ встраивается в модуль Fluent. На функцию получено свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

3. Проанализировано влияние соотношения пара к метану на процесс реформинга. Выявлено, что увеличение отношения пара к метану приводит к увеличению степени конверсии CH_4 и увеличению массового расхода реакционной смеси через трубку реформера, а увеличение массового расхода реакционной смеси приводит к увеличению коэффициента теплоотдачи.

4. Показана зависимость степени конверсии метана от времени контакта для различных β и температур. Видно, что увеличение времени контакта и β приводит к повышению конверсии метана. Лучшая конверсия наблюдается при $\beta = 4$ и $\zeta = 250(\text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{с}/\text{моль}_{\text{CH}_4})$.

5. Показано сравнение конверсии метана, получаемой при CFD-моделировании, с равновесными результатами. Увеличение температуры дымовых газов, а также увеличение β приводит к приближению действительного процесса к равновесному. Однако увеличение β дает наибольший прирост при высоких температурах дымовых газов, при низких температурах увеличение β не оказывает существенного влияния.

Глава 4. Экономическое обоснование проекта

4.1 Сравнительный экономический анализ

Для определения экономической эффективности разрабатываемой схемы необходимо провести сравнительный экономический анализ. Для этого проводится сравнение экономических показателей для работы нагревательной печи с расходом топлива $5000 \text{ м}^3/\text{ч}$, с температурой дымовых газов 1200°C , при реализации различных схем рекуперации тепла: 1 – без рекуперации тепла отходящих дымовых газов, 2 – при термохимической рекуперации тепла отходящих дымовых газов за счет паровой конверсии метана, 3 – при термохимической рекуперации тепла отходящих дымовых газов за счет паровой конверсии метана с конденсацией водяных паров из дымовых газов.

Во второй главе было описано уравнение (2.24) для определения степени рекуперации тепла отходящих дымовых газов. Эта величина отражает энергетическую эффективность, по которой можно сравнить схемы. На рисунке 4.1 представлено сравнение степени рекуперации для двух схем при различных соотношениях β .

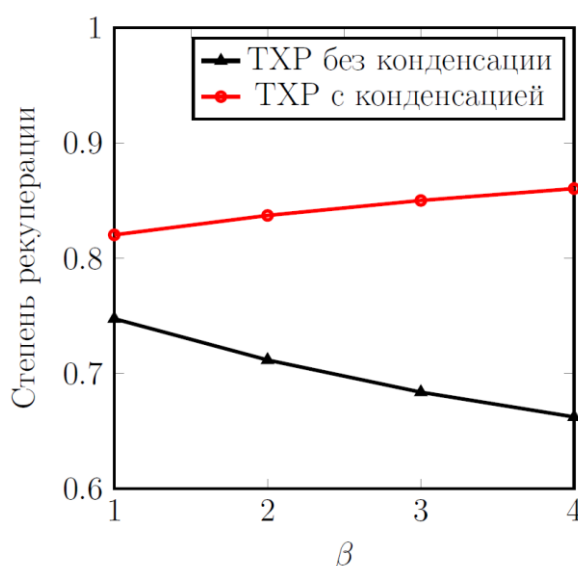


Рис. 4.1 Степень рекуперации тепла отходящих дымовых газов для двух схем: 1 – с термохимической рекуперацией без глубокой утилизации; 2 – с термохимической рекуперацией с глубокой утилизацией.

Видно, что схема с конденсацией дает большую степень рекуперации тепла отходящих дымовых газов, по сравнению со схемой без конденсации. Также видно, что увеличение β для схемы с конденсацией увеличивает степень рекуперации, а для схемы без конденсации уменьшает. Это, вероятно, связано с высоким содержанием водяных паров в дымовых газах.

Высокая степень рекуперации тепла отходящих газов позволяет получить больше полезной энергии. Следовательно, можно увеличить выход продукции или снизить расход топлива. На рисунке 4.2 представлено сравнение расхода топлива для трех схем при одинаковой нагрузке нагревательной печи.

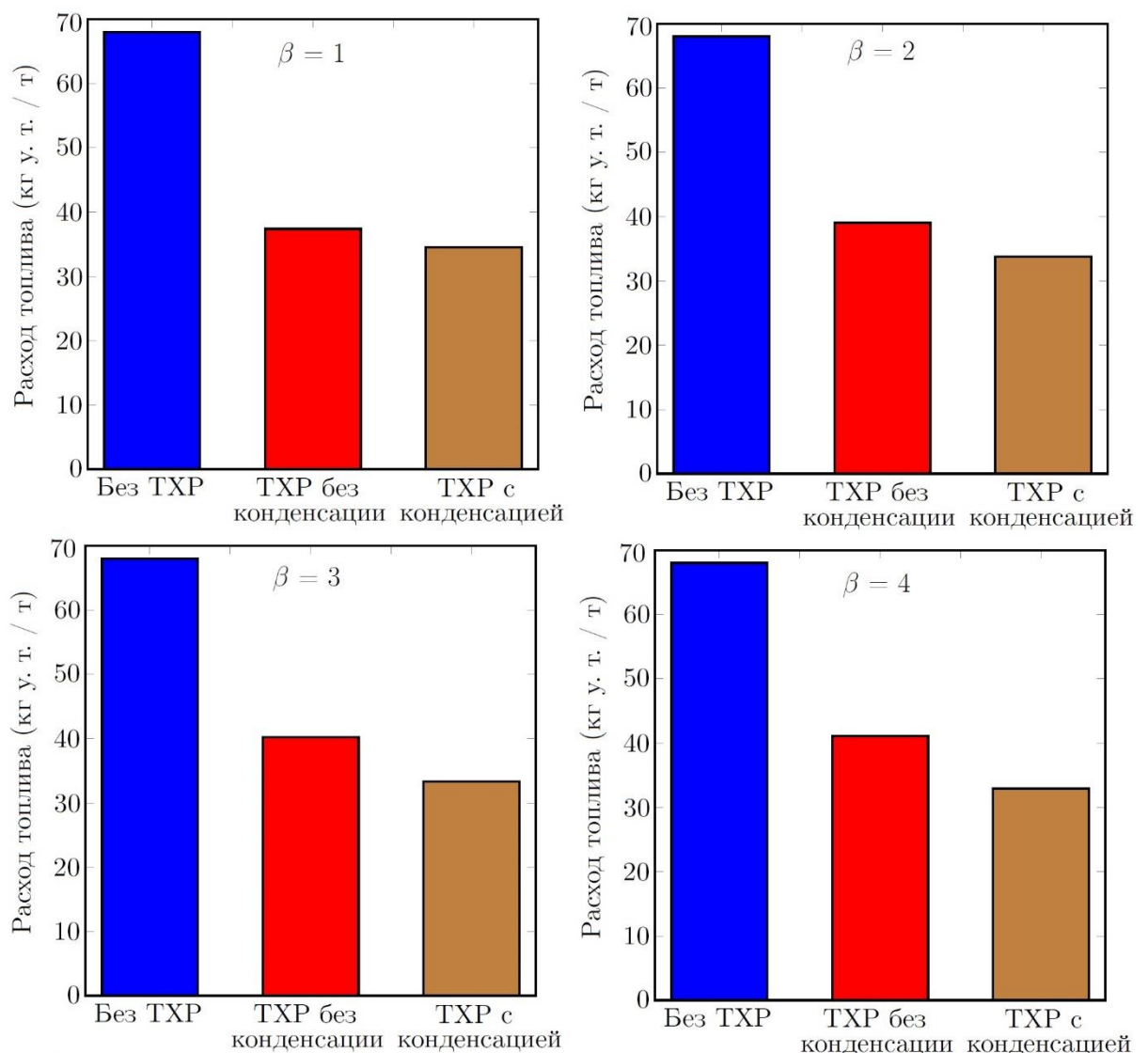


Рис. 4.2 Диаграмма расхода топлива для трех схем: 1 – без рекуперации; 2 – ТХР без глубокой утилизации; 3 – ТХР с глубокой утилизацией. При различных соотношениях β .

Наибольшая экономия топлива наблюдается на третьей схеме. По сравнению с первой схемой, третья схема потребляет на 51,5% меньше топлива и на 18% меньше, по сравнению со схемой ТХР без глубокой утилизации. Это позволяет говорить о целесообразности модернизации стандартной схемы работы нагревательной печи, с помощью применения ТХР тепла дымовых газов с глубокой утилизацией. Также видно, что третья схема дает наибольшую экономию топлива при $\beta = 4$. А вторая схема дает наибольшую экономию при $\beta = 1$.

4.2 Расчет годовых затрат

Для определения экономической выгоды предлагаемого решения необходимо провести расчет годовых затрат для трех схем: 1 без рекуперации тепла отходящих дымовых газов, 2 при термохимической рекуперации тепла отходящих дымовых газов за счет паровой конверсии метана, 3 при термохимической рекуперации тепла отходящих дымовых газов за счет паровой конверсии метана с конденсацией водяных паров из дымовых газов.

Расчеты проводились при количестве рабочих дней в году равных 247 дней и работе оборудования 9 часов в день с 8:00 до 17:00.

Для первой схемы, затраты на электроэнергию рассчитываются на привод газового компрессора и привод дымососа при тарифе 5,8 руб/кВт · ч.

$$Z_{эл} = 5,8 \cdot (N_{комп.} + N_{дым.}) \cdot 9 \cdot 247, \quad (4.1)$$

где $N_{комп.}$, $N_{дым.}$ – электрическая мощность компрессора и дымососа соответственно, кВт.

$$Z_{эл} = 5,8 \cdot (100 + 120) \cdot 9 \cdot 247 = 2836548 \text{ руб/год} \quad (4.2)$$

Затраты на топливо рассчитываются исходя из тарифа 8000 руб/1000 м³.

$$Z_{топлива} = 8 \cdot V_{топлива} \cdot 9 \cdot 247, \quad (4.3)$$

где $V_{топлива}$ – объемный расход топлива, м³/ч.

$$Z_{\text{топлива}} = 8 \cdot 5000 \cdot 9 \cdot 247 = 88920000 \text{руб/год} \quad (4.4)$$

Годовые затраты на обслуживание складываются из затрат на оплату заработной платы персоналу в количестве 4-х рабочих и затрат на ремонт оборудования. При средней заработной плате в 47000 руб/мес и затратах на ремонт 2000000 руб/год получим:

$$Z_{\text{обслуж}} = 4 \cdot 47000 \cdot 12 + 2000000 = 4256000 \text{руб/год} \quad (4.5)$$

Тогда общие годовые затраты для первой схемы:

$$Z_{\text{общие}} = Z_{\text{эл}} + Z_{\text{топлива}} + Z_{\text{обслуж}} \quad (4.8)$$

$$Z_{\text{общие}} = 2836548 + 88920000 + 4256000 = 96012548 \text{руб/год} \quad (4.7)$$

Для второй схемы затраты на электроэнергию рассчитываются как при первой схеме, но добавляются затраты на привод водяного насоса.

$$Z_{\text{эл}} = 5,8 \cdot (N_{\text{компл.}} + N_{\text{дым.}} + N_{\text{насоса}}) \cdot 9 \cdot 247 \quad (4.8)$$

где $N_{\text{компл.}}$, $N_{\text{дым.}}$, $N_{\text{насоса}}$ – электрическая мощность компрессора, дымососа и водяного насоса соответственно, кВт.

$$Z_{\text{эл}} = 5,8 \cdot (132 + 147 + 7) \cdot 9 \cdot 247 = 3687512 \text{руб/год} \quad (4.9)$$

Затраты на топливо рассчитываются как для первой схемы, стоимость 1 м³ топлива составляет 8 руб/м³, однако расход топлива сокращается за счет рекуперации тепла отходящих дымовых газов.

$$Z_{\text{топлива}} = 8 \cdot V_{\text{топлива}} \cdot 9 \cdot 247 \quad (4.10)$$

$$Z_{\text{топлива}} = 8 \cdot 2750 \cdot 9 \cdot 247 = 48906000 \text{руб/год} \quad (4.11)$$

При применении технологии термохимической рекуперации тепла отходящих дымовых газов за счет паровой конверсии метана появляются затраты на катализаторы. В ходе эксплуатации катализаторы загрязняются, что приводит к необходимости их замены. В третьей главе было выявлено оптимальное число времени контакта, которое составляет $\zeta = 250 (\text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{с} / \text{моль}_{\text{CH}_4})$. Тогда при выбранном расходе топлива, необходимо 13 тонн катализатора. Согласно описанным в статье [16] выводам, ежегодно необходимо заменять 25-30% катализаторов, что составляет 3900 килограмм при стоимости катализатора 100 руб/кг получаем:

$$З_{\text{катал.}} = 3900 \cdot 100 = 390000 \text{руб/год} \quad (4.12)$$

Также для протекания реакции необходим водяной пар. Предполагалось, что тепловая энергия для генерации пара в схеме ТХР без конденсации получается путем сжигания метана. Также учитывается стоимость воды, необходимой для производства пара при тарифе 50 руб/м³.

$$З_{\text{пар}} = 8 \cdot V_{\text{топлива на пар}} \cdot 9 \cdot 247, \quad (4.13)$$

где $V_{\text{топлива на пар}}$ – объемный расход топлива на производство пара, м³/ч.

$$З_{\text{пар}} = 8 \cdot 341 \cdot 9 \cdot 247 = 6064344 \text{руб/год} \quad (4.14)$$

$$З_{\text{воды}} = 50 \cdot V_{\text{воды}} \cdot 9 \cdot 247, \quad (4.15)$$

где $V_{\text{воды}}$ – объемный расход воды, м³/ч.

$$З_{\text{воды}} = 50 \cdot 3,369 \cdot 9 \cdot 247 = 374464 \text{руб/год} \quad (4.16)$$

Годовые затраты на обслуживание рассчитываются, как и для первой схемы, но добавляется еще один рабочий и стоимость ремонта оборудования увеличивается, т.к. оборудование меняется. При средней заработной плате 47000 руб/мес и стоимости ремонта 2500000 руб/год получим:

$$З_{\text{обслуж}} = 5 \cdot 47000 \cdot 12 + 2500000 = 5320000 \text{руб/год} \quad (4.17)$$

Тогда общие годовые затраты для второй схемы:

$$З_{\text{общие}} = З_{\text{эл}} + З_{\text{топлива}} + З_{\text{на пар}} + З_{\text{воды}} + З_{\text{катал}} + З_{\text{обслуж}} \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned} З_{\text{общие}} &= 3687512 + 48906000 + 6064344 + 374464 + \\ &+ 390000 + 5320000 = 64742320 \text{руб/год} \end{aligned} \quad (4.19)$$

Для третьей схемы затраты на электроэнергию рассчитываются как при второй схеме, но добавляются затраты на привод конденсатного насоса.

$$З_{\text{эл}} = 5,8 \cdot (N_{\text{компл.}} + N_{\text{дым.}} + N_{\text{насоса}} + N_{\text{кон.насоса}}) \cdot 9 \cdot 247, \quad (4.20)$$

где $N_{\text{компл.}}$, $N_{\text{дым.}}$, $N_{\text{насоса}}$, $N_{\text{кон.насоса}}$ – электрическая мощность компрессора, дымососа, водяного насоса насоса для конденсата соответственно, кВт.

$$З_{\text{эл}} = 5,8 \cdot (132 + 147 + 7 + 7) \cdot 9 \cdot 247 = 3777766 \text{руб/год} \quad (4.21)$$

Затраты на топливо рассчитываются как для первой схемы, стоимость 1 м³ топлива составляет 8 руб/м³, однако расход топлива сокращается за счет рекуперации тепла отходящих дымовых газов.

$$Z_{\text{топлива}} = 8 \cdot V_{\text{топлива}} \cdot 9 \cdot 247 \quad (4.22)$$

$$Z_{\text{топлива}} = 8 \cdot 2540 \cdot 9 \cdot 247 = 45171360 \text{руб/год} \quad (4.23)$$

Затраты на замену катализатора остаются такими же как при второй схеме, 3900 килограмм при стоимости катализатора 100 руб/кг.

$$Z_{\text{катал.}} = 3900 \cdot 100 = 390000 \text{руб/год} \quad (4.24)$$

При конденсации водяных паров из дымовых газов, этот конденсат возвращается обратно в цикл, что сокращает расходы на воду. Также полностью покрывается нагрузка на производство пара.

Годовые затраты на обслуживание рассчитываются также как для второй схем:

$$Z_{\text{обслуж}} = 5 \cdot 47000 \cdot 12 + 2500000 = 5320000 \text{руб/год} \quad (4.25)$$

Тогда общие годовые затраты для третьей схемы:

$$Z_{\text{общие}} = Z_{\text{эл}} + Z_{\text{топлива}} + Z_{\text{катал}} + Z_{\text{обслуж}} \quad (4.26)$$

$$Z_{\text{общие}} = 3777766 + 45171360 + \\ + 390000 + 5320000 = 54659126 \text{руб/год} \quad (4.27)$$

Общегодовые затраты для трех схем при различных β показаны на рисунке 4.3. Наибольшие затраты наблюдаются при использовании стандартной схемы. При этом наименьшие затраты наблюдаются при реализации третьей схемы – ТХР с глубокой утилизацией. Как уже было описано, это связано с сокращением расхода топлива при сохранении полезной нагрузки в печи.

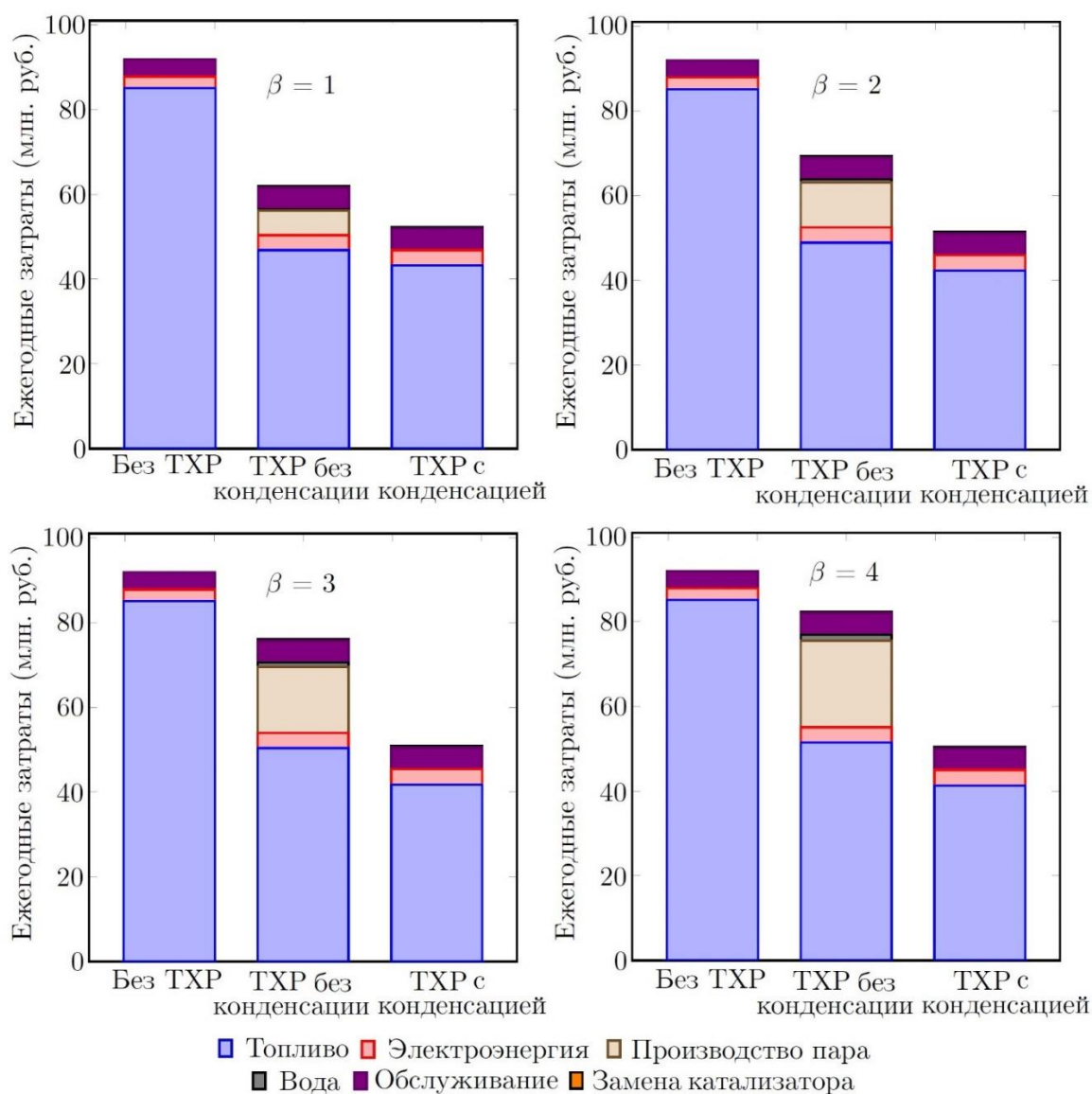


Рис. 4.3 Диаграммы годовых расходов для трех схем: 1 – без рекуперации; 2 – ТХР без глубокой утилизации; 3 – ТХР с глубокой утилизацией. При различных соотношениях β .

4.3 Расчет окупаемости проекта

Проводя термодинамический анализ в Aspen Hysys определяются все характеристики, необходимые для расчета теплообменного оборудования. Эти характеристики импортируются в программный модуль Aspen Exchanger Design and Rating (EDR), в котором определяются параметры теплообменного оборудования. После проведения расчетов в Aspen EDR подбирался

кожухотрубный конденсатор. Также, исходя из необходимых параметров теплоносителей, подбиралось компрессорное и насосное оборудование. Наименования и стоимость оборудования для вновь вводимых схем приведены в таблицах 4.1.

Таблица 4.1 Стоимость оборудования для двух схем: ТХР с конденсацией и ТХР без конденсации.

№	Наименование	Количество	Цена, млн. руб.
Схема ТХР с конденсацией			
1	Реформер (фирмы Changsha Shangxiang)	1	13
2	Катализатор для паровой конверсии метана (НИАП катализатор)	13 тонн	1,3
3	Конденсатор кожухотрубный КНГ	1	0,35
4	Насос для воды K290/30	1	0,235
5	Насос для конденсата 1КС 50-55	1	0,344
6	Дымосос Д-13,5	1	1
7	Компрессор газовый	1	2
8	Система ХВО	1	1,2
9	Подогреватель парогазовой смеси	1	0,15
10	Щит автоматики и сигнализации	1	0,25
11	Прочие расходы		0,3
12	Итого		20,129
Схема ТХР без конденсации			
13	Реформер (фирмы Changsha Shangxiang)	1	13
14	Катализатор для паровой конверсии метана (НИАП катализатор)	13 тонн	1,3
15	Котел для производства пара	1	0,52
16	Насос для воды K290/30	1	0,235
17	Дымосос Д-13,5	1	1
18	Компрессор газовый	1	2
19	Система ХВО	1	1,2
20	Подогреватель парогазовой смеси	1	0,15

21	Щит автоматики и сигнализации	1	0,25
22	Прочие расходы		0,3
22	Итого		19,955

Для определения экономической эффективности предлагаемой схемы, проводился расчет основных затрат, которые включают:

- инвестиционные затраты на покупку оборудования;
- затраты на проектирование;
- затраты на пусконаладочные работы;
- амортизационные затраты и прочие расходы.

Затраты на проектирование:

$$З_{ПР} = 0,3 \cdot З_{ИТ} = 0,3 \cdot 20,129 = 6,0387 \text{ млн.руб.}, \quad (4.28)$$

где $З_{ИТ}$ – итоговые вложения из таблицы 4.1.

Затраты на пуско-наладочные работы:

$$З_{ПНР} = 0,4 \cdot З_{ИТ} = 0,4 \cdot 20,129 = 8,0516 \text{ млн.руб.} \quad (4.29)$$

Амортизация основных фондов принимаются равными – 7-10% от $З_{ИТ}$:

$$А = 0,1 \cdot З_{ИТ} = 0,1 \cdot 20,129 = 2,0129 \text{ млн.руб.} \quad (4.30)$$

Прочие затраты принимаются равными – 10% от инвестиционных затрат

$$\begin{aligned} З_{\text{проч}} &= (З_{ПР} + З_{ПНР} + А) \cdot 0,1 = (6,0387 + 8,0516 + 2,0129) \cdot 0,1 = \\ &= 1,61032 \text{ млн.руб.} \end{aligned} \quad (4.31)$$

Общие инвестиционные затраты:

$$\begin{aligned} З_{\text{общ}} &= З_{ИТ} + З_{ПР} + З_{ПНР} + А + З_{\text{проч}} = \\ &= 20,129 + 6,0387 + 8,0516 + 2,0129 + 1,61032 = 37,84252 \text{ млн.руб.} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Чистая дисконтированная стоимость (внутренняя норма окупаемости) рассчитывается следующим образом:

$$NPV = \sum_{t=0}^T (Д \cdot \alpha), \quad (4.33)$$

где $D = \Xi \cdot \alpha$ – годовая доходность, Ξ – годовая экономия средств, $\alpha = (1 + q)^{-t}$ – коэффициент дисконта, представленный в таблице 4.2, t – конкретный год расчетного периода, T – горизонт расчета (расчетный период).

Таблица 4.2 Коэффициент дисконта за 8 лет.

Чистый дисконт (q)	0,15	0,25	0,35	0,45	0,55	0,65	0,75	0,85
Годы	α	α	α	α	α	α	α	α
0	1	1	1	1	1	1	1	1
1	0,8696	0,8000	0,7407	0,6897	0,6452	0,6061	0,5714	0,5405
2	0,7561	0,6400	0,5487	0,4756	0,4162	0,3673	0,3265	0,2922
3	0,6575	0,5120	0,4064	0,3280	0,2685	0,2226	0,1866	0,1579
4	0,5718	0,4096	0,3011	0,2262	0,1732	0,1349	0,1066	0,0854
5	0,4972	0,3277	0,2230	0,1560	0,1118	0,0818	0,0609	0,0461
6	0,4323	0,2621	0,1652	0,1076	0,0721	0,0496	0,0348	0,0249
7	0,3759	0,2097	0,1224	0,0742	0,0465	0,0300	0,0199	0,0135
8	0,3269	0,1678	0,0906	0,0512	0,0300	0,0182	0,0114	0,0073

Принимая чистый коэффициент дисконтирования $q = 15\%$ находим внутреннюю норму окупаемости для проектируемой схемы (рисунок 4.4.). Видно, что внутренняя норма окупаемости равна 70%, что в свою очередь выше принятого чистого коэффициента дисконтирования, это подтверждает выгодность проекта.

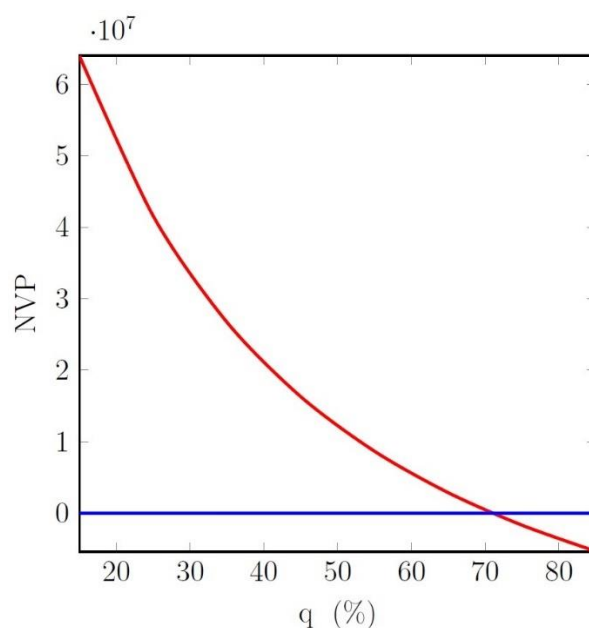


Рис. 4.4 Внутренняя норма окупаемости проекта.

Описанные выше расчеты проводились для различных соотношений β , в таблице 4.3 приведены расчеты по общим затратам, при различных β , для двух схем.

Таблица 4.3 расчет общих затрат, при различных β , для двух схем в млн.руб.

β	Общие затраты	Проектирование	Пусконаладочные	Амортизация	Прочие
Схема ТХР с конденсацией					
1	37,843	6,039	8,0522	2,013	1,610
2	37,880	6,045	8,060	2,015	1,612
3	37,918	6,051	8,068	2,017	1,614
4	37,955	6,057	8,076	2,019	1,615
Схема ТХР без конденсации					
1	37,515	5,987	7,982	1,996	1,596
2	37,534	5,990	7,986	1,997	1,597
3	37,553	5,993	7,990	1,998	1,598
4	37,572	5,996	7,994	1,999	1,599

Доходность проекта рассчитывалась как экономия средств за счет сокращения расхода топлива, которое определено выше. С учетом этого был

рассчитан срок окупаемости проекта для различных соотношений β и двух схем (рисунок 4.5).

На графике сплошными линиями обозначен срок окупаемости для схемы с глубокой утилизацией, а пунктирными линиями обозначен срок окупаемости для схемы без глубокой утилизации. Видно, что схема с глубокой утилизацией окупается быстрее чем схема без глубокой утилизации. Также соотношение β не оказывает значительного влияния на схему с глубокой утилизацией, однако для схемы без глубокой утилизации чем выше β , тем дольше окупается проект. Также видно, что при $\beta = 1$ схемы окупаются практически одинаково, в случае с глубокой утилизацией срок составит 1 год, а в случае без глубокой утилизации срок составит 1 год и 4 месяца.

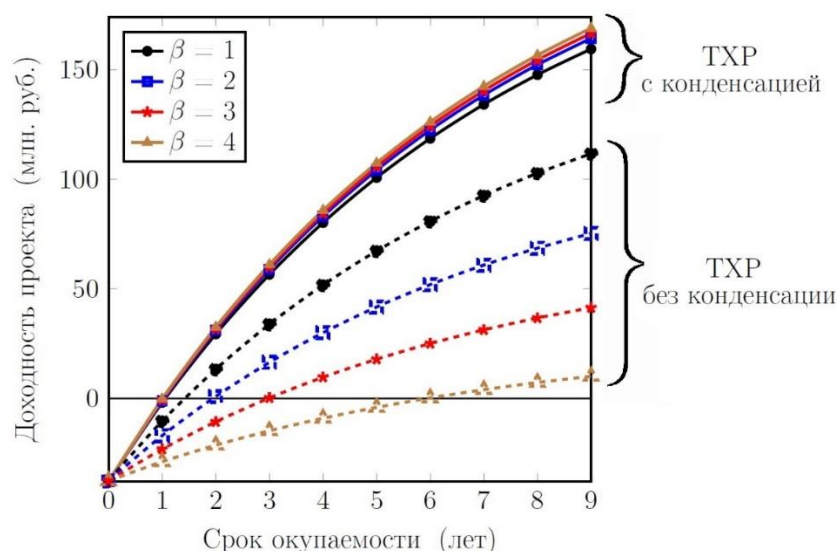


Рис. 4.5 Срок окупаемости для двух схем, при различных β : 1 – с термохимической рекуперацией без глубокой утилизации; 2 – с термохимической рекуперацией с глубокой утилизацией.

Результаты технико-экономического анализа позволяют говорить о высокой эффективности предлагаемой технологии. Внедрение ТХР с глубокой утилизацией в производственный процесс нагревательной печи позволит существенно сэкономить средства на годовые затраты, в частности затраты на топливо. А низкий срок окупаемости дает возможность быстро вернуть затраты на покупку оборудования.

Выводы по четвертой главе

1. Проведен анализ экономической эффективности разрабатываемой технологии путем сравнения трех схем: 1 – без рекуперации тепла отходящих газов; 2 – термохимическая рекуперация без глубокой утилизации; 3 – термохимическая рекуперация с глубокой утилизацией.

2. Рассчитана степень рекуперации тепла отходящих дымовых газов для двух схем. Выявлено, что при использовании термохимической рекуперации с глубокой утилизацией наблюдается наибольшая степень рекуперации тепла.

3. Высокая степень рекуперации тепла отходящих газов позволяет получить больше полезной энергии. Следовательно, можно увеличить выход продукции или снизить расход топлива. Выявлено, что наибольшая экономия топлива наблюдается на третьей схеме. По сравнению с первой схемой третья схема потребляет на 51,5% меньше топлива и на 18% меньше, по сравнению со схемой ТХР без глубокой утилизации.

4. Произведен расчет ежегодных затрат для трех схем при различных соотношениях β . Выявлено, что схема ТХР с глубокой утилизацией является наиболее выгодной и ежегодные затраты при использовании такой схемы будут ниже на 44%, по сравнению со схемой без рекуперации тепла.

5. Произведен расчет окупаемости двух схем, при различных соотношениях пара к метану. Расчет показал, что схема с глубокой утилизацией окупается быстрее чем схема без глубокой утилизации. Также соотношение β не оказывает значительного влияния на схему с глубокой утилизацией, однако для схемы без глубокой утилизации чем выше β , тем дольше окупается проект. Также выявлено, что при $\beta = 1$ схемы окупаются практически одинаково, в случае с глубокой утилизацией срок составит 1 год, а в случае без глубокой утилизации срок составит 1 год и 4 месяца.

Заключение

1. Разработана схема термохимической рекуперации (ТХР) тепла отходящих дымовых газов за счет паровой конверсии метана с конденсацией водяных паров из дымовых газов. Проведен термодинамический анализ, разработанной схемы. Выявлено, что степень рекуперации при использовании схемы с конденсацией водяных паров из дымовых газов выше и составляет до 87% против 78% при использовании схемы без конденсации. Также определено, что эффективность использования тепла топлива в схеме с конденсацией водяных паров из дымовых газов выше на 4-9% по сравнению со схемой без конденсации.

2. Разработана математическая модель, описывающая химическую кинетику реакций паровой конверсии метана по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда.

3. Разработана численная модель процессов тепло- и массообмена в термохимическом рекуператоре, с учетом дискретности каталитической насадки и проведено их исследование. Установлено, что наиболее эффективно процесс конверсии метана в реформере протекает при времени контакта – $\zeta = 250(\text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{с}/\text{моль}_{\text{CH}_4})$ и соотношении пара к метану – $\beta = 4$.

4. Проведено сравнение конверсии метана, получаемой при CFD-моделировании, с равновесными результатами. Увеличение температуры дымовых газов, а также увеличение соотношения пара к метану – β приводит к приближению действительного процесса к равновесному. Однако увеличение β дает наибольший прирост при высоких температурах дымовых газов, при низких температурах увеличение β не оказывает существенного влияния.

5. Рассчитаны энергетические и экономические показатели для трех схем: 1 – без рекуперации тепла отходящих газов; 2 – ТХР без конденсации водяных паров из дымовых газов; 3 – ТХР с конденсацией водяных паров из дымовых газов. Определено, что третья схема потребляет на 51,5% меньше топлива по сравнению с первой схемой и на 18% меньше, по сравнению со второй. Выявлено, что первая схема является наиболее выгодной и ежегодные затраты при ее использовании будут ниже на 44%, по сравнению с первой схемой. Расчет окупаемости показал, что разрабатываемый проект окупается за 1 год.

Список сокращений

ТХР - Термохимическая рекуперация.

РОУ - Редукционно-охладительная установка.

ГТУ - Газотурбинная установка.

ПГУ - Парогазовая установка.

БРОУ - Быстродействующая редукционно-охладительная установка.

ТЭЦ - Теплоэлектроцентраль.

ГТС - Газотурбинная электростанция комбинированного цикла.

ВИНТ - Вторичные источники низкопотенциальной теплоты.

ВТУ - Высокотемпературная установка.

ОТУ - Огнетехническая установка.

ДВС - Двигатель внутреннего сгорания.

CFD - Computational fluid dynamics (вычислительная гидродинамика).

МКЭ - Метод конечных элементов.

Список литературы

1. The role of renewable energy in the global energy transformation / D. Gielen [et al.] // Energy strategy reviews. – 2019. – Vol. 24. – P. 38–50.
2. Moriarty, P. What is the global potential for renewable energy? / P. Moriarty, D. Honnery // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2012. – Vol. 16, no. 1. – P. 244–252.
3. Yolcan, O. O. World energy outlook and state of renewable energy: 10-Year evaluation / O. O. Yolcan // Innovation and Green Development. – 2023. – Vol. 2, no. 4. – P. 100070.
4. Прогноз развития энергетики мира и России до 2040 года / Л. М. Григорьев [и др.]. – ООО «Аналитик», 2013. – 108 с.
5. Лухтура, Ф. И. О некоторых способах повышения тепловой экономичности и надежности промышленных ТЭЦ / Ф. И. Лухтура, А. В. Пыжиков, О. А. Хлестова // Вестник Приазовского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2018. – № 36. – С. 88–100.
6. Капинос, В. М. О целесообразности замены РОУ турбогенераторами с целью повышения эффективности использования пара котельных агрегатов / В. М. Капинос, В. В. Навроцкий // Вестник Национально-го технического университета Харьковский политехнический институт. «Технические науки». – 2002. – № 10. – С. 63–66.
7. Пащенко, Д. И. Использование термохимической регенерации теплоты в огнетехнических установках / Д. И. Пащенко // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2009. – 3 (25). – С. 232–236.
8. Dincer, I. A review on clean energy solutions for better sustainability / I. Dincer, C. Acar // International Journal of Energy Research. – 2015. – Vol. 39, no. 5. – P. 585–606.

9. Dincer, I. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability / I. Dincer, C. Acar // International journal of hydrogen energy. – 2015. – Vol. 40, no. 34. – P. 11094–11111.
10. Dincer, I. Sustainable hydrogen production options and the role of IAHE / I. Dincer, C. Zamfirescu // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37, no. 21. – P. 16266–16286.
11. Pashchenko, D. Thermochemical waste-heat recuperation as on-board hydrogen production technology / D. Pashchenko // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, no. 57. – P. 28961–28968.
12. Pashchenko, D. Natural gas reforming in thermochemical waste-heat recuperation systems: A review / D. Pashchenko // Energy. – 2022. – Vol. 251. – P. 123854.
13. Tartakovsky, L. Fuel reforming in internal combustion engines / L. Tartakovsky, M. Sheintuch // Progress in Energy and Combustion Science. – 2018. – Vol. 67. – P. 88–114.
14. Verkhivker, G. The use of chemical recuperation of heat in a power plant / G. Verkhivker, V. Kravchenko // Energy. – 2004. – Vol. 29, no. 3. – P. 379–388.
15. The use of thermochemical recuperation in an industrial plant / S. K. Popov [et al.] // Energy. – 2017. – Vol. 127. – P. 44–51.
16. Study of the theoretical potential of thermochemical exhaust heat recuperation for internal combustion engines / V. K. Chakravarthy [et al.] // Energy & Fuels. – 2010. – Vol. 24, no. 3. – P. 1529–1537.
17. Pashchenko, D. How to choose endothermic process for thermochemical waste-heat recuperation? / D. Pashchenko // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. 45, no. 38. – P. 18772–18781.
18. Lee, R. Exhaust emission abatement by fuel variations to produce lean combustion / R. Lee, D. B. Wimmer // SAE Transactions. – 1968. – P. 3025–3044.

19. Houseman, J. On-board hydrogen generator for a partial hydrogen injection internal combustion engine : tech. rep. / J. Houseman, D. J. Cerini ; SAE Technical Paper. – 1974. – P. 14.
20. Lindstrom, O. B. Fuel treatment for combustion engines / O. B. Lindstrom. – 11 11/1975. – US Patent 3,918,412.
21. Martin, M. D. Gaseous automotive fuels from steam reformed liquid hydrocarbons: tech. rep. / M. D. Martin; SAE Technical Paper. – 1978. – P. 10.
22. Tartakovsky, L. Energy analysis of ethanol steam reforming for hybrid electric vehicle / L. Tartakovsky, A. Mosyak, Y. Zvirin // International journal of energy research. – 2013. – Vol. 37, no. 3. – P. 259–267.
23. Методическая рекуперативная печь для нагрева металла. Пат. №142669 Комитет по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР. / Л. А. Шульц (СССР). – № 728899/22; заявл. 25.04.1961; опубл. 01.01.1961, Бюл. № 22. – 3 с. : 2 ил.
24. The thermochemical Recuperation of the heat in industrial high temperature processes / V. N. Novosel'sev, I. I. Pereletov, R. Khmel'nitskii, [et al.] // Proceedings of the Conference on the Results of R&D work in Moscow Energy Institute in 1964-1965. – 1965. – P. 131–138.
25. Olmsted, J. H. Heat engine efficiency enhancement through chemical recovery of waste heat / J. H. Olmsted, P. G. Grimes // 7th intersociety energy conversion engineering conference. – 1972. – P. 15.
26. Pashchenko, D. Energy optimization analysis of a thermochemical exhaust gas recuperation system of a gas turbine unit / D. Pashchenko // Energy Conversion and Management. – 2018. – Vol. 171. – P. 917–924.
27. Integrated power and chemical accumulation of high-temperature gaseous waste from industrial installations / S. K. Popov [et al.] // Thermal Engineering. – 2019. – Vol. 66. – P. 116–126.

28. Pashchenko, D. Thermochemical waste-heat recuperation by steam methane reforming with flue gas addition / D. Pashchenko // *International Journal of Energy Research*. – 2019. – Vol. 43, no. 6. – P. 2216–2226.
29. Носач, В. Г. Термохимическая регенерация теплоты / В. Г. Носач // *Энергетика и транспорт*. – 1987. – № 5. – С. 139.
30. Hoang, D. L. Kinetic and modelling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support / D. L. Hoang, S. H. Chan, O. L. Ding // *Chemical Engineering Journal*. – 2005. – Vol. 112, no. 1–3. – P. 1–11.
31. Xu, J. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics / J. Xu, G. F. Froment // *AIChE journal*. – 1989. – Vol. 35, no. 1. – P. 88–96.
32. Thermochemical analysis of dry methane reforming hydrogen production in biomimetic venous hierarchical porous structure solar reactor for improving energy storage / X. Shi [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46, no. 11. – P. 7733–7744.
33. Steam reforming of propane in a fluidized bed membrane reactor for hydrogen production / M. A. Rakib [et al.] // *International journal of hydrogen energy*. – 2010. – Vol. 35, no. 12. – P. 6276–6290.
34. Siahvashi, A. Synthesis gas production via propane dry (CO₂) reforming: Influence of potassium promotion on bimetallic Mo-Ni/Al₂O₃ / A. Siahvashi, A. A. Adesina // *Catalysis today*. – 2013. – Vol. 214. – P. 30–41.
35. Investigation on the mid-temperature solar thermochemical power generation system with methanol decomposition / Z. Bai [et al.] // *Applied Energy*. – 2018. – Vol. 217. – P. 56–65.
36. Ogo, S. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review / S. Ogo, Y. Sekine // *Fuel processing technology*. – 2020. – Vol. 199. – P. 106238.
37. Macedo, M. S. Glycerol steam reforming for hydrogen production: Traditional versus membrane reactor / M. S. Macedo, M. A. Soria, L. M. Madeira // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, no. 45. – P. 24719–24732.

38. Hydrogen production by iso-octane steam reforming over Cu catalysts supported on rare earth oxides (REOs) / A. Al-Musa [et al.] // international journal of hydrogen energy. – 2014. – Vol. 39, no. 3. – P. 1350–1363.
39. Direct injection internal combustion engine with high-pressure thermochemical recuperation—Experimental study of the first prototype / A. Poran [et al.] // international journal of hydrogen energy. – 2018. – Vol. 43, no. 27. – P. 11969–11980.
40. Poran, A. Energy efficiency of a direct-injection internal combustion engine with high-pressure methanol steam reforming / A. Poran, L. Tartakovsky // Energy. – 2015. – Vol. 88. – P. 506–514.
41. Poran, A. Influence of methanol reformat injection strategy on performance, available exhaust gas enthalpy and emissions of a direct-injection spark ignition engine / A. Poran, L. Tartakovsky // international journal of hydrogen energy. – 2017. – Vol. 42, no. 23. – P. 15652–15668.
42. Modeling internal combustion engine with thermo-chemical recuperation of the waste heat by methanol steam reforming / A. Poran [et al.] // SAE International Journal of Engines. – 2014. – Vol. 7, no. 1. – P. 234–242.
43. Poran, A. Performance and emissions of a direct injection internal combustion engine devised for joint operation with a high-pressure thermochemical recuperation system / A. Poran, L. Tartakovsky // Energy. – 2017. – Vol. 124. – P. 214–226.
44. Tartakovsky, L. Comparative performance analysis of SI engine fed by ethanol and methanol reforming products : tech. rep. / L. Tartakovsky, V. Baibikov, M. Veinblat ; SAE Technical Paper. – 2013. – P. 14.
45. SI engine with direct injection of methanol reforming products—first experimental results : tech. rep. / L. Tartakovsky [et al.] ; SAE Technical Paper. – 2015. – P. 10.
46. Thermo-chemical recuperation as an efficient way of engine's waste heat recovery / L. Tartakovsky [et al.] // Applied mechanics and materials. – 2014. – Vol. 659. – P. 256–261.

47. Thermochemical analysis and experimental investigation of a recuperative waste heat recovery system for the tri-reforming of light oil / C. Gaber [et al.] // *Energy Conversion and Management*. – 2019. – Vol. 195. – P. 302–312.
48. The potential for exhaust heat recovery by thermochemical recuperation for hydrogen enriched internal combustion / D. R. Vernon [et al.] // *Internal combustion engine division fall technical conference*. Vol. 48116. – 2007. – P. 705–713.
49. Cherednichenko, O. Analysis of efficiency of the ship propulsion system with thermochemical recuperation of waste heat / O. Cherednichenko, S. Serbin // *Journal of Marine Science and Application*. – 2018. – Vol. 17, no. 1. – P. 122–130.
50. Experimental study on chemical recuperation process of endothermic hydrocarbon fuel / J. Qin [et al.] // *Fuel*. – 2013. – Vol. 108. – P. 445–450.
51. Raising the fuel heating value and recovering exhaust heat by on-board oxidative reforming of bioethanol / P. Leung [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2010. – Vol. 3, no. 6. – P. 780–788.
52. Tola, V. Low CO₂ emissions chemically recuperated gas turbines fed by renewable methanol / V. Tola, F. Lonis // *Applied Energy*. – 2021. – Vol. 298. – P. 117146.
53. Wang, G. Performance study on methanol steam reforming rib micro-reactor with waste heat recovery / G. Wang, F. Wang, B. Chen // *Energies*. – 2020. – Vol. 13, no. 7. – P. 1564.
54. Transient performances of the gas turbine recuperating waste heat through hydrogen rich fuels / F. Pan [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, no. 56. – P. 29743–29751.
55. Insight into fuel reactivity effects on thermochemical fuel reforming (TFR) / Q. Sun [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45, no. 15. – P. 9010–9024.
56. Kuchonthara, P. Combination of thermochemical recuperative coal gasification cycle and fuel cell for power generation / P. Kuchonthara, S. Bhattacharya, A. Tsutsumi // *Fuel*. – 2005. – Vol. 84, no. 7/8. – P. 1019–1021.

57. Hayashi, J.-I. Gasification of low-rank solid fuels with thermochemical energy recuperation for hydrogen production and power generation / J.-I. Hayashi, S. Hosokai, N. Sonoyama // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2006. – Vol. 84, no. 6. – P. 409–419.
58. Low-temperature gasification of biomass and lignite: Consideration of key thermochemical phenomena, rearrangement of reactions, and reactor configuration / J.-i. Hayashi [et al.] // *Energy & fuels*. – 2014. – Vol. 28, no. 1. – P. 4–21.
59. Pashchenko, D. Industrial furnaces with thermochemical waste-heat recuperation by coal gasification / D. Pashchenko // *Energy*. – 2021. – Vol. 221. – P. 119864.
60. Pashchenko, D. Ammonia decomposition in the thermochemical waste-heat recuperation systems: A view from low and high heating value / D. Pashchenko, R. Mustafin // *Energy Conversion and Management*. – 2022. – Vol. 251. – P. 114959.
61. Exhaust energy recovery via catalytic ammonia decomposition to hydrogen for low carbon clean vehicles / S. Sittichompoo [et al.] // *Fuel*. – 2021. – Vol. 285. – P. 119111.
62. Ammonia as hydrogen carrier for transportation; investigation of the ammonia exhaust gas fuel reforming / W. Wang [et al.] // *international journal of hydrogen energy*. – 2013. – Vol. 38, no. 23. – P. 9907–9917.
63. Pashchenko, D. Forging furnace with thermochemical waste-heat recuperation by natural gas reforming: Fuel saving and heat balance / D. Pashchenko, M. Nikitin // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46, no. 1. – P. 100–109.
64. К опытно-промышленным испытаниям стекловаренной печи с химической регенерацией тепла / И. И. Перелетов [и др.] // *Сб. науч. трудов «Энергетика высокотемпературной теплотехнологии»*. М.: МЭИ. – 1980. – № 476. – С. 26–32.
65. Перелетов, И. И. Промышленные испытания в стекловаренной печи с термохимической регенерацией / И. И. Перелетов, В. Н. Новосельцев, М. Ф. Шопшин. // *Энергетика высокотемпературной теплотехнологии*. – 1980. – № 184. – С. 12–24.

66. Beerkens, R. G. C. Comparative study on energy-saving technologies for glass furnaces. / R. G. C. Beerkens, H. P. H. Muysenberg // GLASTECH BER. – 1992. – Vol. 65, no. 8. – P. 216–224.
67. Bos, H. De thermo-chemische recuperator / H. Bos // Klei Glas Ceramiek. – 1986. – Vol. 7, no. 6. – P. 123–126.
68. Optimelt™ Regenerative Thermo-Chemical Heat Recovery for Oxy-Fuel Glass Furnaces / A. Gonzalez [et al.] // 75th Conference on Glass Problems: A Collection of Papers Presented at the 75th Conference on Glass Problems, Greater Columbus Convention Center, Columbus, Ohio, November 3–6, 2014. – Wiley Online Library. 2015. – P. 113–120.
69. Kobayashi, H. Thermochemical regenerator: a high efficiency heat recovery system for oxy-fired glass furnaces / H. Kobayashi, K. T. Wu, R. L. Bell // DGG/AcerS conference, aachen. Vol. 28. – 2014. – P. 10.
70. Kobayashi, H. Thermochemical regenerative heat recovery process / H. Kobayashi. – 9 5/2000. – US Patent 6,113,874.
71. Thermochemical recuperation to increase glass furnace energy efficiency / D. Rue [et al.] // 74th Conference on Glass Problems, Volume 35, Issue 1. Vol. 589. – John Wiley & Sons. 2014. – P. 81–92.
72. Thermochemical recuperation improves furnace thermal efficiency / S. Sikirica [et al.] // Heat Treating Progress. – 2007. – Vol. 7, no. 5. – P. 28.
73. An experimental study of a thermochemical regeneration waste heat recovery process using a reformer unit / C. Gaber [et al.] // Energy. – 2018. – Vol. 155. – P. 381–391.
74. Experimental investigation of thermochemical regeneration using oxy-fuel exhaust gases / C. Gaber [et al.] // Applied Energy. – 2019. – Vol. 236. – P. 1115–1124.
75. Experimental investigation of tri-reforming on a stationary, recuperative TCR-reformer applied to an oxy-fuel combustion of natural gas, using a Ni- catalyst / P. Wachter [et al.] // Energy. – 2020. – Vol. 212. – P. 118719.

76. Towards a recuperative, stationary operated thermochemical reformer: Experimental investigations on the methane conversion and waste heat recovery / P. Wachter [et al.] // *Applied Thermal Engineering*. – 2021. – Vol. 183. – P. 116121.
77. Purwanto, H. Hydrogen production from biogas using hot slag / H. Purwanto, T. Akiyama // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2006. – Vol. 31, no. 4. – P. 491–495.
78. Fedders, H. Experiments for combining nuclear heat with the methane steam-reforming process / H. Fedders, R. Harth, B. Höhlein // *Nuclear Engineering and Design*. – 1975. – Vol. 34, no. 1. – P. 119–127.
79. Feasibility study for recovering waste heat in the steelmaking industry using a chemical recuperator / N. Maruoka [et al.] // *ISIJ international*. – 2004. – Vol. 44, no. 2. – P. 257–262.
80. CFD modeling and control of a steam methane reforming reactor / L. Lao [et al.] // *Chemical Engineering Science*. – 2016. – Vol. 148. – P. 78–92.
81. CFD modeling of a industrial-scale steam methane reforming furnace / A. Tran [et al.] // *Chemical Engineering Science*. – 2017. – Vol. 171. – P. 576–598.
82. Lu, Y. R. A new semiempirical model for the heat and mass transfer inside a spherical catalyst in a stream of hot CH₄/H₂O gases / Y. R. Lu, D. Pashchenko, P. A. Nikrityuk // *Chemical Engineering Science*. – 2021. – Vol. 238. – P. 116565.
83. Pashchenko, D. Heat flow inside a catalyst particle for steam methane reforming: CFD-modeling and analytical solution / D. Pashchenko, A. Eremin // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2021. – Vol. 165. – P. 120617.
84. Comparison of CFD simulations to experiment under methane steam reforming reacting conditions / M. Behnam [et al.] // *Chemical engineering journal*. – 2012. – Vol. 207. – P. 690–700.
85. Karthik, G. M. Effect of particle shape on fluid flow and heat transfer for methane steam reforming reactions in a packed bed / G. M. Karthik, V. V. Buwa // *AIChE Journal*. – 2017. – Vol. 63, no. 1. – P. 366–377.

86. Numerical investigation of tubular exhaust reformer with thermochemical recuperation for LNG engine / Z. Zhang [et al.] // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2020. – Vol. 146. – P. 118743.
87. Bolland, O. Comparative evaluation of combined cycles and gas turbine systems with water injection, steam injection and recuperation / O. Bolland, J. F. Stadaas // Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air. – American Society of Mechanical Engineers. – 1993. – Vol. 78897. – 002T09A002.
88. A combined cycle designed to achieve greater than 60 percent efficiency / M. S. Briesch [et al.] // Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. – 1995. – Vol. 117, no. 4. – P. 734–741.
89. Newby, R. A. Use of thermochemical recuperation in combustion turbine power systems / R. A. Newby, W.-C. Yang, R. L. Bannister // Turbo expo: Power for Land, Sea, and Air. – 1997. – Vol. 78699. – 002T05A008.
90. Botros, K. K. Thermodynamics, environmental and economic assessment of crgt for exhaust heat recovery in remote compressor station applications / K. K. Botros, M. J. de Boer, H. G. Fletcher // Turbo Expo : Power for Land, Sea, and Air. – 1997. – Vol. 78699. – 002T07A003.
91. Kesser, K. F. Analysis of a basic chemically recuperated gas turbine power plant / K. F. Kesser, M. A. Hoffman, J. W. Baughn // Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. – 1994. – Vol. 116, no. 2. – P. 277–284.
92. Rostrup-Nielsen, J. R. Steam reforming and chemical recuperation / J. R. Rostrup-Nielsen // Catalysis Today. – 2009. – Vol. 145, no. 1/2. – P. 72–75.
93. Effects of thermophysical and thermochemical recuperation on the performance of combined gas turbine and organic rankine cycle power generation system: Thermoeconomic comparison and multi-objective optimization / M. Sadeghi [et al.] // Energy. – 2020. – Vol. 210. – P. 118551.
94. Cao, W. Exergy regeneration in an O₂/CO₂ gas turbine cycle with chemical recuperation by CO₂ reforming of methane / W. Cao, D. Zheng // Energy conversion and management. – 2006. – Vol. 47, no. 18/19. – P. 3019–3030.

95. Cao, W. Thermodynamic performance of O₂/CO₂ gas turbine cycle with chemical recuperation by CO₂-reforming of methane / W. Cao, D. Zheng // *Fuel*. – 2007. – Vol. 86, no. 17/18. – P. 2864–2870.
96. Liu, X. Research of methane reforming and combustion characteristics in chemically recuperated gas turbine / X. Liu, H. Zheng, Q. Liu // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53, no. 5. – P. 1940–1946.
97. Flórez-Orrego, D. Syngas production with thermo-chemically recuperated gas expansion systems: An exergy analysis and energy integration study / D. Flórez-Orrego, F. N. Silva, S. de Oliveira Junior // *Energy*. – 2019. – Vol. 178. – P. 293–308.
98. Кудратбеков, С. Моделирование процесса получения высококачественного топлива из природного газа в среде ASPEN HYSYS / С. Кудратбеков, С. Абсаттаров // *Multidisciplinary Journal of Science and Technology*. – 2024. – Т. 4, № 10. – С. 68–77.
99. Товбин, Ю. К. Трехагрегатные ограниченные системы и их термодинамика / Ю. К. Товбин, Ю. К. Товбин // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2024. – Т. 98, № 3. – С. 34–51.
100. Термохимия. Часть 1 : учебно-методическое пособие / Ю. Г. Михалев [и др.] ; под ред. Ю. Г. Михалев. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, Ин-т цветных металлов, 2024. – 140 с.
101. Реакции сопряженной конверсии метана и высших алканов / В. В. Пашков [и др.] // *Нефтехимия*. – 2010. – Т. 50, № 5. – С. 356–358.
102. Капустин, В. В. Термодинамический анализ стабильности фторида водорода в условиях проведения реакции получения водяного газа / В. В. Капустин, Д. С. Пашкевич, В. А. Талалов // *Физико-химические аспекты предельных состояний и структурных превращений в сплошных средах, материалах и технических системах*. – 2018. – С. 81–88.
103. Поведение NO_x при очистке отходящих газов ТЭС карбонатным расплавом щелочных металлов / Н. К. Досмухамедов [и др.] // *Международный*

журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2021. – № 1. – С. 30–34.

104. Смирнов, А. А. Кинетика конверсии метана с водяным паром на керметном никельсодержащем катализаторе / А. А. Смирнов, А. Н. Прокопенко // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2010. – № 7. – С. 17–19.

105. Соболев, А. Ю. Гидродинамические и массообменные характеристики водорода после паро-углекислотной конверсии метана / А. Ю. Соболев, В. Г. Логачев // Успехи современной науки. – 2017. – Т. 5, № 4. – С. 66–69.

106. Топильников, В. И. Об использовании энергии химических реакций / В. И. Топильников, М. Х. Сосна // Химическая промышленность сегодня. – 2009. – № 8. – С. 43–50.

107. Получение биоэтанола и его использование в производстве высококачественного водорода в процессе парового риформинга на Co-Pt катализаторе в мембранном реакторе на основе Pd / А. Иулианелли [и др.] // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2020. – № 1–6. – С. 60–76.

108. Получение синтез-газа методом паровой конверсии метана / А. Г. Х. Алфаяд [и др.] // Химия нефти и газа. – 2022. – С. 284–285.

109. Перспективы «голубого» водорода в России / Д. Дауддин [и др.] // Энергетическая политика. – 2021. – 3 (157). – С. 34–43.

110. Оценка оптимальной мощности установки для реализации каталитического крекинга в псевдоожиженном слое на нефтеперерабатывающем заводе с помощью технико-экономического анализа / В. Н. Aregawi [и др.] // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61, № 4. – С. 483–493.

111. Тажиева, Р. Н. Расчет технологической схемы переработки газа в программе Hysys / Р. Н. Тажиева // Научные достижения и открытия современной молодёжи. – 2019. – С. 32–35.

112. Производительность электролизной и плазменной технологий получения водорода / Х. Эль-ШЕЙХ [и др.] // Состояние и перспективы развития электро-и теплотехнологии (XXII Бенардосовские чтения). – 2023. – С. 344–348.
113. Гартман, Т. Н. Аналитический обзор современных пакетов моделирующих программ для компьютерного моделирования химико-технологических систем / Т. Н. Гартман, Ф. С. Советин // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26, 11 (140). – С. 117–120.
114. Седнин, В. А. Анализ эффективности технологии производства водорода на мини-ТЭЦ на местных видах топлива термохимическим методом / В. А. Седнин, Р. С. Игнатович // Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. – 2023. – Т. 66, № 4. – С. 354–373.
115. Özkara-Aydınoglu, Ş. Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with steam reforming of methane to synthesis gas / Ş. Özkara-Aydınoglu // international journal of hydrogen energy. – 2010. – Vol. 35, no. 23. – P. 12821–12828.
116. Integrated analysis of an evaporation and distillation bioethanol industrial system using direct and indirect heating / R. O. Silva [et al.] // Computer Aided Chemical Engineering. Vol. 37. – Elsevier, 2015. – P. 443–448.
117. Date palm waste gasification in downdraft gasifier and simulation using ASPEN HYSYS / M. Bassyouni [et al.] // Energy conversion and management. – 2014. – Vol. 88. – P. 693–699.
118. Равновесный выход продуктов при паровой и окислительной конверсии смесей метана с углеводородами C2-C3 / В. И. Савченко [и др.] // Химическая физика. – 2005. – Т. 24, № 9. – С. 76–83.
119. Моделирование установки парового риформинга метана с выделением водорода : учебно-методическое пособие / А. А. Г. Хашиш [и др.] ; под ред. А. Г. Х. Алфаяд. – Казань : Казанский федеральный университет, 2023. – 59 с.

120. Термодинамика паровой конверсии метана / Р. А. Махмутов [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 4. – С. 137–139.
121. Радченко, Р. В. Водород в энергетике: учебное пособие / Р. В. Радченко, А. С. Мокрушин, В. В. Тюльпа ; под ред. С. Е. Щеклеин. – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. – 229 с.
122. Тарарыков, А. В. Исследование процесса паровой конверсии метана в микроканальном термохимическом реакторе / А. В. Тарарыков, А. Б. Гаряев // Вестник Московского энергетического института. Вестник МЭИ. – 2016. – № 6. – С. 44–48.
123. Водород-энергоноситель и реагент. Технологии его получения / Н. Л. Солодова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2017. – Т. 19, № 11/12. – С. 39–50.
124. Никелевые катализаторы на основе пористого никеля для реакции паровой конверсии метана / З. А. Сабирова [и др.] // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, № 3. – С. 449–456.
125. Демидов, Д. В. Пароуглекислотная конверсия метана как метод получения синтез-газа заданного состава для малогабаритных производств метанола и синтетических углеводородов / Д. В. Демидов, М. Б. Розенкевич, Ю. А. Сахаровский // Инновации в науке. – 2012. – № 8–1. – С. 37–49.
126. Влияние водяного пара на углекислотную конверсию метана на катализаторе $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Л. Чунлин [и др.] // Кинетика и катализ. – 2004. — Т. 45, № 5. – С. 719–723.
127. Adris, A. M. The fluidized bed membrane reactor system: a pilot scale experimental study / A. M. Adris, C. J. Lim, J. R. Grace // Chemical Engineering Science. – 1994. – Vol. 49, no. 24. – P. 5833–5843.
128. Shang, J. S. Computational fluid dynamics application to aerospace science / J. S. Shang // The Aeronautical Journal. – 2009. – Vol. 113, no. 1148. – P. 619–632.
129. Adechy, D. Modelling of annular flow through pipes and T-junctions / D. Adechy, R. I. Issa // Computers & fluids. – 2004. – Vol. 33, no. 2. – P. 289–313.

130. Stopford, P. J. Recent applications of CFD modelling in the power generation and combustion industries / P. J. Stopford // *Applied Mathematical Modelling*. – 2002. – Vol. 26, no. 2. – P. 351–374.
131. Scott, G. The application of computational fluid dynamics in the food industry / G. Scott, P. Richardson // *Trends in Food Science & Technology*. – 1997. – Vol. 8, no. 4. – P. 119–124.
132. Ghani, A. Fundamental of Computational Fluid Dynamics / A. Ghani, M. F. Mohammed // *Sterilization of food in retort pouches*. – 2006. – P. 33–44.
133. Computational fluid dynamics for chemical reactor engineering / C. K. Harris [et al.] // *Chemical Engineering Science*. – 1996. – Vol. 51, no. 10. – P. 1569–1594.
134. Kim, S.-E. Application of CFD to environmental flows / S.-E. Kim, F. Boysan // *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*. – 1999. – Vol. 81, no. 1–3. – P. 145–158.
135. Computational fluid dynamic analysis for independent floating water treatment device / M. H. Zawawi [et al.] // *AIP Conference Proceedings*. Vol. 1885. – AIP Publishing. 2017. – P. 020122.
136. Mustapha, M. A. Analysis of air flow in the mouthguard design by using CFD approach / M. A. Mustapha, M. S. Wahab, E. A. Rahim // *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. – 2016. – Vol. 11, no. 2. – P. 7470–7474.
137. Aubry, R. Particle finite element method in fluid-mechanics including thermal convection-diffusion / R. Aubry, S. R. Idelsohn, E. Onate // *Computers & structures*. – 2005. – Vol. 83, no. 17/18. – P. 1459–1475.
138. Barman, P. C. Introduction to computational fluid dynamics / P. C. Barman // *International Journal of Information Science and Computing*. – 2016. – Vol. 3, no. 2. – P. 117–120.
139. Котлярова, Н. А. Компьютерное моделирование мембранного катализа на основе аппарата механики сплошных сред / Н. А. Котлярова, В. А. Костилов, Э. М. Кольцова // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – Т. 30, 4 (173). – С. 71–73.

140. Гиззатуллин, А. Р. Разработка и верификация многокомпонентной модели паровой конверсии метана / А. Р. Гиззатуллин, А. А. Филимонова, Н. Д. Чичирова // Известия высших учебных заведений. Проблемы Энергетики. – 2024. – Т. 26, № 4. – С. 124–135.
141. Трехмерное гидродинамическое моделирование и оптимизация цилиндрического реактора с пористым слоем для получения водорода паровым риформингом метана / S. B. Naghi [и др.] // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60, № 6. – С. 793–801.
142. Закиров, А. Н. Оптимизация параметров насыпного слоя катализатора для реактора парового риформинга / А. Н. Закиров, И. И. Митричев // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33, 11 (221). – С. 35–37.
143. Исследование процесса некаталитического высокотемпературного парциального окисления метана для получения синтез-газа / П. И. Кульчаковский [и др.] // Тепловые процессы в технике. – 2016. – Т. 8, № 3. – С. 117.
144. Сеначин, П. К. Моделирование самовоспламенения перед фронтом пламени в двигателе с искровым зажиганием на основе детальной кинетики элементарных реакций / П. К. Сеначин, А. П. Сеначин // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2011. – Т. 13, № 1/2. – С. 487–491.
145. Pashchenko, D. Carbon deposition in steam methane reforming over a Ni-based catalyst: Experimental and thermodynamic analysis / D. Pashchenko, I. Makarov // Energy. – 2021. – Vol. 222. – P. 119993.
146. Shadymov, N. A novel freemium code SAND (v1.0) for generation of randomly packed beds / N. Shadymov, V. Papkov, D. Pashchenko // Particuology. – 2024. – Vol. 95. – P. 198–211.
147. Latham, D. Mathematical modelling of an industrial steam methane reformer: A thesis the degree of Master of Science (Engineering) / D. Latham. – Queen's University Kingston, ON, 2008. – 279 p.

Приложение А. Пользовательская функция, используемая для CFD-моделирования

```
#include "udf.h"

/*Operating pressure*/
#define P_op 101325;      /*[Pa]*/

/*Preexponential Factors (reactions)*/
#define k01 9.048e11;      /*[mol/kg cat s]*/
#define k02 5.43e5;        /*[mol/kg cat s]*/
#define k03 2.14e9;        /*[mol/kg cat s]*/

/*Adsorption constants*/
#define K_CH4 1.995e-3;
#define K_CO 8.11e-5;
#define K_H2 7.05e-9;
#define K_H2O 1.68e4;

/*Activation Energy (reactions)*/
#define E1 209500;         /*J/mol*/
#define E2 70200;          /*J/mol*/
#define E3 211500;         /*J/mol*/

DEFINE_VR_RATE(vol_reac_rate,c,t,r,mole_weight,c_yi,rate,rr_t)
{
    real R = 8.314;        /*Universal Gas Constant*/

    real mw_CH4 = mole_weight[0];    /*Molar mass CH4*/
    real mw_CO = mole_weight[1];     /*Molar mass CO*/
```

```

real mw_H2 = mole_weight[2];      /*Molar mass H2*/
real mw_CO2 = mole_weight[3];      /*Molar mass CO2*/
real mw_H2O = mole_weight[4];      /*Molar mass H2O*/

real P_tot = C_P(c,t) + P_op;      /*Total Pressure*/
real C_tot = P_tot / R / C_T(c,t);  /*Concentration [mol/m3]*/

real y_CH4 = C_YI(c,t,0) * C_R(c,t) / mw_CH4 / C_tot;  /*Molar fraction CH4*/
real y_CO = C_YI(c,t,1) * C_R(c,t) / mw_CO / C_tot;    /*Molar fraction CO*/
real y_H2 = C_YI(c,t,2) * C_R(c,t) / mw_H2 / C_tot;     /*Molar fraction H2*/
real y_CO2 = C_YI(c,t,3) * C_R(c,t) / mw_CO2 / C_tot;   /*Molar fraction CO2*/
real y_H2O = C_YI(c,t,4) * C_R(c,t) / mw_H2O / C_tot;   /*Molar fraction H2O*/

real P_CH4 = P_tot * y_CH4 / 1e5;    /*Partial pressure CH4 [Bar]*/
real P_CO = P_tot * y_CO / 1e5;      /*Partial pressure CO [Bar]*/
real P_H2 = P_tot * y_H2 / 1e5;      /*Partial pressure H2 [Bar]*/
real P_CO2 = P_tot * y_CO2 / 1e5;     /*Partial pressure CO2 [Bar]*/
real P_H2O = P_tot * y_H2O / 1e5;     /*Partial pressure H2O [Bar]*/

real Ke1 = 5.75e12 * exp(-11500 / C_T(c,t));  /*Equilibrium constant*/
real Ke2 = 1.26e-2 * exp(4600 / C_T(c,t));    /*Equilibrium constant*/
real Ke3 = 7.24e10 * exp(-21600 / C_T(c,t));  /*Equilibrium constant*/

real k1 = 9.048e11 * exp(-209500 / (R * C_T(c, t)));  /*Kinetic coefficient*/
real k2 = 5.43e5 * exp(-70200 / (R * C_T(c, t)));    /*Kinetic coefficient*/
real k3 = 2.14e9 * exp(-211500 / (R * C_T(c, t)));    /*Kinetic coefficient*/

real DEN = 1 + (8.11e-5 * P_CO) + (7.05e-9 * P_H2) + (1.995e-3 * P_CH4) + (1.68e4
* P_H2O / P_H2);

```

```

if (!strcmp(r->name, "reaction-1"))
{

*rate = (k1 / pow(P_H2,2.5)) * (P_CH4 * P_H2O - (pow(P_H2,3) * P_CO / Ke1)) /
pow(DEN,2);
*rr_t = *rate;
}

else if (!strcmp(r->name, "reaction-2"))
{

*rate = (k2 / P_H2) * (P_CO * P_H2O - (P_H2 * P_CO2 / Ke2)) / pow(DEN, 2);
*rr_t = *rate;
}

else if (!strcmp(r->name, "reaction-3"))
{

*rate = (k3 / pow(P_H2, 3.5)) * (P_CH4 * pow(P_H2O,2) - (pow(P_H2, 4) * P_CO2
/ Ke3)) / pow(DEN, 2);
*rr_t = *rate;
}
}

```

Приложение Б. Свидетельства ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023662901

**Определение скорости реакции термического
разложения аммиака на основе экспериментальных
данных**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Самарский государственный технический университет"
(RU)*

Авторы: *Шадымов Никита Алексеевич (RU), Папков Вячеслав
Дмитриевич (RU), Карпилов Игорь Дмитриевич (RU),
Мустафин Равиль Мансурович (RU), Пащенко Дмитрий
Иванович (RU)*



Заявка № 2023661520

Дата поступления 05 июня 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 16 июня 2023 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат: 429b6a0fe3853164ba96f83b73b4aa7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023663824

Определение скорости реакции паровой конверсии метанола на основе экспериментальных данных

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
“Самарский государственный технический университет”
(RU)*

Авторы: *Папков Вячеслав Дмитриевич (RU), Шадымов Никита
Алексеевич (RU), Карпилов Игорь Дмитриевич (RU),
Мустафин Равиль Мансурович (RU), Пащенко Дмитрий
Иванович (RU)*



Заявка № 2023662780

Дата поступления **21 июня 2023 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **28 июня 2023 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 429b6a0fe3853164baf96f83b73b4aa7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023616948

**Определение коэффициента эффективной
теплопроводности пористых материалов с
упорядоченной структурой на основе
экспериментальных данных**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования “Самарский
государственный технический университет” (RU)*

Авторы: *Попов Андрей Игоревич (RU), Брагин Дмитрий
Михайлович (RU), Еремин Антон Владимирович (RU), Зинина
Софья Алексеевна (RU), Олатуйи Олувапелуми Джонсон (NG),
Мустафин Равиль Мансурович (RU), Карпилов Игорь
Дмитриевич (RU)*



Заявка № 2023615531

Дата поступления 27 марта 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 04 апреля 2023 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ

Сертификат 68b80077e14e40f0a94edbd24145d5c7

Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**

Действителен с 2.03.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023683548

Определение постоянной скорости трех основных реакций паровой конверсии метана на основе экспериментальных данных

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Самарский государственный технический университет" (RU)*

Авторы: *Карпилов Игорь Дмитриевич (RU), Мустафин Равиль Мансурович (RU), Попов Андрей Игоревич (RU), Брагин Дмитрий Михайлович (RU), Зинина Софья Алексеевна (RU), Пащенко Дмитрий Иванович (RU)*



Заявка № 2023682897

Дата поступления 01 ноября 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 08 ноября 2023 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат: 429b6a0fe3853164baf96f83b73b4aa7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов

Приложение В. Акты внедрения

УТВЕРЖДАЮ

Начальник сервисной службы
ООО «ТСК Волгаэнергопром»

Гаврушев Е.А.

« » 2024 г.

АКТ

**О внедрении результатов диссертационной работы
Мустафина Равиля Мансуровича
«Повышение энергетической эффективности термохимической
рекуперации теплоты дымовых газов за счет глубокой утилизации»**

Комиссия в составе:

1. Начальник сервисной службы ООО «ТСК Волгаэнергопром» Гаврушев Е.А.;
2. Ведущий инженер механик ООО «ТСК Волгаэнергопром» Артамонов М.В.

составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Мустафина Р.М. на тему «Повышение энергетической эффективности термохимической рекуперации теплоты дымовых газов за счет глубокой утилизации», а именно:

- численная модель процессов тепломассообмена, протекающих в реакционном пространстве термохимического рекуператора, заполненного хаотично частицами пористого катализатора ($\text{Ni-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$);
- комплекс разработанных в диссертации проблемно-ориентированных программ для ЭВМ, предназначенных для решения задач определения скоростей реакции в термохимических ректорах;

внедрены в расчетную практику ООО «ТСК Волгаэнергопром».

Ведущий инженер механик
ООО «ТСК Волгаэнергопром»



М.В. Артамонов

Проректор по учебной работе
ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет», д.п.н.
_____ О.В. Юсупова
« » 2025 г.

об использовании результатов диссертационной работы

Мустафина Равиля Мансуровича

«Повышение энергетической эффективности термохимической рекуперации»

теплоты дымовых газов за счет глубокой утилизации»

в учебном процессе Самарского государственного технического
университета

Настоящий акт составлен о том, что в учебном процессе для студентов теплоэнергетического факультета направления подготовки 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника» используются следующие результаты диссертационной работы Мустафина Р.М. на тему «Повышение энергетической эффективности термохимической рекуперации теплоты дымовых газов за счет глубокой утилизации»:

1. Методика исследования процессов тепломассообмена, протекающих в реакционном пространстве термохимического рекуператора, заполненного хаотично частицами пористого катализатора ($\text{Ni-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$).

2. Комплекс программ, разработанных в диссертации, предназначенных для решения задач определения скоростей реакции в термохимических реакторах.

Декан ТЭФ,
К.Э.Н., доцент

К.В. Трубицын