

На правах рукописи



Пащенко Дмитрий Иванович

**Термохимическая рекуперация тепла вторичных
энергетических ресурсов в теплоэнергетических и
теплотехнологических установках**

Специальность 2.4.6 —
Теоретическая и прикладная теплотехника

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
доктора технических наук

Самара — 2026

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» на кафедре «Промышленная теплоэнергетика».

Официальные оппоненты: **Дмитриев Андрей Владимирович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Автоматизация технологических процессов и производств» ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»

Никульшин Павел Анатольевич, д.х.н., заместитель генерального директора по науке, АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (АО «ВНИИ НП»)

Байрамов Артем Николаевич, д.т.н., ведущий научный сотрудник, Отдел энергетических проблем ФИЦ «Саратовский научный центр РАН»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина», г. Саратов

Защита диссертации состоится 28 мая 2026 г. в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МЭИ.121 при ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт» (ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»), расположенному по адресу: 111250, Россия, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 17, аудитория Г-406.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ».

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 111250, Москва, ул. Красноказарменная, дом 14, Ученый Совет ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ».

Автореферат разослан “___” _____ 2026 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета МЭИ.121, д.т.н.

Терешин Алексей Германович

Общая характеристика работы

Актуальность темы диссертации.

Современное развитие науки и технологий связано с непрерывным поиском направлений устойчивого развития промышленности и, в частности, энергетики. Актуальной проблемой на протяжении всей истории остаётся рациональное использование топливно-энергетических ресурсов в теплоэнергетике и теплотехнологиях – одних из основных потребителей ископаемого топлива. Несмотря на значительное развитие технологий возобновляемой энергетики, их доля в общем энергобалансе большинства стран (как развитых, так и развивающихся) не является доминирующей. При этом в некоторых государствах на ископаемое топливо приходится до 85% энергопотребления. Кроме того, из-за длительных инвестиционных циклов современных теплоэнергетических и теплотехнологических установок (ТТУ), предназначенных для использования традиционных видов топлива, можно утверждать, что использование углеводородов, в частности природного газа, останется доминирующим в ближайшие десятилетия.

Повышение энергетической эффективности теплоэнергетических и теплотехнологических установок представляет собой одно из ключевых направлений энергетической науки в России и мире. Разработка эффективных схем, максимально полное использование химического тепла топлива, снижение капитальных и эксплуатационных затрат и другие вопросы нашли отражение в работах отечественных научных школ теплоэнергетики, основанных Андрющенко А.И., Бродянским В.М., Кириллиным В.А. и другими исследователями, а также научных школ энергетики теплотехнологий, созданных Ключниковым А.Д., Семеновым Н.А., Симоновым В.Ф., Даниловым О.Л. и другими учеными. Одной из основных причин постоянного поиска путей повышения энергоэффективности теплоэнергетических и теплотехнологических установок является высокая доля тепловых потерь с отходящими газами, которые могут рассматриваться как вторичные энергетические ресурсы (ВЭР). Например, в промышленных печах потери тепла с отходящими газами могут достигать 70-75%. Аналогично значительные тепловые потери наблюдаются в газотурбинных установках с высокой температурой отходящих газов и в форсированных двигателях внутреннего сгорания, где эти потери могут превышать 50% от располагаемой энергии.

Среди способов повышения эффективности использования топлива, как энергетической, так и экологической, в теплотехнологических и теплоэнергетических установках выделяют два основных направления. Первое направление предполагает рациональное использование традиционного топлива за счет совершенствования топливно-технологических циклов. Второе направление связано с заменой исходного топлива альтернативными топливно-энергетическими ресурсами, такими как, например, водород или обогащенный водородом топливный газ. Одним из перспективных методов повышения энергетической эффективности, объединяющим оба указанных направления, является термохимическая рекуперация (ТХР) тепловых ВЭР. Сущность ТХР заключается в полезном использовании тепла ВЭР для предварительной эндотермической переработки исходного топлива. В результате такой переработки топливо приобретает бóльший запас химически связанной

энергии, что выражается в увеличении теплоты сгорания (в пересчете на единицу массы исходного топлива) получаемого синтетического топлива – водородсодержащего газа. Это дополнительно связанное тепло затем реализуется в камере сгорания, что приводит к снижению удельного расхода первичного топлива в теплотехнологической или теплоэнергетической установке. В отличие от традиционных ТТУ, где химическая энергия топлива преобразуется в теплоту в одну стадию путем непосредственного сжигания, в ТТУ с ТХР этот процесс разбивается условно на две стадии. На первой стадии тепло ВЭР преобразуется в химическую энергию, что приводит к увеличению теплоты сгорания исходного топлива (в пересчёте на единицу массы исходного топлива) и его трансформации в водородсодержащий газ. На второй стадии осуществляется сжигание полученного синтетического топлива.

Промышленные и опытно-промышленные испытания систем ТХР тепловых ВЭР, а также современные научные публикации подтверждают эффективность данного метода повышения энергоэффективности теплотехнологических и теплоэнергетических установок. В то же время остается ряд открытых научно-технических проблем, требующих решения для обеспечения широкомасштабного внедрения таких систем рекуперации. Поэтому проблема комплексного исследования термохимической рекуперации тепла вторичных энергетических ресурсов в теплоэнергетических и теплотехнологических установках является актуальной. Тема диссертационной работы соответствует основным положениям Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года, Энергетической стратегии Российской Федерации до 2050 г. Актуальность темы диссертационной работы также подтверждается грантами, полученными диссертантом в роли руководителя: «Термохимическая регенерация теплоты» – № СП-81.2012.1 – Совет по грантам Президента Российской Федерации – 2012-2014; «Термохимическая регенерация тепла отходящих дымовых газов путем конверсии биоэтанола» – № СП-4685.2015.2 – Совет по грантам Президента Российской Федерации – 2015-2017; «Исследование горения и воспламенения синтетического водородсодержащего топлива в газогорелочных узлах теплоэнергетических и теплотехнологических установок» – № СП-2214.2019.1 – Совет по грантам Президента Российской Федерации – 2019-2021; «Разработка и оптимизация технологии термохимической регенерации теплоты продуктов сгорания органического топлива: экспериментальное и численное исследование» – грант № 19-19-00327 – Российский научный фонд (РНФ) – 2019-2021 (продление 2022-2023); «Thermal efficiency, combustion performance and techno-economic analysis of ammonia-fed chemically recuperated gas turbine» – грант № 2532039 – National Natural Science Foundation of China (NSFC) – 2025-2026.

Степень разработанности темы исследования.

Исследования по промышленному применению ТХР впервые проведены в СССР для повышения энергоэффективности стекловаренной печи. В 1965 году в Московском энергетическом институте (МЭИ) создана научная группа по исследованию ТХР под руководством Перелетова И.И., одним из основных результатов работы которой стало создание и промышленное применение системы ТХР тепла отходящих газов стекловаренной пе-

чи, а также подтверждение энергетической эффективности этого технического решения. Ольмстед и Граймс впервые в 1972 году предложили использовать тепло отходящих газов газовой турбины для паровой конверсии метана (ПКМ) с последующим использованием продуктов конверсии в качестве топлива. В разное время исследованиями по использованию ТХР занимались и продолжают заниматься как отечественные (Семененко Н.А., Перелетов И.И., Сергиевский Э.Д., Попов С.К. и др.), так и зарубежные (Курек Я., Хинкис М., Тартаковский Л., Габер К. и др.) специалисты.

В настоящее время существует несколько промышленных и опытно-промышленных установок термохимической рекуперации тепла вторичных энергетических ресурсов в теплотехнологических установках, среди которых можно выделить следующие:

- система ТХР тепла отходящих газов стекловаренной печи за счёт ПКМ, разработанная специалистами Dutch VEG-Gas Institute и Нидерландской организации прикладных научных исследований (TNO) (Нидерланды);
- стекловаренная печь с ТХР тепла отходящих газов путём конверсии метана парогазовой смесью, созданная компанией OPTIMELT (Мексика);
- опытно-промышленная установка ТХР тепловых ВЭР посредством ПКМ, разработанная в Gas Technology Institute (США);
- опытно-промышленная установка ТХР тепловых ВЭР за счёт конверсии метана продуктами его полного сгорания в среде обогащённого кислородом воздуха, созданная специалистами Technische Universitat Graz (Австрия).

Также существует ряд примеров применения систем ТХР тепла отходящих газов в теплоэнергетических установках, в частности: в газотурбинных установках (Карапеллуче – Университет Л’Аквила), в двигателях внутреннего сгорания (Тартаковский – Технион). Кроме того, имеются работы по использованию ТХР в качестве способа защиты термонапряжённых конструкций, характеризующихся значительными тепловыми потерями через стенки.

Целью работы является комплексное исследование термохимической рекуперации тепла вторичных энергетических ресурсов в теплоэнергетических и теплотехнологических установках, включающее: разработку методики оценки эффективности использования термохимической рекуперации; изучение процессов теплообмена при термохимической трансформации исходного топлива; исследование характеристик горения синтетического топлива; оценку энергетической и экономической эффективности применения термохимической рекуперации; а также создание новых схем интеграции систем термохимической рекуперации в теплоэнергетические и теплотехнологические установки.

Для достижения цели сформулированы и решены следующие **задачи**:

- разработать комплексную методику оценки энергетической эффективности использования систем ТХР тепловых ВЭР, учитывающую влияние технологических и конструктивных параметров;

- провести термодинамический анализ ТХР тепла за счет ПКМ в составе теплотехнологической (на примере, нагревательной печи) и теплоэнергетической (на примере, газотурбинной установки) установок;
- экспериментально исследовать процессы тепломассообмена при протекании ПКМ с целью получения массива данных для различных технологических и конструктивных параметров;
- разработать численную модель процесса ПКМ в неподвижном слое катализатора, учитывающую тепломассообмен в проточной области и внутри частицы катализатора, химическую кинетику реакций на основе механизма Лэнгмюра-Хиншельвуда, а также газодинамику потока через неподвижный слой;
- разработать алгоритм генерации моделей неподвижных слоев для задач численного моделирования на основе фундаментальных принципов аналитической геометрии и реализовать алгоритм в виде нового программного продукта **SAND code v.1.0**;
- провести экспериментальное и численное исследование калориметрических и эмиссионных характеристик процесса горения синтетического водородсодержащего топлива, полученного после термохимической трансформации исходного топлива;
- оценить энергетическую эффективность и экономическую целесообразность использования ТХР в зависимости от технологических и конструктивных параметров;
- разработать схемы и оценить эффективность использования аммиака как топлива в газотурбинных установках с термохимической рекуперацией тепла.

Научная новизна:

1. Разработана комплексная методика оценки энергетической эффективности систем ТХР тепла ВЭР, учитывающая влияние технологических и конструктивных параметров на составные части энергетического и материального балансов системы, которая позволяет сравнивать различные схемы рекуперации и оптимизировать их режимы работы для конкретных типов теплоэнергетических и теплотехнологических установок с целью достижения максимальной степени рекуперации тепла. В рамках методики введены и научно обоснованы новые понятия: «термодинамически идеальная система ТХР» – теоретическая модель, которая определяет теоретический предел эффективности ТХР и служит базовым уровнем для сравнения с реальными системами; «брутто-степень рекуперации тепла» и «нетто-степень рекуперации тепла» – показатели эффективности систем ТХР: брутто-степень определяет соотношение частей энергетического баланса без учёта затрат энергии на выработку пара и преодоление газодинамического сопротивления, а нетто-степень рекуперации тепла учитывает эти затраты. Данные показатели унифицируют оценку эффективности ТХР и позволяют сравнивать её с традиционными методами рекуперации;
2. На основе разработанной методики комплексной оценки эффективности систем ТХР тепла ВЭР определены предельные уровни брутто- и нетто- степеней рекуперации тепла и технологические параметры (температура, соотношение пар/метан, давление), обеспечивающие достижение этих предельных уровней для ТХР тепла ВЭР за счёт ПКМ в

условиях термодинамического равновесия. Установлено, что брутто-степень рекуперации достигает максимума 0,92 при температуре ~ 1000 °С, соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4=1,0$ и давлении 0,1 МПа, а нетто-степень рекуперации имеет максимальное значение 0,61 при температуре ~ 1000 °С, соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4=2,0$ и давлении 0,1 МПа;

3. Разработана численная модель процесса ПКМ в неподвижном слое катализатора, учитывающая тепломассообмен в проточной области и внутри частицы пористого катализатора (на примере, $\alpha\text{-Ni-Al}_2\text{O}_3$), химическую кинетику реакций по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда и газодинамику потока через слой катализатора, позволяющая прогнозировать степень конверсии метана и температурные поля с отклонением не более 5% от экспериментальных данных;
4. Разработана методика оценки диффузионного ограничения внутри пористой частицы катализатора, на основании которой впервые получена зависимость коэффициента эффективности от температуры, состава реакционной смеси, размеров и структуры частицы для ПКМ. Данная зависимость позволила усовершенствовать двумерную псевдогомогенную модель ПКМ, обеспечив её высокую точность – отклонение результатов от данных модели с разрешением частиц составляет не более 2%, при значительном снижении вычислительных затрат на моделирование;
5. Разработана численная модель горения синтетического водородсодержащего топлива, полученного при ПКМ. Модель основана на модернизированном механизме GRI-Mech 3.0, в который добавлены реакции, учитывающие горение монооксида углерода с низкой скоростью распространения пламени и кинетические константы, определённые на основе полученных экспериментальных данных;
6. Определены значения технологических параметров и времени контакта в системе ТХР тепла ВЭР за счет ПКМ, обеспечивающих экономическую эффективность её применения (разность между экономическим эффектом от использования рекуперации тепла и эксплуатационными затратами). Определено оптимальное время контакта для процесса ПКМ, при котором экономическая эффективность применения ТХР достигает максимального значения при использовании в составе кузнечных и стекловаренных печей с температурой отходящих газов 900 °С и 1500 °С, соответственно, при соотношении пар/метан от 1 до 3 и времени контакта от 50 до 250 $\text{кг}_{\text{кат}}\cdot\text{с}/\text{моль}_{\text{CH}_4}$ для различной стоимости природного газа, электроэнергии и катализатора на основе никеля с учетом периодичности его замены.

Практическая значимость работы.

Совокупность полученных в ходе диссертационного исследования научных результатов и выводов представляет собой научное достижение в области теоретической и прикладной теплотехники. Работа связана с разработкой и исследованием систем термохимической рекуперации тепловых ВЭР, созданием новых методов оценки их энергетической эффективности, а также получением новых экспериментальных и теоретических данных по тепломассообмену и процессам горения. Полученные результаты обладают фундамен-

тальной и прикладной значимостью, внося существенный вклад в теоретическую и прикладную теплотехнику, в частности:

1. Разработана комплексная методика оценки энергетической эффективности систем ТХР тепловых ВЭР, учитывающая влияние технологических параметров (давление, состав исходной смеси, температура) и конструктивных особенностей (тип рекуператора, катализатор, время контакта), что позволило оценить эффективность применения ТХР в теплотехнологических и теплоэнергетических установках;
2. Создана и верифицирована численная модель процесса ПКМ в неподвижном слое катализатора, реализованная в виде программируемого алгоритма и учитывающая теплообмен в проточной зоне и внутри частицы катализатора, химическую кинетику по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда, газодинамику потока в каталитическом слое;
3. Установлены зависимости диффузионного торможения в пористой частице катализатора от конструктивных и технологических параметров, разработана система уравнений для его учета;
4. Получено новое полуэмпирическое уравнение для расчета распределения давления в слое шероховатых частиц катализатора при малых значениях отношения диаметра слоя к размеру частицы;
5. Разработан на основе принципов аналитической геометрии программный продукт **SAND code v.1.0** для генерации моделей неподвижных слоев;
6. Определена энергетическая эффективность использования ТХР тепла отходящих газов в газотурбинных и парогазовых установках, а также определены диапазоны технологических параметров для ее эффективного использования;
7. Разработана методика технико-экономической оценки эффективности ТХР тепла отходящих газов после ВТУ (на примере стекловаренных и кузнечных печей), на основании которой определено оптимальное время контакта;
8. Создана и верифицирована численная модель горения синтетического водородсодержащего топлива на основе механизма **GRI Mech-3.0** с учетом кинетики горения компонентов топлива с малым числом Дамкелера;
9. Разработаны схемы использования ТХР в работающей на аммиаке газотурбинной и парогазовой установке на базе газовой турбины Н-25 мощностью 40 МВт и доказана их энергетическая эффективность.

Полученные в диссертации результаты используются в учебном процессе в ФГБОУ ВО СамГТУ при чтении следующих курсов: «Высокотемпературные процессы и установки», «Теплотехнологические комплексы и безотходные системы» по направлению подготовки бакалавров 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника»; «Компьютерное моделирование горения топлив», «Методы создания цифровых двойников энергетического оборудования» по направлению подготовки магистрантов 13.04.01 Теплоэнергетика и теплотехника». Полученные в диссертации результаты нашли практическое применение на промышленных предприятиях: разработка проекта системы термохимической рекуперации тепла отходящих газов в составе печи подогрева товарной нефти Г9П02 (ООО «Катал-

хит»); модель течения в пористых средах и пользовательская функция для ее реализации (ООО «Сервисная группа компаний «Регион»); комплекс разработанных проблемно-ориентированных программ для ЭВМ (ООО «ТСК Волгаэнергопром»).

Методология и методы исследований.

Для решения поставленных задач использовался комплекс методов, включающий термодинамический анализ, численное моделирование физико-химических процессов, экспериментальные исследования тепломассообмена и горения, методы оценки энергетической эффективности, а также расчетно-аналитические и оптимизационные методы.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты термодинамического анализа процесса ПКМ, включая анализ чувствительности к ключевым технологическим параметрам: температуре, давлению и составу исходной реакционной смеси;
2. Математическая модель ПКМ в неподвижном слое пористого катализатора;
3. Модель диффузионного торможения в пористой частице катализатора, учитывающая технологические и конструктивные параметры;
4. Результаты экспериментального и численного исследования процессов тепломассообмена в термохимическом рекуператоре при ПКМ;
5. Методика и результаты оценки эффективности термохимической рекуперации тепла отходящих газов в теплоэнергетических и теплотехнологических установках;
6. Методика и результаты технико-экономической оптимизации параметров термохимического рекуператора для стекловаренных и кузнечных печей;
7. Принципиальная схема и оценка энергетической эффективности системы ТХР тепла отходящих газов газотурбинной установки, работающей на аммиаке;
8. Результаты комплексного анализа характеристик горения продуктов термохимической трансформации топлива в системе термохимической рекуперации тепла.

Степень достоверности результатов исследований подтверждается использованием фундаментальных методов термодинамического анализа и численного моделирования, современного экспериментального оборудования с высокоточными измерительными приборами, сертифицированных программных продуктов, а также сопоставлением результатов экспериментов и расчетов на основе использованных методов с экспериментальными и расчетными данными других авторов.

Апробация работы. Научные результаты, изложенные в диссертационной работе, представлялись автором на многочисленных международных научных конференциях, в том числе: 13-й Национальный конгресс по теоретической и прикладной механике (13th National Congress on Theoretical and Applied Mechanics – NCTAM 2017), София, Болгария, 2017; 14-ая Международная научно-техническая конференция «Совершенствование энергетических систем и теплоэнергетических комплексов», Саратов, Россия, 2018; 11-ая Международная конференция по прикладной энергетике (11th International Conference on Applied Energy – ICAE'19), Вастерос, Швеция, 2019; 21-ая Международная научная конференция «Проблемы управления и моделирования в сложных системах», Самара, Россия,

2019; 32-ая Международная научная конференция «Математические методы в технике и технологиях – ММТТ», Санкт-Петербург, Россия, 2019; 3-й Международный конгресс по биотопливам (3rd International Biofuel Congress – IBC’19), Сингапур, 2019; Международная научно-техническая конференция по промышленному инжинирингу и современным технологиям «FarEastCon-2021», Владивосток, Россия, 2021; Международная конференция «EcoMat-2023», Гонконг, САР Китая, 2023; 17-ая Международная конференция по теплообмену (17th International Heat Transfer Conference – ИТС-17), Кейптаун, ЮАР, 2023; 15-ая Международная конференция по прикладной энергетике (15th International Conference on Applied Energy – ICAE’23), Доха, Катар, 2023; 24-ая Всемирная конференция по водородной энергетике (24th World Hydrogen Energy Conference – WHEC-2024), Канкун, Мексика, 2024; 3-ая Азиатская конференция по теплофизике (3rd Asian Conference on Thermal Sciences – ACTS 2024), Шанхай, Китай, 2024; 16-ая Международная конференция по прикладной энергетике (16th International Conference on Applied Energy – ICAE’24), Ниигата, Япония, 2024; ХЛІ Сибирский теплофизический семинар, Новосибирск, Россия, 2025; 17-ая Международная конференция по прикладной энергетике (17th International Conference on Applied Energy – ICAE’25), Бангкок, Тайланд, 2025.

Результаты исследований также обсуждались на семинарах кафедры «Промышленная теплоэнергетика» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», факультета «Инженерная механика» Техниона – Израильского института технологий (Хайфа, Израиль), Гуандунской ключевой лаборатории материалов и технологий для преобразования энергии (Guangdong Key Laboratory of Materials and Technologies for Energy Conversion «МАТЕС») (Шаньтоу, Китай), Технического университета Федерико Санта Марии (Federico Santa Maria Technical University) (Вальпараисо, Чили).

Публикации. Основные положения диссертационной работы опубликованы в 67 работах, включая 9 статей в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК; 47 статей в журналах, индексируемых реферативными базами Scopus и Web of Science (из них 47 статей в журналах первого квартиля Q1); 8 статей в сборниках трудов конференций; 3 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объём диссертации. Текст диссертации изложен на 302 страницах, включая введение, шесть глав, заключение, список литературы из 234 наименований, и содержит 131 рисунок, 15 таблиц и 5 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, показаны ее научная и практическая значимость, дана общая характеристика работы.

В первой главе проведен анализ современного состояния использования ископаемого топлива, в частности природного газа, в теплотехнологических и теплоэнергетических установках. Установлено, что, несмотря на развитие возобновляемой энергетики, доля ископаемого топлива в энергобалансе многих стран достигает 85%, а длительные инвестиционные циклы (свыше 10 лет) для существующих установок обуславливают сохранение доминирующей роли природного газа как энергоносителя в ближайшие десятилетия.

Одной из основных задач использования природного газа в качестве топлива является повышение эффективности теплоэнергетических и теплотехнологических установок за счет снижения тепловых потерь, которые могут рассматриваться как вторичные энергоресурсы. Среди перспективных методов повышения эффективности выделена термохимическая рекуперация тепла, обладающая значительным потенциалом для промышленного внедрения. В главе сформулированы принципы ТХР и проведена классификация способов ее организации.

Проанализированы примеры промышленного применения ТХР: система для стекловаренных печей (МЭИ, Перелетов И.И.); система ТХР тепла отходящих газов, разработанная в институте Dutch VEG-Gas Institute совместно с Нидерландским обществом прикладных наук (TNO); установка ТХР тепла, разработанная в Газовом технологическом институте (Gas Technology Institute) (США); опытная система ТХР из Технологического университета Граца (Technische Universität Graz) (Австрия). Приведены примеры использования ТХР тепла отходящих газов в газотурбинных установках и двигателях внутреннего сгорания.

На основании проведенного литературного обзора, а также ранее опубликованных диссертантом работ, сформулированы цель и основные задачи исследования.

Вторая глава посвящена термодинамическому анализу системы ТХР тепла посредством ПКМ и определению предельной эффективности таких систем при различных технологических параметрах (температура, состав реакционной смеси, давление). Для оценки эффективности ТХР введено понятие *термодинамически идеальной системы термохимической рекуперации*, эффективность которой соответствует равновесному составу реакционной смеси в рекуператоре при заданных технологических параметрах. Термодинамический анализ, при некоторых допущениях о режиме протекания ПКМ, позволяет установить функциональную зависимость между эффективностью системы ТХР и регулируемые технологическими параметрами.

Сущность ТХР тепла ВЭР заключается в полезном использовании их энергии для предварительной эндотермической переработки исходного топлива, которое при этом получает бóльший запас химически связанного тепла в виде возросшей теплоты сгорания (в пересчете на единицу массы исходного топлива). Это дополнительно связанное тепло затем реализуется в камере сгорания, снижая удельное потребление первичного топлива. Другими словами, если в традиционных теплоэнергетических и теплотехнологических установках химическая энергия топлива трансформируется в теплоту в одну стадию путем непосредственного сжигания, то в установках с термохимической рекуперацией этот процесс условно разделен в две составляющих. На первой стадии происходит конверсия исходного топлива за счет тепла ВЭР в химическую энергию с получением синтез-газа, обладающим бóльшей химической энергией, а на второй происходит сжигание полученного нового синтетического топлива. Принципиальные схемы трансформации теплоты топлива для работающей на метане теплотехнологической установке без ТХР (а) и с ТХР (б) приведены на рис. 1.

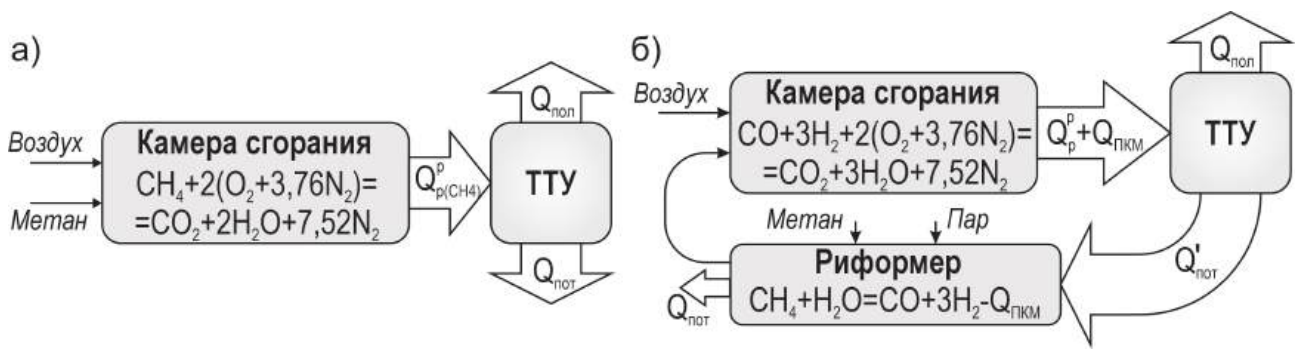
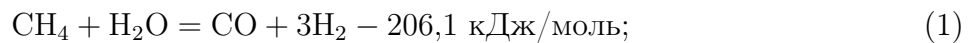


Рис. 1 — Принципиальная схема трансформации химической энергии топлива в ТГУ без ТХР (а) и с ТХР (б): $Q_{\text{пол}}$ — полезное тепло; $Q_{\text{пот}}$ — тепловые потери.

В термохимическом рекуператоре одновременно протекают различные химические реакции. Термодинамический анализ показал, что при температурах выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ основной вклад в тепловой и материальный баланс дают реакции (1)-(3). При этом протекание других химических реакций, в т.ч. реакции образования углерода (крекинг метана, реакция Будуара и др.), является термодинамически маловероятным.



Термодинамический анализ процесса ПКМ выполнен методом минимизации свободной энергии Гиббса, который основан на том факте, что система находится в равновесном состоянии, когда ее полная свободная энергия Гиббса имеет минимальное значение:

$$\Delta G_{p,T} = RT \ln K_p = \sum \nu_i \mu_i, \quad (4)$$

где ν_i — стехиометрический коэффициент перед i -м компонентом; μ_i — химический потенциал i -го компонента, Дж/моль; K_p — константа равновесия; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — температура, К.

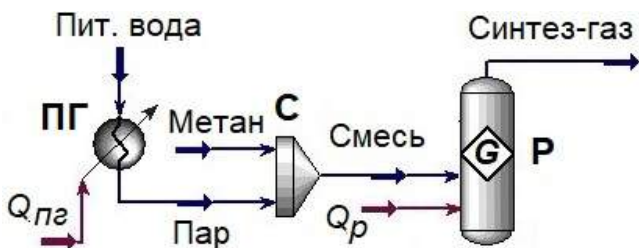


Рис. 2 — Расчетная схема для термодинамического анализа: Q_i — тепловой поток в i -м элементе схемы; ПГ — парогенератор, С — смеситель, Р — риформер.

Термодинамический анализ системы термохимической рекуперации тепла выполнен с использованием программного комплекса Aspen HYSYS с применением уравнения состояния Пенга-Робинсона. Полученные результаты сравнены с данными, полученными с помощью отечественной базы ИВТАНТЕРМО, а также с результатами аналитического расчета равновесного состава, основанного на совместном решении уравнений материального баланса и за-

кона действующих масс. Расчетная схема системы ТХР в Aspen HYSYS, представленная на рис. 2, включает три основных компонента: парогенератор, смеситель и идеальный реактор Гиббса. Состав исходной реакционной смеси задается параметром $\beta = \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$, определяющим мольное соотношение компонентов. Степень завершенности реакции ПКМ характеризуется степенью конверсии метана, определяемой как:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{ВХ}} - [\text{CH}_4]_{\text{ВЫХ}}}{[\text{CH}_4]_{\text{ВХ}}}, \quad (5)$$

где $[\text{CH}_4]_{\text{ВХ}}$, $[\text{CH}_4]_{\text{ВЫХ}}$ – молярный расход метана на входе и выходе, соответственно, моль/с.

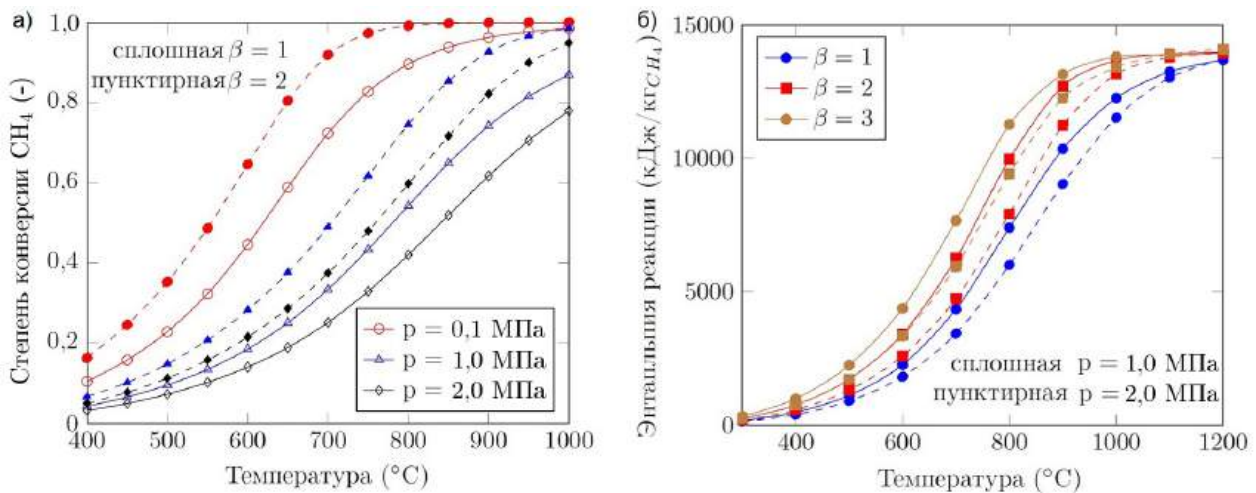


Рис. 3 — Зависимость степени конверсии метана (а) и энтальпии реакции ПКМ (б) от температуры для различного давления p и соотношения β .

На основе термодинамического анализа определены составы продуктов реакции для различных технологических параметров, а также энтальпия процесса ПКМ. На рис. 3 показана равновесная степень конверсии метана (а) и энтальпия процесса ПКМ (б) в зависимости от температуры, давления и состава исходной реакционной смеси. Из рис. 3 видно, что увеличение температуры и соотношения β , а также уменьшение давления, приводит к увеличению степени конверсии метана. На основе полученных результатов выполнен анализ чувствительности степени конверсии метана к изменению технологических параметров через определение индекса Соболя (S_i). Установлено, что температура является доминирующим фактором со значительно более высоким индексом ($S_T = 0,61$) по сравнению с давлением ($S_p = 0,11$) и соотношением $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ ($S_\beta = 0,28$), что показывает ключевую роль температуры ВЭР для эффективного использования ТХР за счет ПКМ.

Процесс ПКМ является каталитическим. Активность катализатора зависит от режима эксплуатации и технологических параметров. Несмотря на то, что в исследуемых интервалах температур побочные химические реакции не оказывают заметного влияния на тепловой и материальный баланс, некоторые реакции могут оказывать непосредственное влияние на эффективность реальной системы ТХР. Например, реакции, в результате которых становится возможным образование свободного углерода, могут существенно снижать активность катализатора.

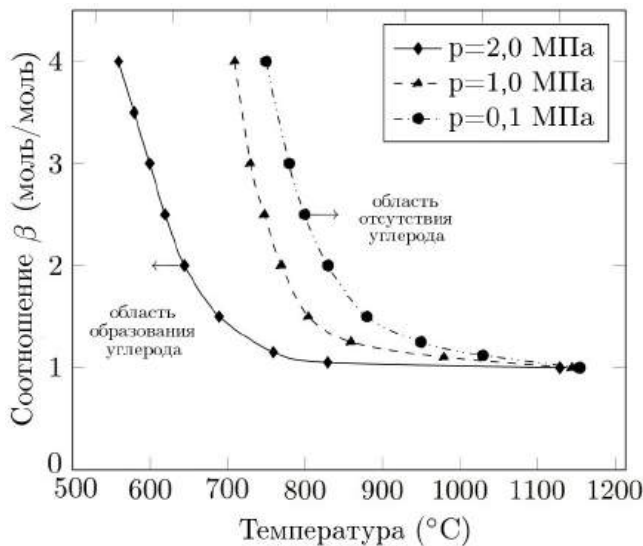


Рис. 4 — Равновесные условия сажеобразования при ПКМ для различных давлений p .

Рис. 4 позволяет оценивать технологические режимы функционирования системы ТХР для минимизации образования углерода в реакционном пространстве и повышения ее эффективности. Стоит также отметить, что современные катализаторы обладают значительной резистентностью к отложениям углерода, что делает возможным эффективное функционирование систем ТХР даже в области образования углерода.

Термодинамический анализ позволяет определить предельную эффективность ТХР тепла ВЭР. Максимальная эффективность достигается в термодинамически идеальной системе ТХР, где в рекуператоре устанавливается равновесная степень конверсии метана. Разработана методика оценки эффективности системы ТХР, основанная на расчете степени рекуперации тепла ВЭР. В рамках данной методики введены понятия *брутто* (R_{br}) и *нетто* (R_{net}) степени рекуперации тепла. Для системы рекуперации тепла отходящих газов брутто степень R_{br} определяется как отношение тепла, переданного от отходящих газов компонентам горения, к располагаемому тепловому потоку отходящих газов. Нетто степень R_{net} учитывает только тепловой поток, расходуемый на компенсацию эндотермического эффекта ПКМ и изменение энтальпии горючих компонентов синтез-газа. В общем виде, брутто и нетто степень рекуперации, достигаемые в термохимическом рекуператоре, могут быть определены как:

$$R_{br} = \frac{H_{отх} - H'_{отх}}{H_{отх}}; R_{net} = \frac{\Delta H_{ПКМ} + \Delta H_{см} - D \cdot r - D_{изб.пар}(h - h')}{H_{отх}}, \quad (6)$$

где $H_{отх}$, $H'_{отх}$ — тепловой поток отходящих газов до и после термохимического рекуператора, Вт; $\Delta H_{см}$ — тепловой поток на изменение энтальпии реакционной смеси, Вт; $\Delta H_{ПКМ}$ — эндотермический эффект процесса ПКМ, Вт; D — расход пара во входящем потоке реакционной смеси, кг/с; $D_{изб.пар}$ — расход избыточного пара в синтез-газе, кг/с; r — скрытая

В главе 2 определены граничные условия сажеобразования в термохимическом рекуператоре. Образование углерода возможно по трем известным реакциям: пиролиз метана ($CH_4 = C + 2H_2$), реакция Будуара ($2CO = C + CO_2$), обратная реакция газификации углерода ($CO + H_2 = C + H_2O$). На рис. 4 показаны граничные равновесные условия сажеобразования для процесса ПКМ. Область, лежащая слева от пограничной кривой, соответствует области образования углерода; справа — области отсутствия углерода. Из рис. 4 видно, что увеличение давления, температуры и соотношения β уменьшает область образования уг-

теплота парообразования, Дж/кг; h, h' – энтальпия пара до и после термохимического рекуператора, Дж/кг.

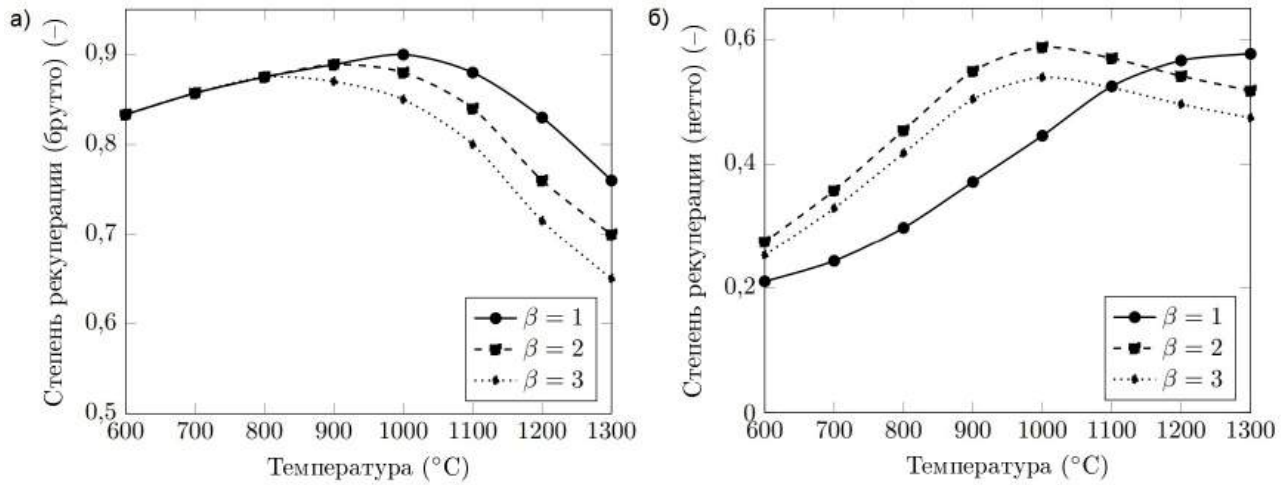


Рис. 5 — Степень рекуперации тепла брутто (а) и нетто (б) в термохимическом рекуператоре в зависимости от температуры для различных соотношений β .

На рис. 5 представлены зависимости брутто (а) и нетто (б) степени рекуперации тепла в термохимическом рекуператоре от температуры при различных значениях параметра β . Анализ графиков показывает, что степень рекуперации существенно зависит от температуры, что обусловлено зависимостью степени конверсии метана от температуры. Как видно из рис. 5(б), значения нетто степени рекуперации ниже соответствующих значений брутто степени рекуперации (рис. 5(а)), что объясняется присутствием значительного количества избыточного пара в синтез-газе. Максимальное значение нетто степени рекуперации 0,61 достигается при соотношении $\beta = 2$ при температуре отходящих газов 1000 °C. Следует подчеркнуть, что приведенные на рис. 5 данные отражают предельно достижимые значения степени рекуперации в термохимическом рекуператоре. При этом для высокотемпературных отходящих газов сохраняется значительный потенциал тепловой энергии, который может быть использован для подогрева воздуха, особенно в высокотемпературных теплотехнологических установках (ВТУ). В этом случае, для таких установок перспективность применения ТХР заключается в возможности практически полной рекуперации тепла отходящих газов при относительно умеренных температурах компонентов горения.

Общеизвестно, что термодинамический анализ позволяет определить предельные (максимальные) уровни энергетической эффективности использования ТХР при условии достижения термодинамического равновесия. В действительности, реакция ПКМ имеет конечную скорость, которая зависит от различных технологических и конструктивных параметров. В этой связи, детальное изучение процессов теплообмена в термохимическом рекуператоре позволяет определить действительную (видимую) эффективность ТХР тепла, а также определить условия, при которых становится возможным достижение близкой к равновесной степени конверсии метана.

Третья глава посвящена экспериментальному и численному исследованию процессов тепломассообмена в термохимическом рекуператоре. Термохимический рекуператор представляет собой теплообменный аппарат, в котором тепло ВЭР передается реакционной смеси. В случае ТХР посредством ПКМ реакционная смесь состоит из водяного пара и природного газа (основной компонент - метан). Данный процесс является эндотермическим и протекает в присутствии катализатора. В исследовании использовались промышленные никелевые катализаторы на алюминатном носителе Al_2O_3 различного состава.

Изучение процессов тепломассообмена в каталитическом слое термохимического рекуператора позволяет определить составные части теплового и материального баланса системы ТХР, а также оценить перепад давления в реакционном пространстве. Характеристики процесса ПКМ определяются технологическими параметрами (температурой, давлением, составом реакционной смеси, объемной скоростью/временем контакта) и конструктивными параметрами (типом и формой катализатора, геометрией рекуператора, способом подвода тепла). В рекуператоре одновременно протекают следующие процессы: течение газовой смеси, теплообмен между отходящими газами и реакционной смесью, химические реакции, массо- и теплоперенос в пористом катализаторе.

Экспериментальные и численные исследования влияния технологических и конструктивных параметров на характеристики процесса ПКМ проводились параллельно, что позволило верифицировать численную модель. Моделирование основано на решении осредненных по числу Рейнольдса уравнений Навье-Стокса.

$$\nabla \cdot (\rho \tilde{v}) = 0; \quad \nabla \cdot (\rho \tilde{v} \tilde{v}) = -\nabla \cdot p + \nabla \cdot (\bar{\bar{\tau}}) + \rho \tilde{g} + \tilde{F} + S_i, \quad (7)$$

где ρ – плотность, кг/м³; v – скорость, м/с; p – давление, Па; $\rho \tilde{g}$ – сила тяжести, Н; \tilde{F} – внешние силы, Н; $\bar{\bar{\tau}}$ – тензор напряжений; S_i – дополнительный член, учитывающий перенос в пористой среде.

Частицы катализатора представлены в виде пористой среды, параметры которой определяются проницаемостью α , которая в свою очередь определяет дополнительный член S_i в уравнении моментов (7):

$$S_i = -\frac{\mu}{\alpha} v_i, \quad (8)$$

где μ – динамическая вязкость, Па·с. Проницаемость (α) зависит от типа носителя и его свойств, в частности, размер пор, пористость, кривизна пористой среды. Проницаемость носителя $\alpha-Al_2O_3$ определена экспериментально и составляет $2.4-2.8 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$.

Уравнение теплового баланса для реакционного пространства имеет следующий вид:

$$\nabla \cdot \tilde{v}(p + \rho \cdot h_f) = \nabla \cdot \left[\lambda_{\text{eff}} \cdot \nabla T - \left(\sum h_j \cdot \tilde{J}_j \right) + \bar{\bar{\tau}} \cdot \tilde{v} \right] + S_f^h, \quad (9)$$

где T – температура, К; h_f – энтальпия реакционной смеси, кДж/кг; \tilde{J}_j – диффузионный поток j -го компонента, моль/(м²·с); λ_{eff} – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); h_j – энтальпия j -го компонента, кДж/кг; S_f^h – тепловой эффект реакций (1)-(3), кДж/кг.

Уравнения (7) замыкаются стандартной $k-\omega$ моделью турбулентности. При этом в пористой среде кинетическая энергия турбулентности (k) задается равной нулю через условие отсутствия турбулентной вязкости $\mu_t = 0$.

Химические реакции оказывают непосредственное влияние на тепловой и материальный баланс в термохимическом рекуператоре. Для описания кинетики реакций (1)-(3) использована модель Хоу-Хьюза¹, основанная на механизме Лэнгмюра-Хиншельвуда (ЛХ), который учитывает помимо кинетики химической реакции также адсорбцию молекул на катализаторе. Скорость реакций (1)-(3) определена по следующим выражениям:

$$R_1 = \frac{k_1(p_{\text{CH}_4}p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5} - p_{\text{H}_2}^3p_{\text{CO}}/K_1p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5})}{p_{\text{H}_2}^{1.25}} \times \frac{1}{\text{DEN}^2}, \quad (10)$$

$$R_2 = \frac{k_2(p_{\text{CO}}p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5} - p_{\text{H}_2}p_{\text{CO}_2}/K_2p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5})}{p_{\text{H}_2}^{0.5}} \times \frac{1}{\text{DEN}^2}, \quad (11)$$

$$R_3 = \frac{k_3(p_{\text{CH}_4}p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2}^4p_{\text{CO}_2}/K_3p_{\text{H}_2\text{O}})}{p_{\text{H}_2}^{3.5}} \times \frac{1}{\text{DEN}^2}, \quad (12)$$

$$\text{DEN} = 1 + K_{\text{CO}} \cdot p_{\text{CO}} + K_{\text{H}} \cdot p_{\text{H}_2}^{0.5} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}. \quad (13)$$

Коэффициенты кинетики k_i и адсорбции K_i соответствуют процессу ПКМ без диффузионных ограничений на катализаторе ICI Katalco с 15-17% содержанием оксида никеля.

Реакции (1)-(3) протекают в объеме катализатора, поэтому перенос массы осуществляется диффузией. Эффективная диффузия i -го компонента рассчитывается по модели Бузанкета, которая учитывает бинарную массовую и Кнудсеновскую диффузию:

$$D_i^{\text{eff}} = \left(\frac{1}{D_{m,i}^{\text{eff}}} + \frac{1}{D_{i,k}^{\text{eff}}} \right)^{-1}, \quad (14)$$

где $D_{m,i}^{\text{eff}}$ – массовая диффузия, m^2/c ; $D_{i,k}^{\text{eff}}$ – Кнудсеновская диффузия, m^2/c .

В общем виде, реакционное пространство термохимического рекуператора представляет неподвижный слой, заполненный частицами катализатора. В работе рассмотрены два подхода численного моделирования процессов в неподвижном слое: модель с разрешением частиц (Particle-Resolved Model – PRM) и псевдогомогенная модель (Pseudo-Homogeneous Model – PHM). Области вычислений для каждого подхода показаны на рис. 6.

Генерация моделей хаотично заполненных неподвижных слоев является важной задачей. При анализе доступных инструментов для ее решения не обнаружено подходящих, которые обеспечивают высокое качество неподвижного слоя с минимальным количеством ошибок. Поэтому для генерации неподвижных слоев разработан программный продукт SAND, позволяющий на основе принципов аналитической геометрии быстро генерировать неподвижный слой без взаимного пересечения объемов частиц в формате `.stp` для его последующей интеграции в решатель, например, Ansys Fluent. Пример твердотельной модели неподвижного слоя, полученного с помощью SAND, показан на рис. 6(б).

¹Hou K., Hughes R. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ $-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst // Chemical Engineering Journal. – 2025. – №1(82). – P. 311-328.

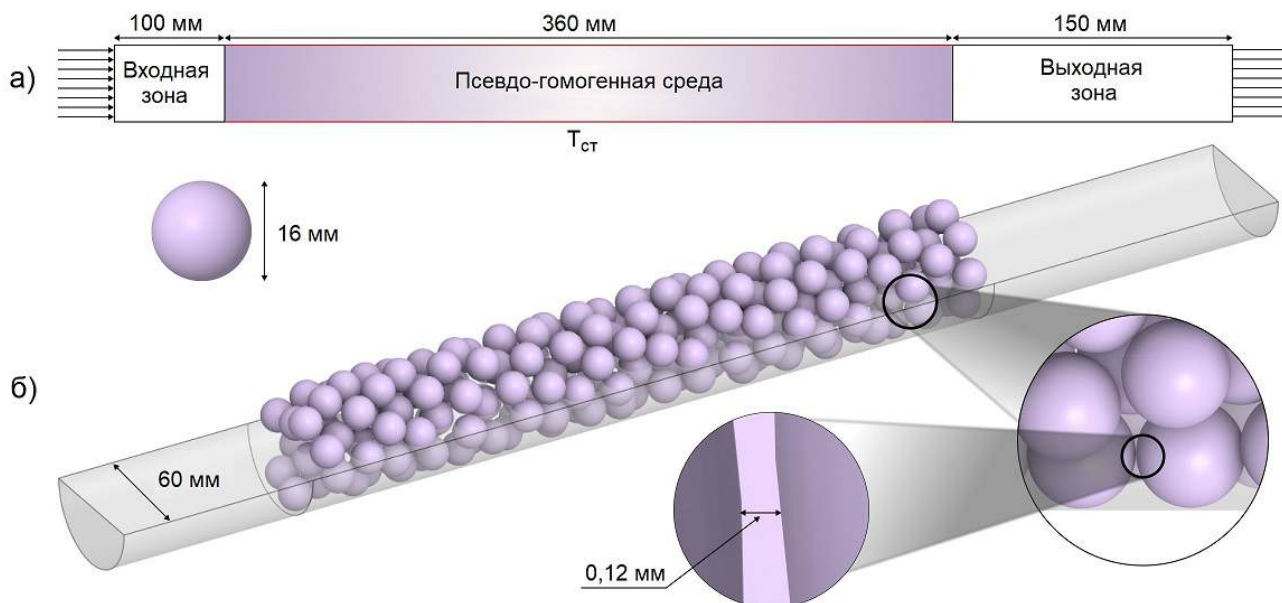


Рис. 6 — Область вычислений для неподвижного слоя, заполненного сферическими частицами катализатора: псевдогомогенная модель (а) и модель с разрешением частиц (б).

Расчетная сетка для области вычислений, представленной на рис. 6, показана на рис. 7. Расчетная сетка для псевдогомогенной модели представлена для двумерной осесимметричной задачи. Порядок числа элементов сетки определен методом сеточной сходимости, где в качестве контрольных параметров выбрана температура и степень конверсии метана. Общее число элементов для псевдогомогенной модели составляет $\approx 10^6$, а для модели с разрешением частиц $\approx 10^7$.

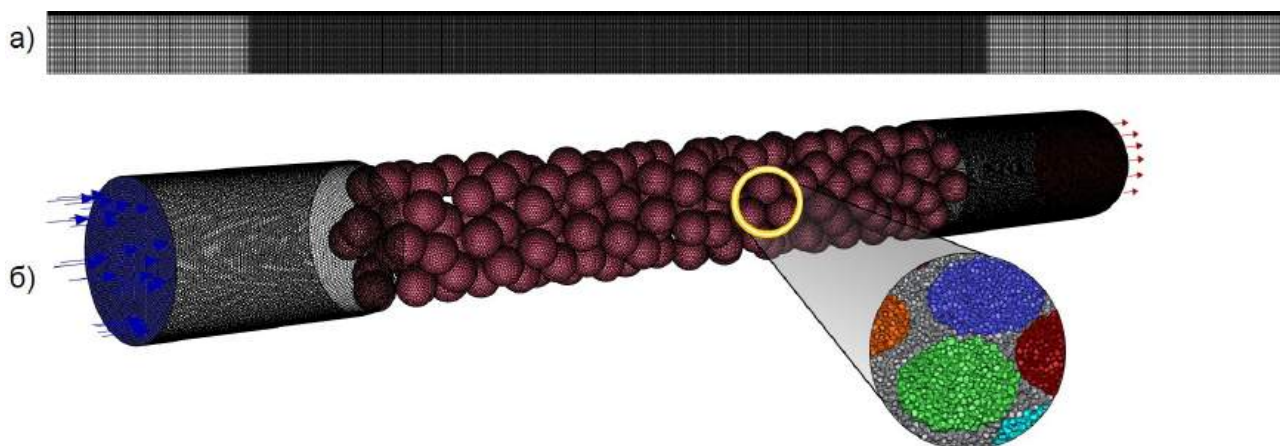


Рис. 7 — Расчетная сетка для модели псевдогомогенной (а) и с разрешением частиц (б).

Для верификации результатов численного моделирования выполнена серия экспериментов по определению характеристик процесса ПКМ для различных технологических параметров. На рис. 8 показана экспериментальная установка для изучения теплообмена при протекании процесса ПКМ, основным элементом которой является электрический нагреватель, способный поддерживать как постоянную температуру стенки, так и постоянный тепловой поток. Нагреватель состоит из трех равных зон по 360 мм каждая. Нижняя зона используется для обогрева неподвижного слоя катализатора. Верхняя и

средняя зоны использованы для подогрева реакционной смеси. Пар для процесса генерируется в электрическом парогенераторе. Продукты реакции после риформера разделяются на два потока. Один поток после дожигания подается в вентиляционный канал, другой поток подается в конденсатор и далее в газовый хроматограф. Промышленный катализатор на основе никеля используется в экспериментах.



Рис. 8 — Экспериментальная установка для исследования паровой конверсии метана.

Эксперименты выполнены для случая постоянной температуры стенки, при этом температура реакционной смеси на входе равна температуре стенки, а также для случая без теплового потока через стенку (адиабатная стенка). Тесты выполнены для следующих условий: температура – 800, 1000 и 1200 К; давление 120 кПа; мольное соотношение пар-метан равно 2,0; время контакта варьировалось от 50 до 300 $\text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{с} / \text{кмоль}_{\text{CH}_4}$. Время контакта варьируется через изменение массового расхода реакционной смеси. В ходе проведения экспериментов температура в различных точках реакционного пространства измеряется термопарами. Состав продуктов реакции определяется с помощью газового хроматографа. При этом в качестве контрольного параметра степени завершенности ПКМ использована степень конверсии метана (X_{CH_4}), определяемая по выражению (5).

На рис. 9 показано сравнение результатов эксперимента и численного моделирования: а) зависимость степени конверсии метана от времени контакта; б) зависимость температуры продуктов реакции на выходе из риформера от времени контакта. На рис. 9(а) также показана равновесная степень конверсии метана. Из рисунка видно, что результаты численного моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными. Среднее отклонение составляет 4,7% для степени конверсии метана и 3,6% для температуры реакционной смеси на выходе из риформера. Расхождение результатов можно объяснить тем, что в численной модели масштаб частиц уменьшен на 1%, чтобы избежать ошибок, связанных с генерацией расчетной сетки в области точек контакта. Это привело к изменению характера теплообмена в неподвижном слое, из-за чего уменьшился тепловой поток от

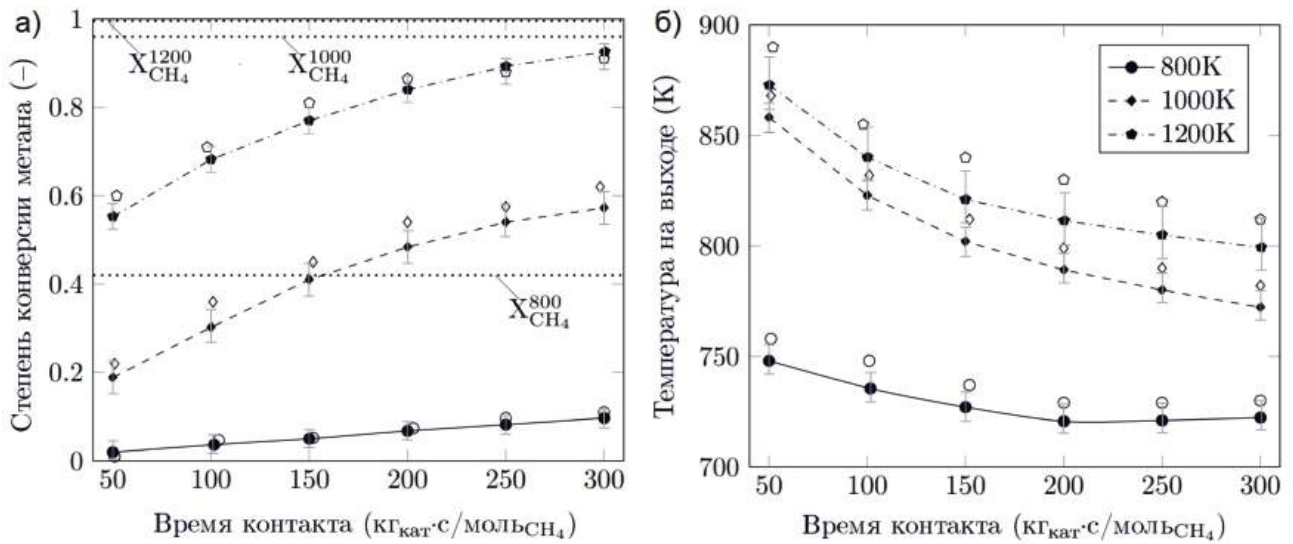


Рис. 9 — Сравнение результатов численного моделирования (линии) и экспериментальных данных (полые точки): а) зависимость степени конверсии метана от времени контакта ($X_{\text{CH}_4}^{800}$, $X_{\text{CH}_4}^{1000}$, $X_{\text{CH}_4}^{1200}$ – равновесная степень конверсии метана при температуре 800, 1000 и 1200 К, соответственно); б) зависимость температуры продуктов реакции на выходе из риформера от времени контакта.

стенки риформера к реакционному пространству, что привело к получению при моделировании более низкой температуры газов на выходе. Контурные температуры и массовой доли метана в реакционном пространстве показаны на рис. 10.

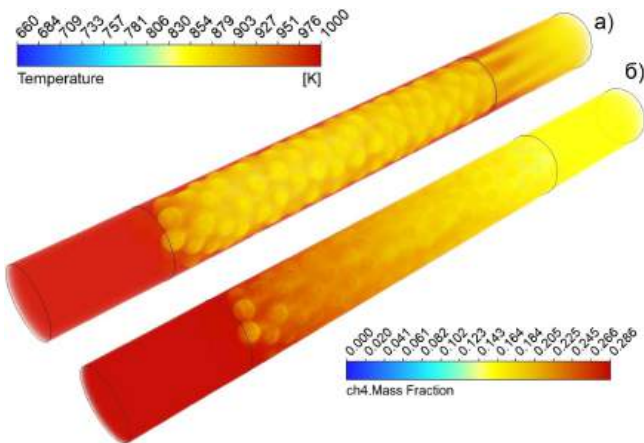


Рис. 10 — Пространственное распределение температуры (а) и массовой доли CH_4 (б) при температуре 1000К и $\beta=2,0$.

Основным ограничением использования модели с разрешением частиц в численном моделировании является зависимость требуемой вычислительной мощности от числа частиц катализатора в реакционном пространстве. Термохимические рекуператоры промышленных теплоэнергетических и теплотехнологических установок могут содержать сотни тысяч частиц катализаторов, что делает невозможным численное моделирование на основе модели с разрешением частиц для всего рекуператора. Одним из решений этой проблемы является использование псевдогомогенной модели, в

которой неподвижный слой задается как пористая изотропная среда. В этом случае, отпадает необходимость разрешения каждой отдельной частицы катализатора. Для использования псевдогомогенной модели дополнительный член S_i в уравнении моментов (7) будет соответствовать псевдогомогенной пористой среде неподвижного слоя. В ходе проведения экспериментов установлено, что наиболее распространенная модель на основе уравнения Эргуна не учитывает шероховатость частиц катализатора и дает грубые результаты для

неподвижного слоя с низким соотношением диаметра слоя к диаметру частицы. Поэтому на основе экспериментов получено модифицированное уравнение Эргуна:

$$S_i = v^{0.015r-0.57} \left[\frac{150\mu (1-\epsilon)^2}{D_p^2} v + \frac{1.75\rho (1-\epsilon)}{D_p} v^2 \right], \quad (15)$$

где D_p – диаметр частицы катализатора, м; r – средняя шероховатость частицы, мм; ϵ – пористость неподвижного слоя.

Кроме того, для перехода к псевдогомогенной модели необходимо учитывать диффузионное торможение, связанное с переносом массы внутри частицы катализатора. Учет диффузионного торможения внутри частицы осуществляется через добавление коэффициента эффективности (η_{eff}) в модель химического реагирования. Установлено, что η_{eff} зависит от размера частицы катализатора, температуры и состава реакционной смеси:

$$\eta_{\text{eff}} = f_d(d) \cdot f_T \left(\frac{T}{1000} \right) \cdot f_b(\beta), \quad (16)$$

где $f_d(d)$, $f_T \left(\frac{T}{1000} \right)$, $f_b(\beta)$ – зависимость коэффициента эффективности от диаметра частицы катализатора (в мм), температуры и состава исходной реакционной смеси, соответственно.

Для выражения (16) получены функции f_i следующего вида:

$$f_T \left(\frac{T}{1000} \right) = -1.38875 \cdot \left(\frac{T}{1000} \right)^2 + 1.90065 \cdot \left(\frac{T}{1000} \right) + 0.368183, \quad (17)$$

$$f_d(d) = 0.11/d; \quad f_b(\beta) = 1.10535 - 0.0966 \cdot \beta. \quad (18)$$

Новые зависимости для определения диффузионных ограничений внутри частицы катализатора (16)-(18) позволили модифицировать модель химической кинетики по механизму ЛХ, которая совместно с новым уравнением для определения перепада давления в неподвижном слое (15) позволила получить результаты на основе псевдогомогенной модели с хорошей сходимостью с результатами, полученными на основе модели с разрешением частиц, как показано на рис. 11.

Разработанная модель далее используется в расчете параметров термохимических рекуператоров для их применения в промышленных теплотехнологических и теплоэнергетических установках для рекуперации тепла отходящих газов.

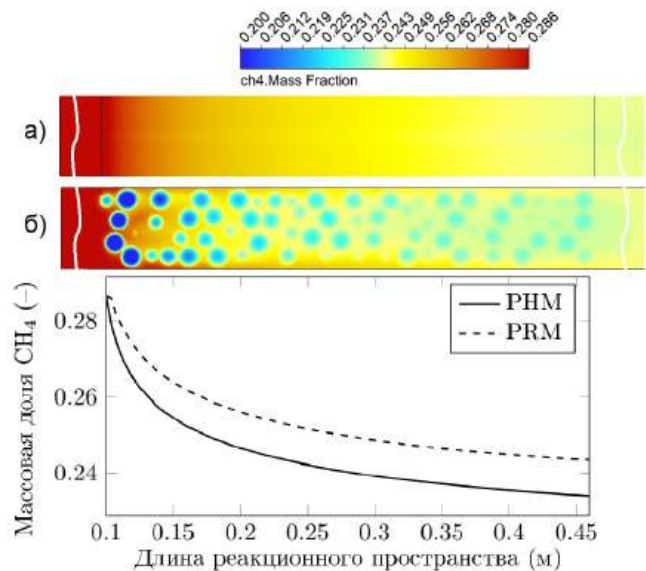


Рис. 11 — Пространственное (для псевдогомогенной модели (PHM) (а); модели с разрешением частиц (PRM) (б)) и линейное распределение массовой доли CH_4 .

Глава 4 посвящена определению энергетической и технико-экономической эффективности использования ТХР тепла ВЭР в теплоэнергетических и теплотехнологических установках. В первой части главы определена максимальная (термодинамическая) энергетическая эффективность использования ТХР в составе газотурбинных (ГТУ) и парогазовых (ПГУ) установок. Во второй части главы выполнена технико-экономическая оптимизация технологических параметров термохимического рекуператора для его эффективного использования при ТХР тепла отходящих газов стекловаренной и кузнечной печей с температурой 1500 °С и 900 °С, соответственно.

Термодинамический анализ газотурбинной установки с ТХР тепла отходящих газов за счет ПКМ, показанной на рис. 12(а), выполнен в программном продукте Aspen HYSYS согласно расчетной схеме на рис. 12(б).

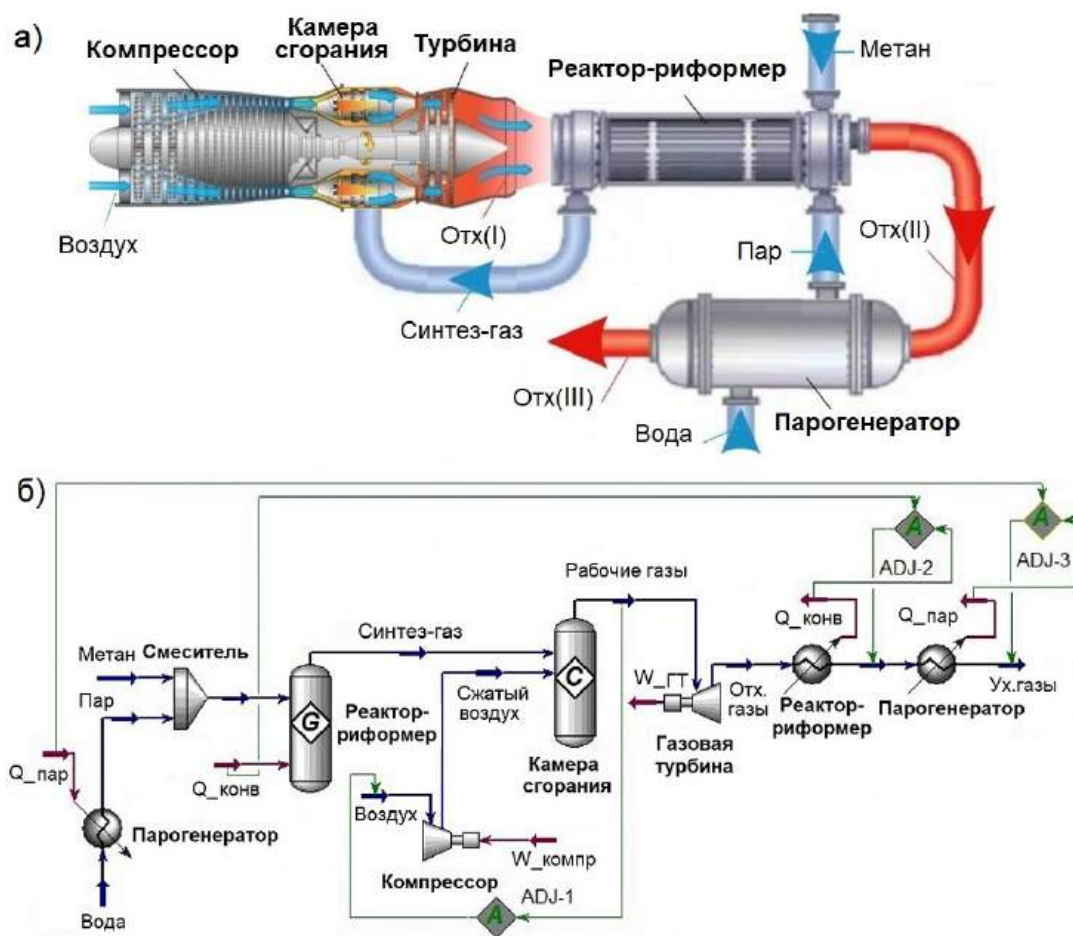


Рис. 12 — Принципиальная схема газотурбинной установки с ТХР тепла отходящих газов за счет ПКМ (а); расчетная схема для термодинамического анализа в программном продукте Aspen HYSYS (б).

Установлено, что использование термохимической рекуперации тепла отходящих газов за счет ПКМ приводит к увеличению КПД ГТУ. На рис. 13 показана зависимость КПД ГТУ с ТХР тепла за счет ПКМ от температуры и степени сжатия для соотношения $\beta=2$ (а) и прирост КПД ГТУ за счет использования ТХР в сравнении с ГТУ без ТХР для различных соотношений β (б). Результаты термодинамического анализа показывают, что использование ТХР позволяет значительно увеличить КПД ГТУ. При этом прирост КПД

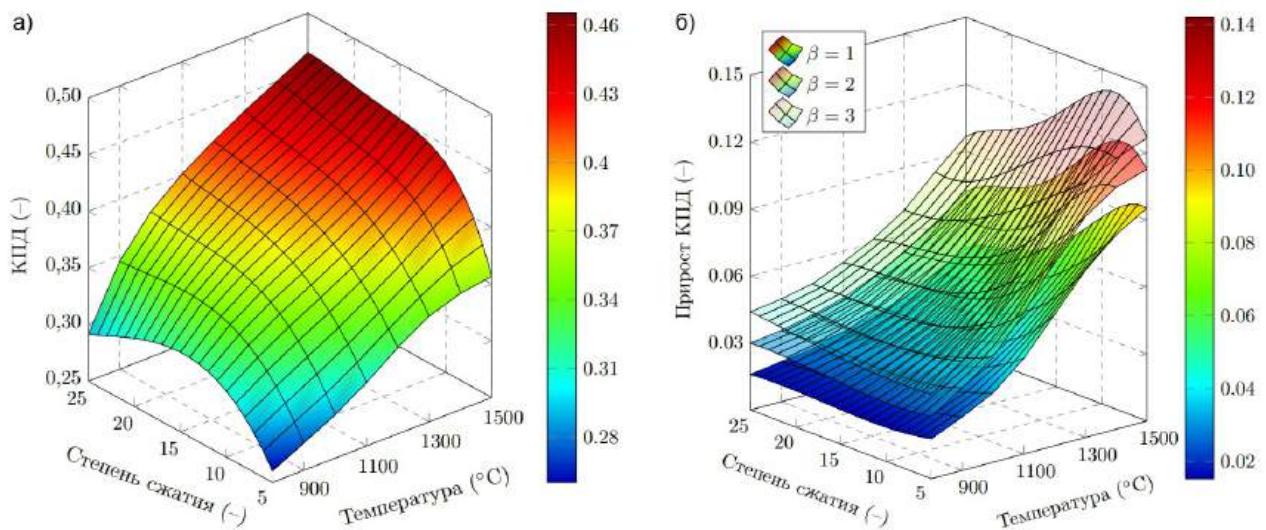


Рис. 13 — (а) Зависимость КПД ГТУ с ТХР тепла отходящих газов за счет ПКМ от температуры и степени сжатия для соотношения $\beta=2$. б) Прирост КПД ГТУ за счет использования ТХР в сравнении с ГТУ без ТХР для различных β .

в сравнении с КПД ГТУ без ТХР составляет до 12% для $\beta=2,0$. Установлено, что максимальную эффективность ТХР имеет при высокой температуре газов на входе в турбину и умеренной степени сжатия. Это объясняется тем, что увеличение температуры на входе турбины при постоянной степени сжатия приводит к увеличению температуры отходящих газов, использование которых для ПКМ позволяет достигать высокой степени конверсии. В свою очередь, с одной стороны, увеличение степени сжатия приводит к снижению температуры отходящих газов, а с другой стороны снижает степень конверсии из-за высокого давления в реакционном пространстве термохимического рекуператора.

Также выполнен термодинамический анализ ПГУ, в которой часть парогенератора заменена на термохимический рекуператор, а отбор пара из паровой турбины используется для ПКМ. Принципиальная схема и расчетная схема для термодинамического анализа ПГУ с ТХР тепла отходящих газов представлены на рис. 14. На рис. 15 представлена зависимость КПД ПГУ с ТХР тепла отходящих газов после газовой турбины. Анализ результатов демонстрирует увеличение эффективности ПГУ по сравнению с классической схемой ($\beta = 0,0$), где весь пар направляется в паровую турбину. Основной причиной роста КПД является возврат тепла отходящих газов в цикл ГТУ, КПД которой выше КПД паротурбинной установки, а ТХР увеличивает долю полезной работы, вырабатываемой в газотурбинном цикле. В результате происходит повышение общего КПД ПГУ.

Термодинамический анализ ПГУ с ТХР показал возможность повышения их эффективности на 3-5% для высокотемпературных газовых турбин. Анализ установил взаимосвязь между тепловыми потоками ПГУ и технологическими параметрами системы ТХР, выявив значительное влияние температуры, давления и состава исходной реакционной смеси на эффективность установки. Исследование распределения тепловых потоков в ПГУ с ТХР продемонстрировало, что тепло отходящих газов примерно в равной степени распределяется между системой ТХР и паросиловым циклом. Следует отметить, что на-

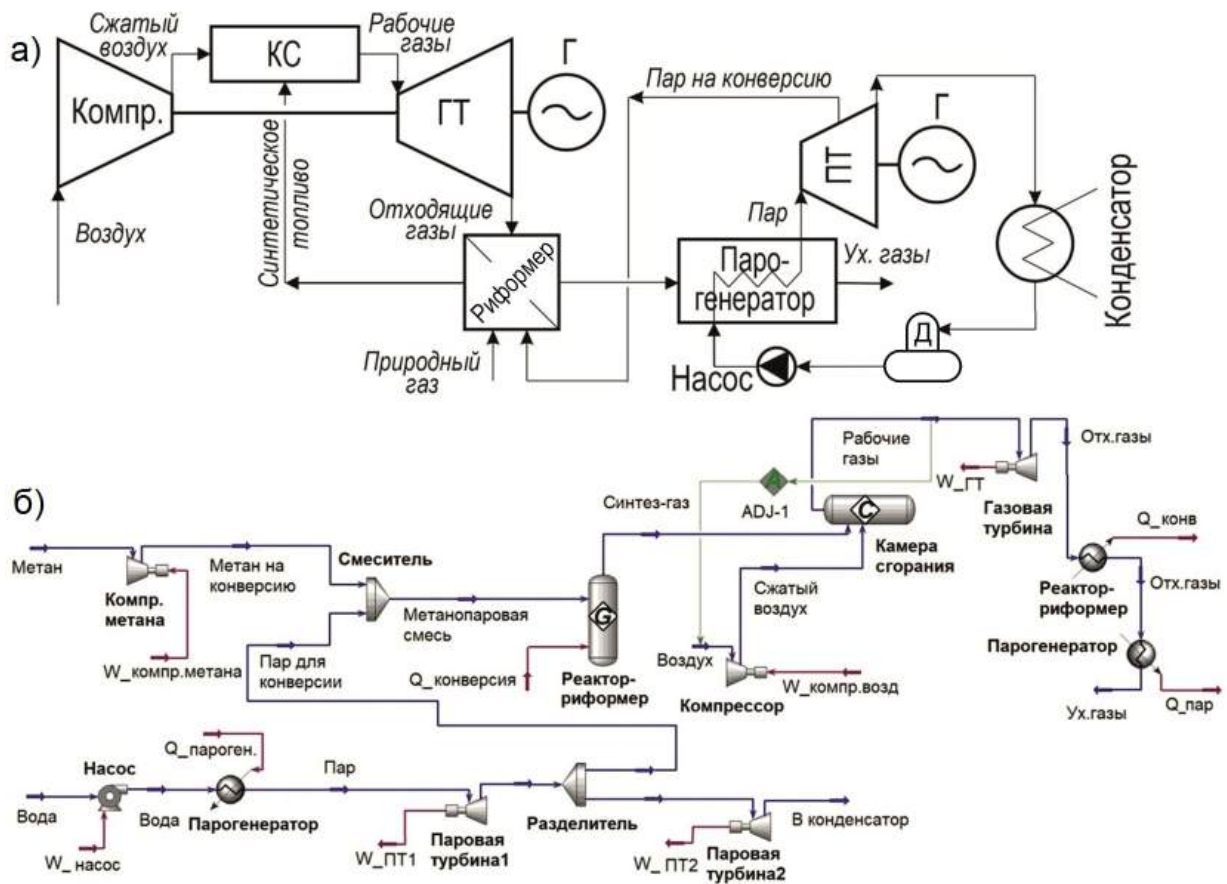


Рис. 14 — Принципиальная схема (а) и расчетная схема для термодинамического анализа (б) ПГУ с ТХР тепла отходящих газов.

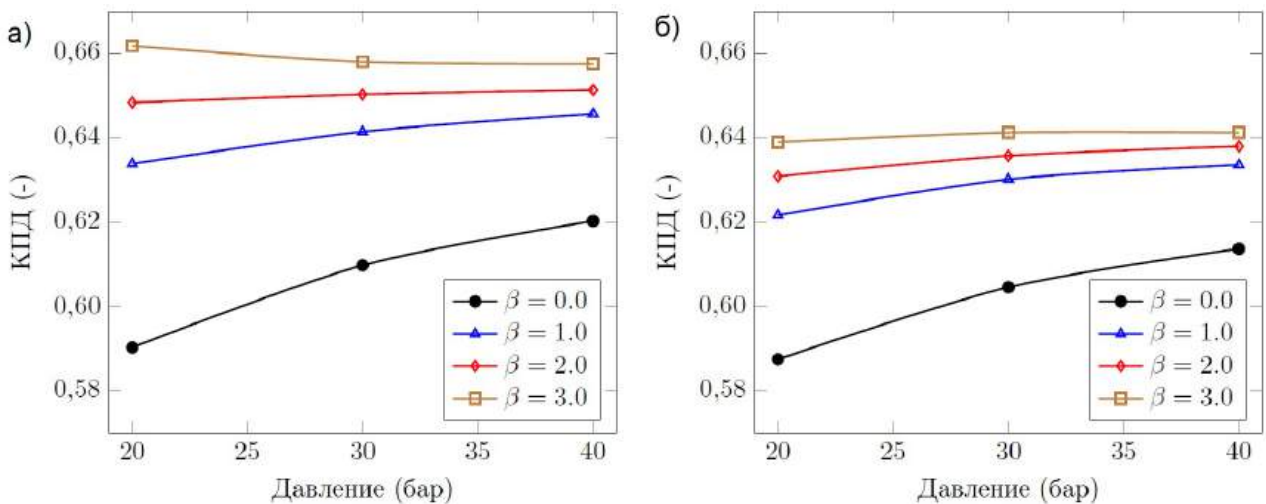


Рис. 15 — Зависимость коэффициента полезного действия ПГУ с ТХР от давления и соотношения β для температуры газов перед газовой турбиной 1600 °С (а) и 1500 °С (б).

личие риформера-реактора с каталитическим слоем (например, на основе NiO) приводит к увеличению эксплуатационных расходов, связанных с необходимостью периодической замены катализатора. В этой связи детальный технико-экономический анализ позволяет учесть достоинства и недостатки ТХР, а также определить оптимальные конструктивные и технологические параметры для ее эффективного применения.

Экспериментальные данные и результаты численного моделирования демонстрируют нелинейную зависимость степени конверсии метана от времени контакта (масса катализатора в $\text{кг}_{\text{кат}}$ отнесенная к молярному расходу метана в $\text{моль}_{\text{CH}_4}/\text{с}$) (рис. 9). Исследования показали, что единичный слой катализатора, прилегающий к входу реакционной смеси, обеспечивает более высокую степень конверсии по сравнению со слоем у выхода. Соответственно, слой катализатора на входе также характеризуется более высокой степенью рекуперации тепла ВЭР. Кроме того, увеличение размера неподвижного слоя (массы катализатора) приводит к увеличению газодинамического сопротивления и, как следствие, к увеличению затрат электроэнергии на его преодоление. В этой связи, можно утверждать, что экономический эффект от использования ТХР также нелинейно зависит от времени контакта.

В главе 4 решена задача оптимизации технологических параметров термохимического рекуператора для случая использования системы ТХР тепла отходящих газов в составе стекловаренной и кузнечной печи с температурой отходящих газов 1500°C и 900°C , соответственно. Поскольку критерий оптимальности в задаче оптимизации может быть только один, в его качестве выбран универсальный технико-экономический критерий «приведенные затраты». В задаче изменялось время контакта для заданной конструкции термохимического рекуператора, поэтому экономический эффект (\mathcal{E}) от использования ТХР определяется разностью полученной выгоды от рекуперации тепла и эксплуатационными затратами на конечном промежутке времени, например, один час:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{топл}} - \text{И} = \frac{Q_{\text{рек}}}{Q_{\text{н}}^p} \cdot \text{Ц}_{\text{нг}} - \text{И}, \quad (19)$$

где $\mathcal{E}_{\text{топл}}$ – экономический эффект от экономии топлива вследствие использования термохимической рекуперации тепла; $Q_{\text{рек}}$ – рекуперированное тепло отходящих газов; $Q_{\text{н}}^p$ – низшая теплота сгорания природного газа; $\text{Ц}_{\text{нг}}$ – стоимость природного газа.

Таблица 1 — Исходные данные для технико-экономического анализа.

| Показатель | Ед. изм | Значение |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Расход топлива | $\text{м}^3/\text{с}$ | 1,0 |
| Температура отх. газов | $^\circ\text{C}$ | 900; 1500 |
| Длина реакц. элемента | мм | 3000 |
| Диаметр реакц. элемента | мм | 100 |
| Толщина стенки | мм | 3 |
| Тип катализатора | | Ni-Al ₂ O ₃ |
| Размер частицы катал-ра | мм | 20 |
| Соотношение β | – | 1,0; 2,0; 3,0 |
| Период замены катал-ра | месяц | 3-24 |

Исходные параметры для технико-экономических расчетов представлены в таблице 1. В качестве катализатора для термохимического рекуператора выбран никельсодержащий катализатор, активность которого со временем снижается. Срок службы катализатора может составлять от нескольких недель до нескольких лет в зависимости от его типа и рабочих условий. В связи с этим, при проведении технико-экономического анализа учтен параметр,

характеризующий периодичность замены катализатора. Расчет выполнен для температуры отходящих газов после стекловаренной и кузнечной печи, а также для различного соотношения β . Параметры теплообмена и количество рекуперированного тепла определены с использованием разработанной численной модели. Температура отходящих газов и синтез-газа на выходе из термохимического рекуператора показаны на рис. 16.

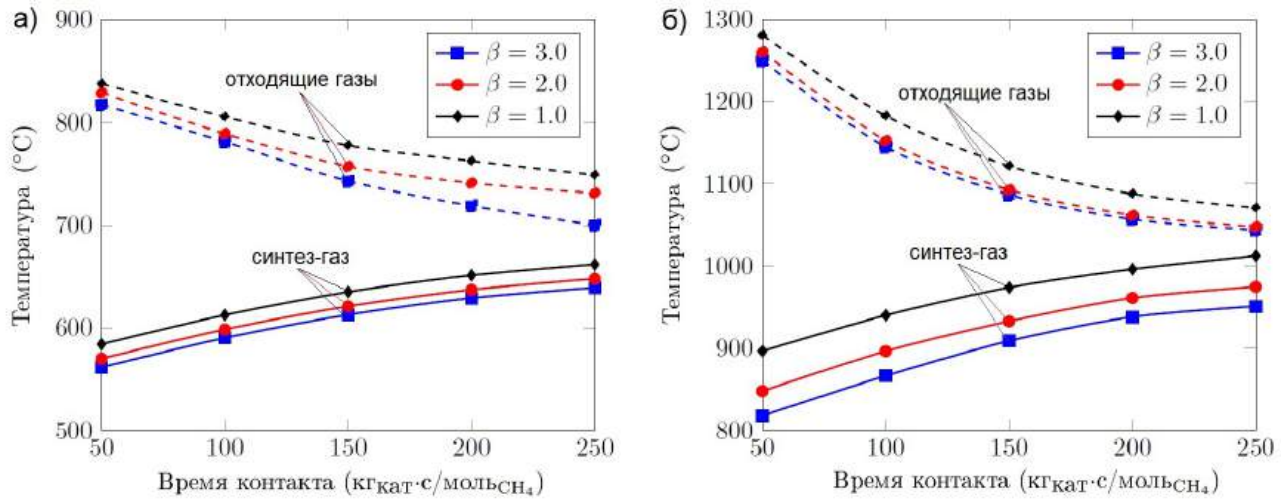


Рис. 16 — Температура отходящих газов и синтез-газа на выходе из термохимического рекуператора в зависимости от времени контакта для различных соотношений β и температуры отходящих газов: а) 900 °С; б) 1500 °С.

Использование ТХР тепла отходящих газов для повышения энергетической эффективности теплотехнологических установок представляет интерес не только для отечественной промышленности, но и для промышленности других развитых и развивающихся стран. В этой связи, технико-экономическая оптимизация операционных и конструктивных параметров системы ТХР выполнена в одной из основных резервных валют мира – долларах США, с учетом изменяющегося характера мировых цен на различные топливно-энергетические ресурсы. Разработанная методика технико-экономической оптимизации может быть адаптирована с учетом внутренних актуальных цен для валют различных стран. В таблице 2 приведены основные стоимостные параметры для технико-экономической оценки эффективности использования системы ТХР.

Экономический эффект от использования ТХР в составе стекловаренной печи с температурой отходящих газов 1500 °С для интервала один час для различных стоимостных параметров показан на рис. 17. Экономический эффект представлен как функция от времени контакта и соотношения пара к метану для различных цен на катализатор и природный газ (верхние графики – 250 \$/тыс.м³; нижние графики – 500 \$/тыс.м³).

Таблица 2 — Стоимостные параметры для технико-экономической оценки эффективности использования ТХР.

| Наименование | Ед. изм. | Значение |
|----------------|-----------------------|-------------|
| Природный газ | \$/тыс.м ³ | 250; 500 |
| Катализатор | \$/кг _{кат} | 20; 50; 100 |
| Электроэнергия | \$/МВт·ч | 150; 300 |

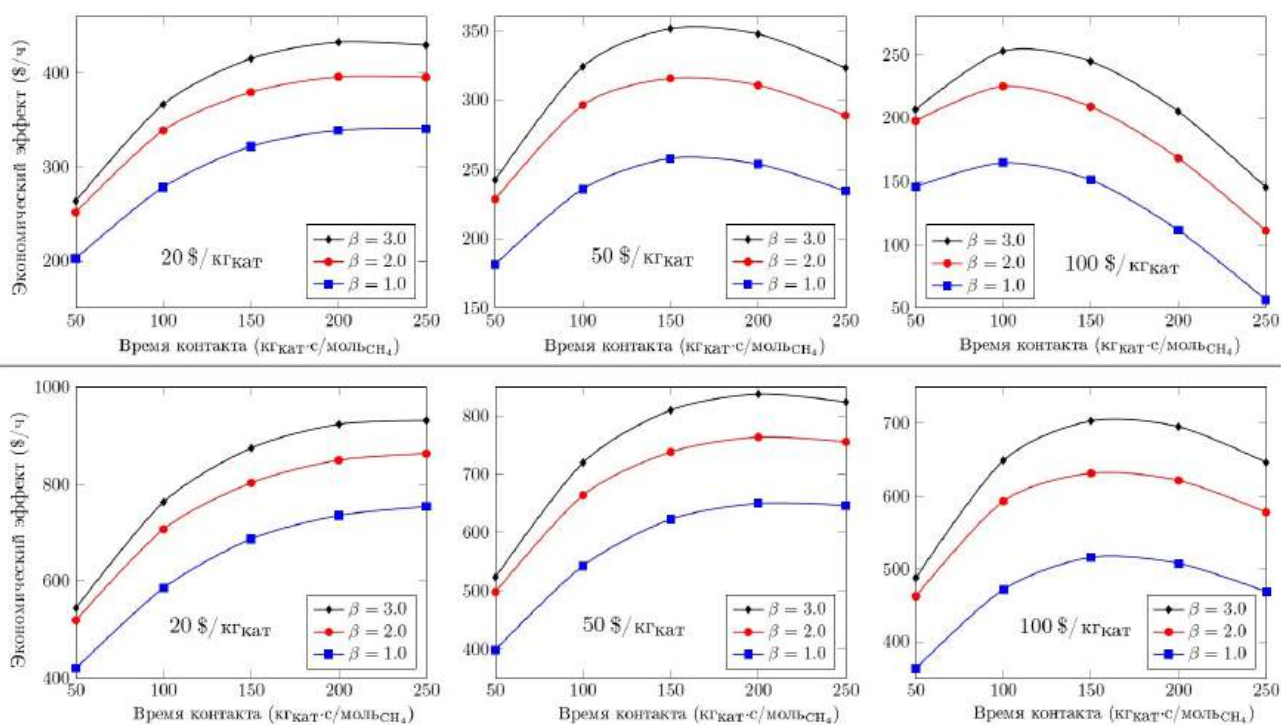


Рис. 17 — Экономический эффект за час при использовании термохимической рекуперации при $t_{отх} = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в зависимости от времени контакта и соотношения пара к метану при различной цене катализатора (20; 50; 100 \$/кг): верхние графики – цена природного газа 250 \$/тыс.м³; нижние графики – цена природного газа 500 \$/тыс.м³

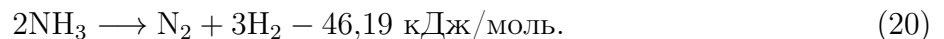
Согласно рис. 17, рост стоимости катализатора снижает оптимальное время контакта: при цене газа 250 \$/тыс. м³ значения составляют 221 кг_{кат}·с/моль_{СН₄} (20 \$/кг_{кат}), 156 кг_{кат}·с/моль_{СН₄} (50 \$/кг_{кат}) и 131 кг_{кат}·с/моль_{СН₄} (100 \$/кг_{кат}). Рост цены на газ увеличивает оптимальное время контакта, поскольку расширяет потенциал рекуперации тепла и экономический эффект. Экономическая эффективность ТХР возрастает с увеличением стоимости природного газа. Анализ показывает существование максимума экономического эффекта при определенных стоимостных и технологических параметрах. При времени контакта свыше 250 кг_{кат}·с/моль_{СН₄} степень конверсии метана приближается к равновесной, что делает дальнейшее увеличение времени контакта нецелесообразным. Увеличение периода замены катализатора повышает оптимальное время контакта. При значениях выше 250 кг_{кат}·с/моль_{СН₄} рост рекуперированного тепла обусловлен в основном изменением энтальпии синтез-газа, тогда как влияние массы катализатора на энтальпию процесса ПКМ снижается, что уменьшает экономическую эффективность. Результаты, представленные на рис. 17 имеют большое практическое значение, так как позволяют определить оптимальное время контакта между реакционной смесью и катализатором для достижения максимального экономического эффекта от использования термохимической рекуперации тепла отходящих газов.

Глава 5 посвящена перспективному направлению применения термохимической рекуперации тепла отходящих газов в газотурбинных установках, работающих на аммиаке. Результаты, методики и численные модели, разработанные в предыдущих главах, приме-

нены для создания принципиально нового подхода к использованию аммиака в качестве топлива ГТУ. В рамках диссертационного исследования совместно с компанией Shanghai Electric Gas Turbine разработана концепция ТХР тепла отходящих газов для газотурбинной установки Н-25 (Mitsubishi Heavy Industries) мощностью 40 МВт. Аммиак рассматривается как перспективное безуглеродное топливо для газотурбинных и парогазовых установок после соответствующей модификации оборудования. Однако использование существующих газовых турбин для сжигания аммиака имеет ряд ограничений:

- Увеличенный объем камеры сгорания по сравнению с газовыми турбинами, работающими на метане. Следовательно, увеличение камеры сгорания для эффективного сжигания аммиака приводит к существенной модификации существующих газовых турбин, работающих на природном газе;
- Нестабильное горение из-за низкой скорости распространения пламени аммиака. Газовые турбины часто работают в переменном режиме, что приводит к изменению характеристик процесса горения и, как следствие, его неустойчивости.

Также для ГТУ, использующих в качестве топлива аммиак, характерны проблемы, связанные с повышением энергетической эффективности, так как температура отходящих газов может достигать 650 °С. Одним из перспективных направлений использования аммиака в существующих ГТУ является его термохимическая трансформация с получением водородсодержащего топлива, которое затем используется в качестве топлива в камере сгорания. Эндотермический характер реакции разложения аммиака по уравнению (20) позволяет использовать для этого процесса тепло отходящих газов после газовой турбины, реализуя таким образом принцип термохимической рекуперации:



Использование ТХР в ГТУ, работающих на аммиаке, увеличивает их энергетическую эффективность, а также увеличивает скорость распространения пламени, так как в этом случае вместо аммиака с низкой скоростью распространения пламени в качестве топлива используется водородсодержащий газ (Н₂ до 75% об.) с более высокой скоростью распространения пламени. Термодинамический анализ позволил определить энергетическую эффективность применения ТХР в ГТУ, работающей на аммиаке (принципиальная схема представлена на рис. 18(а)). В данной системе тепло отходящих газов газовой турбины используется в термохимическом рекуператоре для разложения аммиака, который последовательно проходит через регазификатор, подогреватель и риформер. Расчетная схема для термодинамического анализа такой ГТУ с ТХР приведена на рис. 18(б).

Эффективность термохимической рекуперации оценивалась путем сравнения КПД газотурбинной установки с ТХР и без ТХР. На рис. 19 представлены зависимости КПД работающей на аммиаке ГТУ для двух вариантов: (а) с ТХР и (б) без ТХР, при различных температурах газа на входе в турбину и степенях сжатия. Анализ результатов показывает, что применение ТХР обеспечивает увеличение КПД на 9% для режима с температурой газа 1300 °С и степенью сжатия 20.

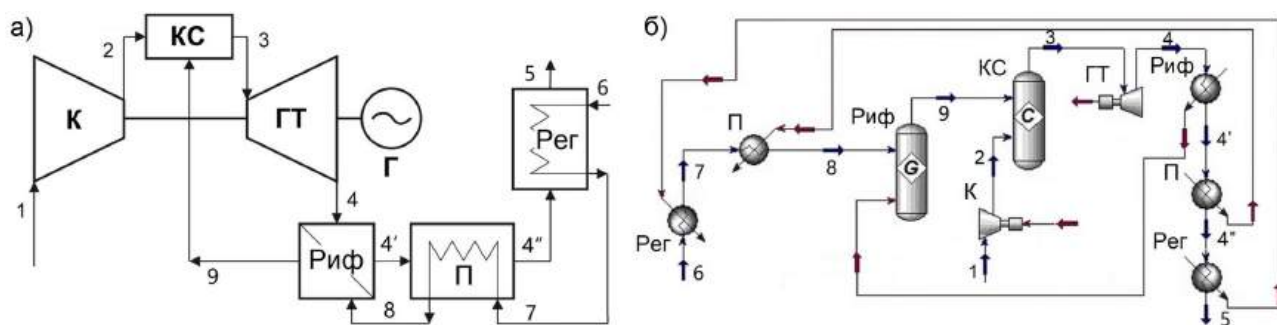


Рис. 18 — Принципиальная схема (а) и расчетная схема для термодинамического анализа (б) ГТУ, работающей на аммиаке, с ТХР тепла отходящих газов: К – компрессор, КС – камера сгорания, ГТ – газовая турбина, Г – генератор, Риф – риформер, П – подогреватель, Рег – регазификатор; 1 – воздух, 2 – сжатый воздух, 3 – продукты сгорания, 4, 4', 4'' – отходящие газы, 5 – уходящие газы, 6 – жидкий аммиак, 7, 8 – газообразный аммиак, 9 – продукты разложения аммиака.

Сравнительный анализ ПГУ с ТХР показал, что использование тепла отходящих газов в системе ТХР энергетически эффективнее его применения в паротурбинном цикле. Это обусловлено перераспределением тепловых потоков в пользу газотурбинного цикла, имеющего более высокий КПД. В результате доля полезной работы ГТУ возрастает при снижении вклада паротурбинной части. Для ПГУ на базе турбины Н-25, работающей на аммиаке, применение ТХР повышает КПД на 2,2% по сравнению с традиционной схемой.

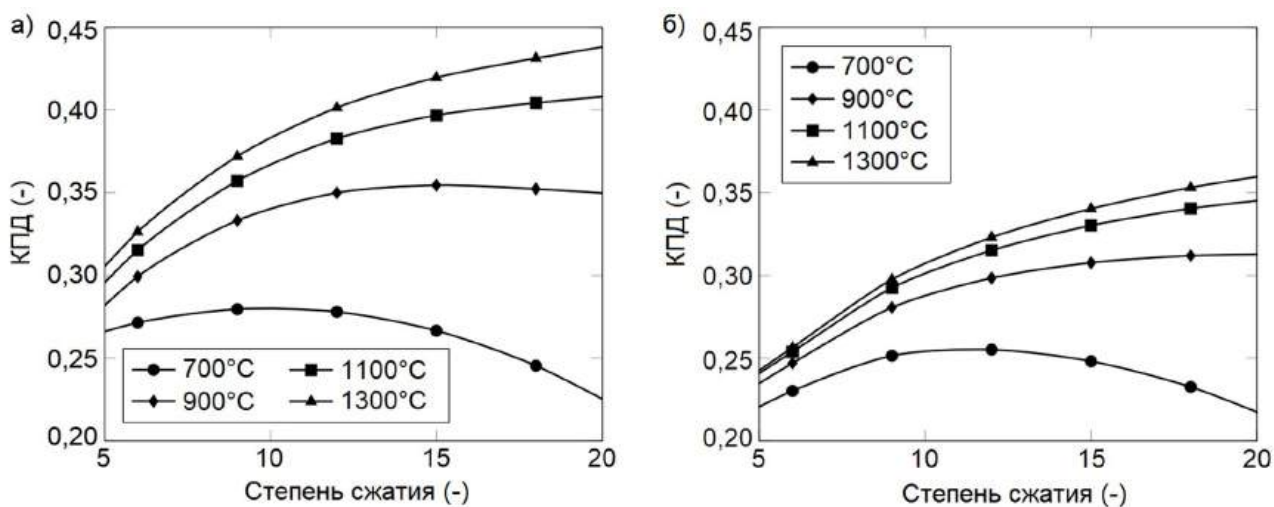


Рис. 19 — КПД работающей на аммиаке газотурбинной установки с термохимической рекуперацией теплоты отходящих газов (а) и без термохимической рекуперации (б).

Анализ принципиальной схемы, представленной на рис. 18(а), показывает, что в ГТУ с ТХР в качестве топлива используются продукты термохимического разложения аммиака, состоящие в основном из водорода и азота. Учитывая, что скорость горения водорода существенно превышает аналогичный показатель для аммиака, проведен сравнительный анализ характеристик горения продуктов термохимической трансформации аммиака (при разложении). Также выполнено исследование процесса горения продуктов термохимической трансформации метана (при паровой конверсии).

Глава 6 посвящена изучению процессов горения синтетического топлива, получаемого в системе термохимической рекуперации тепла. Одной из ключевых особенностей применения ТХР в теплоэнергетических и теплотехнологических установках является преобразование исходного топлива в синтетический газ, обладающий иными характеристиками горения по сравнению с первоначальным топливом.

Для определения влияния изменения состава топлива, подаваемого в камеру сгорания работающей на аммиаке ГТУ с ТХР, на скорость распространения пламени выполнен анализ процесса горения. Экспериментальные данные по скорости распространения пламени получены методом лазерно-индуцированной флуоресценции. Также для определения скорости распространения пламени использован термодинамический анализ в модуле Chemkin-Pro с механизмом GRI-Mech 3.0, который дополнен химической кинетикой горения аммиака Коннова. Скорость распространения пламени определяется комплексом факторов, включая давление, начальную температуру, состав топливной смеси и коэффициент избытка воздуха. На рис. 20 представлены зависимости скорости распространения пламени для азот-водород-аммиачных смесей различного состава при давлениях 1,0 МПа и 2,0 МПа. Полученные расчетные данные демонстрируют хорошее соответствие с экспериментальными результатами.

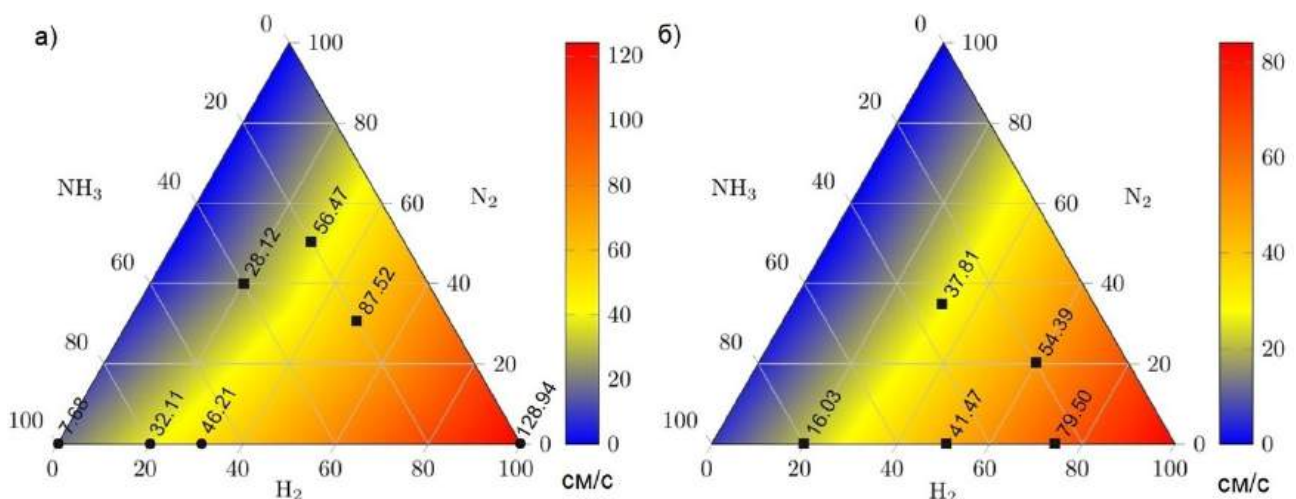


Рис. 20 — Скорость распространения пламени H₂/N₂/NH₃ смеси различного состава при давлении 1,0 МПа (а) и 2,0 МПа (б): точки – экспериментальные данные.

Анализ зависимостей показывает, что увеличение доли водорода в смеси существенно повышает скорость горения. Так, для состава H₂:N₂=3:1, соответствующего составам продуктов полного термохимического разложения аммиака, скорость распространения пламени достигает 78 см/с, что примерно вдвое превышает аналогичный показатель для метана и на порядок - для аммиака. Полученные результаты свидетельствуют о двойном положительном эффекте применения ТХР посредством термохимического разложения аммиака: повышение энергетической эффективности ГТУ и улучшение характеристик горения. Это открывает возможность использования существующих камер сгорания газовых турбин, разработанных для природного газа, при переходе на аммиачное топливо без существенной модернизации.

Для исследования характеристик горения синтетического топлива, полученного в результате ПКМ, выполнены экспериментальные исследования и разработана численная модель. Модель учитывает особенности горения водорода ($Da \gg 1$) и монооксида углерода ($0,3 < Da < 1,5$), основана на решении осредненных по числу Рейнольдса уравнений Навье-Стокса с применением модели диссипации вихря (Eddy Dissipation Model, EDM). Учитывая высокие температуры во фронте пламени ($>2000\text{K}$) и наличие трехатомных компонентов (H_2O , CO_2 , CH_4) в газовом потоке, в модели учтен лучистый теплообмен, влияющий на энтальпию системы. Для моделирования радиационного переноса использована Р-1 модель - упрощенная версия общей Р- N модели, основанная на разложении интенсивности излучения в ряд сферических гармоник. В рамках Р-1 модели лучистый перенос рассматривается как диффузионный процесс со следующими допущениями: локальное термодинамическое равновесие, изотропность поля излучения.

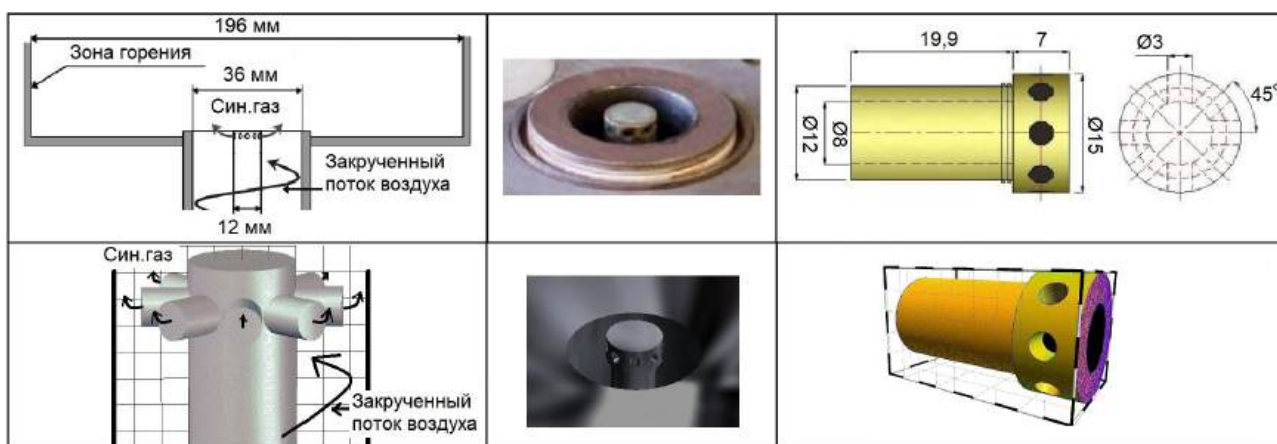


Рис. 21 — Схематичное изображение потоков в горелке; трехмерная область вычисления (низ) и фотография экспериментальной горелки и размеры (верх).

Исследование процесса горения синтетического топлива проводилось численными и экспериментальными методами для случая горения топлива в вихревой горелке с закруткой воздушного потока. Геометрические параметры вычислительной модели горелки полностью соответствуют экспериментальной установке, схема потоков которой вместе с расчетной областью и фотографией реальной горелки представлена на рис. 21. Конструкция горелки включает восемь форсунок для подачи предварительно перемешанной топливно-воздушной смеси и центральное сопло для ввода закрученного воздушного потока, что обеспечивает стабилизацию процесса горения.

Верификация численной модели горения синтетического топлива выполнена в два этапа. Первый этап включал качественное сравнение структуры пламени, полученной экспериментально и в результате моделирования. На рис. 22 представлены контуры OH^- для синтетического топлива состава $\text{H}_2/\text{CO} = 0,75/0,25$, соответствующего продуктам полной конверсии метана паром при стехиометрических условиях. Сравнение демонстрирует хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными данными: угол расхождения пламени в модели составил $36,3^\circ$ против $37,2^\circ$ в эксперименте.

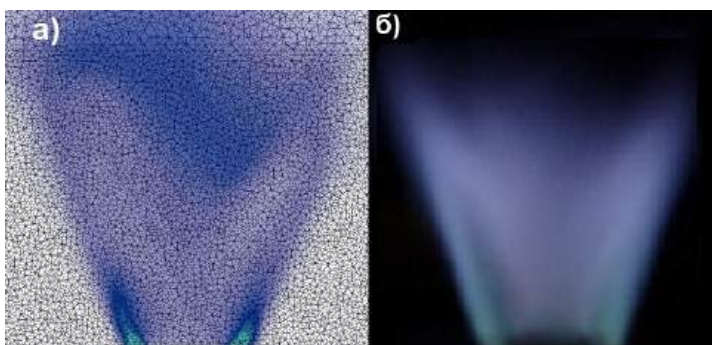


Рис. 22 — Сравнение структуры факела (OH^-), полученной с помощью численного моделирования (а) и эксперимента (б) для горелки, представленной на рис. 21.

Количественное сравнение параметров горения синтетического топлива выполнено для температуры горения и выбросов оксидов азота (NO_x). На рис. 23 показано сравнение температуры продуктов сгорания и эмиссии NO_x , полученных с помощью CFD-моделирования и эксперимента. Эмиссия NO_x измерена с помощью газоанализатора Testo t350 XL. Экран дисплея газоанализатора также представлен на рис. 23 для следующего состава синтетического топлива: $\text{H}_2/\text{CO}=0,6/0,4$. Температура и эмиссия NO_x измерены в центре зоны горения на расстоянии 300 мм над топливной форсункой. На рис. 23 показаны результаты, полученные для различного состава синтетического топлива. Мольная доля водорода варьировалась от 0,4 до 0,8. При увеличении молярной доли водорода молярная доля оксида углерода уменьшалась. Рис. 23 показывает хорошую сходимость между экспериментальными и численными результатами. Среднеквадратичное отклонение для температуры составило около 3%, а для выбросов NO_x – около 6%.

Как видно из рис. 23, увеличение мольной доли водорода приводит к увеличению температуры горения. Это связано с тем, что теплота сгорания водорода выше, чем теплота сгорания оксида углерода. Кроме того, с увеличением мольной доли водорода увеличивается эмиссия NO_x . Это связано в основном с тем, что с увеличением температуры сгорания увеличивается скорость реакции образования оксидов азота.

Результаты на рис. 22 и рис. 23 показывают хорошую корреляцию между экспериментальными результатами и результатами, полученными с помощью CFD-моделирования.

Поэтому полученные результаты могут быть использованы для прикладных расчетов горелочных узлов теплотехнологических и теплоэнергетических установок с термохимической рекуперацией тепла вторичных энергетических ресурсов.

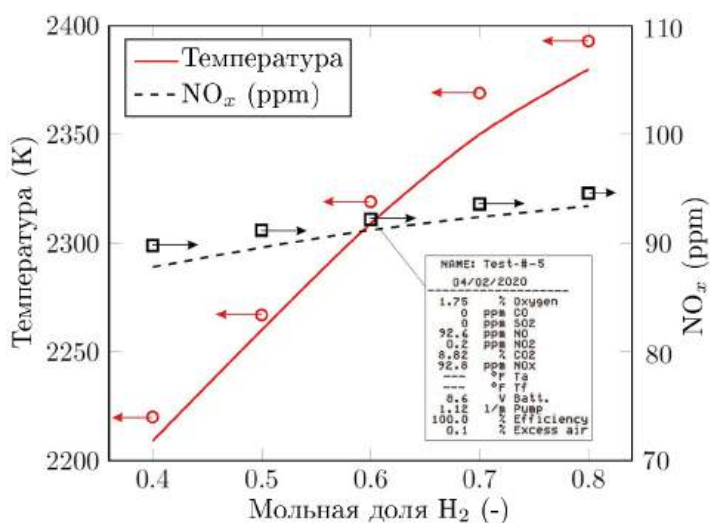


Рис. 23 — Температура и эмиссия NO_x для различного состава синтез-газа в зависимости от мольной доли водорода: точки — эксперимент; линии - CFD-моделирование.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан метод оценки энергетической эффективности систем ТХР тепловых вторичных энергетических ресурсов, основанный на определении степени рекуперации тепла. Для оценки энергетической эффективности таких систем введены и научно обоснованы новые понятия: «термодинамически идеальная система термохимической рекуперации тепла», «брутто-степень рекуперации тепла», «нетто-степень рекуперации тепла». Установлено, что максимальное значение брутто-степени рекуперации 0,91 достигается при соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4=1,0$ и температуре отходящих газов $900\text{ }^\circ\text{C}$;
2. Определена и количественно оценена чувствительность степени конверсии метана при протекании паровой конверсии метана к изменению технологических параметров, таких как давление, температура и состав исходной реакционной смеси. Анализ чувствительности показал ключевую роль температуры ВЭР для эффективного использования ТХР тепла за счет паровой конверсии метана. Установлено, что увеличение температуры с 800 K до 1200 K приводит к росту степени конверсии метана с $0,4$ до $0,95$ при соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4=2,0$;
3. Разработана модель тепломассообменных процессов, протекающих в термохимическом рекуператоре при ПКМ в неподвижном слое, хаотично заполненного пористыми частицами катализатора. Среднее отклонение результатов моделирования от экспериментальных данных составило $4,7\%$ для степени конверсии метана и $3,6\%$ для температуры реакционной смеси;
4. Разработан новый программный продукт **SAND code v.1.0** для генерации хаотично заполненных неподвижных слоев частицами катализатора различной формы, который позволяет создавать неподвижный слой в твердотельном формате **.step** без взаимного пересечения отдельных элементов слоя;
5. Установлена зависимость диффузионного торможения внутри пористой частицы катализатора от размера частицы, температуры и состава реакционной смеси применительно к задаче исследования процессов тепломассообмена при паровой конверсии метана. Полученная зависимость позволяет использовать псевдогомогенную модель с отклонением результатов не более 2% от модели с разрешением частиц;
6. Проведена модернизация кинетической модели Хоу-Хьюза, описывающей паровую конверсию метана, путем введения дополнительного параметра – фактора эффективности, учитывающий влияние диффузионных ограничений в частицах катализатора, которая позволяет использовать псевдогомогенную модель при меньшей (на порядки) затраченной вычислительной мощности с сравнением с моделью с разрешением частицы;
7. Получено новое полуэмпирическое уравнение, описывающее изменение давления в неподвижном слое с малым соотношением диаметра слоя к диаметру частицы ($D/d < 5$), заполненного шероховатым катализатором. Погрешность расчета перепада давления не превышает 6% по сравнению с экспериментальными данными;
8. Определена энергетическая эффективность использования термохимической рекуперации тепла отходящих газов в газотурбинных и парогазовых установках в зависимости

от технологических параметров. Показано, что применение ТХР позволяет увеличить КПД ГТУ на 9-12% в сравнении со схемой без рекуперации, а также увеличить КПД ПГУ на 3-5% по сравнению с классической парогазовой установкой;

9. Разработана методика оценки технико-экономической эффективности использования термохимического рекуператора в зависимости конструктивных и технологических параметров; определено оптимальное время контакта реакционной смеси и катализатора в термохимическом рекуператоре системы рекуперации тепла стекловаренной и кузнечной печей. Установлено, что для температуры отходящих газов после стекловаренной печи с температурой 1500°C при периоде замены катализатора в 12 месяцев оптимальное время контакта реакционной смеси с неподвижным слоем составляет от 170 до 210 кг_{кат}·с/моль_{СН₄} для соотношений пара к метану во входящем потоке от 1 до 3;
10. Разработана концепция использования термохимической рекуперации тепла отходящих газов в газотурбинной установке, работающей на аммиаке, и подтверждена ее энергетическая эффективность. Применительно к газовой турбине Н-25 номинальной мощностью 40 МВт показано, что использование термохимической рекуперации обеспечивает увеличение КПД на 9% для режима с температурой газа 1300 °С и степенью сжатия 20 по сравнению с базовой ГТУ без рекуперации. Установлено также, что применение термохимической рекуперации в парогазовой установке на базе турбины Н-25 обеспечивает повышение КПД на 2,2% по сравнению с традиционной схемой ПГУ;
11. Экспериментально и численно определено влияние термохимической трансформации аммиака на скорость распространения пламени для условий камеры сгорания ГТУ; доказана эффективность предварительной термохимической трансформации аммиака перед его использованием в качестве топлива ГТУ. Установлено, что для состава водородсодержащего газа, соответствующего составу продуктов полного термохимического разложения аммиака, скорость распространения пламени достигает 78 см/с;
12. Разработана численная модель горения синтез-газа, позволяющая учитывать кинетику медленной реакции горения монооксида углерода, и доказана ее применимость для определения характеристик горения синтез-газа, образованного в системах термохимической рекуперации тепла за счет паровой конверсии метана. Среднеквадратичное отклонение для температуры составило ~3%, а для выбросов NO_x – ~6% по сравнению с экспериментальными данными.

ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШЕЙ РАЗРАБОТКИ ТЕМЫ

Полученные результаты, разработанные модели, методы и подходы могут быть применены при проектировании промышленных систем термохимической рекуперации тепла вторичных энергетических ресурсов, а также при проведении технико-экономического анализа их использования в теплоэнергетических и теплотехнологических установках. Особый интерес представляет исследование термохимической рекуперации за счет эндотермической трансформации био- и синтетических топлив для их использования в теплоэнергетических и теплотехнологических установках.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

Публикации по перечню рецензируемых изданий ВАК

1. **Пащенко, Д. И.** Термохимическая регенерация теплоты на основе конверсии природного газа продуктами его полного сгорания: термодинамический анализ / Д. И. Пащенко // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. — 2012. — № 2. — С. 170–177.
2. **Пащенко, Д. И.** Термохимическая регенерация тепла дымовых газов путем конверсии биоэтанола / Д. И. Пащенко // Теплоэнергетика. — 2013. — № 6. — С. 59–64.
3. **Пащенко, Д. И.** Использование термохимических принципов преобразования энергии для аккумулирования теплоты отходящих дымовых газов теплотехнологических установок / Д. И. Пащенко, Р. М. Мустафин // Промышленная энергетика. — 2017. — № 12. — С. 26–31.
4. **Пащенко, Д. И.** Математическое моделирование процессов тепломассообмена в реакционном элементе системы термохимической регенерации теплоты / Д. И. Пащенко, О. И. Частикова, А. А. Михедов // Вестник Самарского государственного технического университета: Технические науки. — 2017. — № 1 (53). — С. 133–142.
5. **Пащенко, Д. И.** Экспериментальное исследование аэродинамических характеристик слоя катализатора термохимического регенератора / Д. И. Пащенко, О. И. Частикова, В. В. Горохов // Труды Академэнерго. — 2018. — № 1. — С. 7–17.
6. **Пащенко, Д. И.** CFD-моделирование динамики газового потока в пористом слое катализатора термохимического регенератора / Д. И. Пащенко, Р. М. Мустафин // Труды Академэнерго. — 2018. — № 4. — С. 41–51.
7. **Пащенко, Д. И.** CFD-моделирование горения синтетического топлива систем термохимической регенерации тепла / Д. И. Пащенко // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54, № 6. — С. 50–58.
8. **Пащенко, Д. И.** Термохимическая рекуперация тепла отходящих дымовых газов в парогазовых установках: термодинамический анализ / Д. И. Пащенко // Теплоэнергетика. — 2023. — № 1. — С. 58–65.
9. **Пащенко, Д. И.** Аммиак как топливо газотурбинных установок с термохимической рекуперацией тепла / Д. И. Пащенко // Теплоэнергетика. — 2025. — № 1. — С. 3–11.

Статьи в изданиях, индексируемых реферативной базой Scopus

10. **Pashchenko, D.** Thermodynamic equilibrium analysis of combined dry and steam reforming of propane for thermochemical waste-heat recuperation / D. Pashchenko // International Journal of Hydrogen Energy. — 2017. — Vol. 42, № 22. — P. 14926–14935. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.284
11. **Pashchenko, D.** Comparative analysis of hydrogen/air combustion CFD-modeling for 3D and 2D computational domain of micro-cylindrical combustor / D. Pashchenko // International Journal of Hydrogen Energy. — 2017. — Vol. 42, № 49. — P. 29545–29556. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.070
12. **Pashchenko, D.** First law energy analysis of thermochemical waste-heat recuperation by steam methane reforming / D. Pashchenko // Energy. — 2018. — Vol. 143. — P. 478–487. — DOI: 10.1016/j.energy.2017.11.012

13. **Pashchenko, D.** Effect of the geometric dimensionality of computational domain on the results of CFD-modeling of steam methane reforming / D. Pashchenko // International Journal of Hydrogen Energy. — 2018. — Vol. 43, № 18. — P. 8662–8673. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.183
14. **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. — DOI: 10.1016/j.enconman.2018.06.057
15. **Pashchenko, D.** Pressure drop in the thermochemical recuperators filled with the catalyts of various shapes: a combined experimental and numerical investigation / D. Pashchenko // Energy. — 2019. — Vol. 166. — P. 462–470. — DOI: 10.1016/j.energy.2018.10.084
16. **Pashchenko, D.** Numerical study of steam methane reforming over a pre-heated Ni-based catalyst with detailed fluid dynamics / D. Pashchenko // Fuel. — 2019. — Vol. 236. — P. 686–694. — DOI: 10.1016/j.fuel.2018.09.033
17. **Pashchenko, D.** Experimental study of methane reforming with products of complete methane combustion in a reformer filled with a nickel-based catalyst / D. Pashchenko // Energy Conversion and Management. — 2019. — Vol. 183. — P. 159–166. — DOI: 10.1016/j.enconman.2018.12.102
18. **Pashchenko, D.** Experimental investigation of synthesis gas production by methane reforming with flue gas over a NiO-Al₂O₃ catalyst: Reforming characteristics and pressure drop / D. Pashchenko // International Journal of Hydrogen Energy. — 2019. — Vol. 44, № 14. — P. 7073-7082. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.250
19. **Pashchenko, D.** A combined experimental and numerical investigation of flow dynamic in a methane reformer filled with α -Al₂O₃-supported catalyst / D. Pashchenko // International Journal of Heat and Mass Transfer. — 2019. — Vol. 133. — P. 1110–1120. — DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.12.150
20. **Pashchenko, D.** Thermochemical waste-heat recuperation by steam methane reforming with flue gas addition / D. Pashchenko // International Journal of Energy Research. — 2019. — Vol. 43, № 6. — P. 2216-2226. — DOI: 10.1002/er.4436
21. **Pashchenko, D.** Combined methane reforming with a mixture of methane combustion products and steam over a Ni-based catalyst: An experimental and thermodynamic study / D. Pashchenko // Energy. — 2019. — Vol. 185. — P. 573-584. — DOI: 10.1016/j.energy.2019.07.065
22. **Pashchenko, D.** Flow dynamic in a packed bed filled with Ni-Al₂O₃ porous catalyst: Experimental and numerical approach / D. Pashchenko // AIChE Journal. — 2019. — Vol. 65, № 5. — e16558. — DOI: 10.1002/aic.16558
23. **Pashchenko, D.** A heat recovery rate of the thermochemical waste-heat recuperation systems based on experimental prediction / D. Pashchenko // Energy. — 2020. — Vol. 198. — e117395. — DOI: 10.1016/j.energy.2020.117395
24. **Pashchenko, D.** Thermodynamic equilibrium analysis of steam methane reforming based on a conjugate solution of material balance and law action mass equations with the detailed energy balance / D. Pashchenko // International Journal of Energy Research. — 2020. — Vol. 44, № 1. — P. 438-447. — DOI: 10.1002/er.4943

25. **Pashchenko, D.** How to choose endothermic process for thermochemical waste-heat recuperation? / D. Pashchenko // International Journal of Hydrogen Energy. — 2020. — Vol. 45, № 38. — P. 18772-18781. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.279
26. **Pashchenko, D.** Hydrogen-rich fuel combustion in a swirling flame: CFD-modeling with experimental verification / D. Pashchenko // International Journal of Hydrogen Energy. — 2020. — Vol. 45, № 38. — P. 19996-20003. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.113
27. **Pashchenko, D.** Thermochemical waste-heat recuperation as on-board hydrogen production technology / D. Pashchenko // International Journal of Hydrogen Energy. — 2021. — Vol. 46, № 57. — P. 28961–28968. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.108
28. Karpilov, I. Effect of methane reforming before combustion on emission and calorimetric characteristics of its combustion process / I. Karpilov, **D. Pashchenko** // International Journal of Hydrogen Energy. — 2021. — Vol. 46, № 76. — P. 38106–38118. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.09.043
29. **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. — e119993. — DOI: 10.1016/j.energy.2021.119993
30. **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, № 1. — P. 100-109. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.09.228
31. Lu, Y. A new semiempirical model for the heat and mass transfer inside a spherical catalyst in a stream of hot CH₄/H₂O gases / Y. Lu, **D. Pashchenko**, P.A. Nikrityuk // Chemical Engineering Science. — 2021. — Vol. 238. — e116565. — DOI: 10.1016/j.ces.2021.116565
32. **Pashchenko, D.** Steam methane reforming in a microchannel reformer: Experiment, CFD-modelling and numerical study / D. Pashchenko, R. Mustafin, A. Mustafina // Energy. — 2021. — Vol. 237. — e121624. — DOI: 10.1016/j.energy.2021.121624
33. **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. — e114959. — DOI: 10.1016/j.enconman.2021.114959
34. **Pashchenko, D.** Natural gas reforming in thermochemical waste-heat recuperation systems: A review / D. Pashchenko // Energy. — 2022. — Vol. 251. — e123854. — DOI: 10.1016/j.energy.2022.123854
35. **Pashchenko, D.** Efficiency of chemically recuperated gas turbine fired with methane: Effect of operating parameters / D. Pashchenko, R. Mustafin, I. Karpilov // Applied Thermal Engineering. — 2022. — Vol. 212. — e118578. — DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2022.118578
36. **Pashchenko, D.** Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs) in the thermochemical waste heat recuperation systems: The energy and mass balances / D. Pashchenko // International Journal of Hydrogen Energy. — 2022. — Vol. 47, № 67. — P. 28721–28729. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.06.208
37. **Pashchenko, D.** Thermochemical recuperation by steam methane reforming as an efficient alternative to steam injection in the gas turbines / D. Pashchenko, R. Mustafin, I. Karpilov // Energy. — 2022. — Vol. 258. — e124913. — DOI: 10.1016/j.energy.2022.124913

38. **Pashchenko, D.** Low-grade heat utilization in the methanol-fired gas turbines through a thermochemical fuel transformation / D. Pashchenko // Thermal Science and Engineering Progress. — 2022. — Vol. 36. — e101537. — DOI: 10.1016/j.tsep.2022.101537
39. **Pashchenko, D.** Performance evaluation of a combined power generation system integrated with thermochemical exhaust heat recuperation based on steam methane reforming / D. Pashchenko // International Journal of Hydrogen Energy. — 2023. — Vol. 48, № 15. — P. 5823–5835. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.186
40. **Pashchenko, D.** Hydrogen-rich gas as a fuel for the gas turbines: A pathway to lower CO₂ emission / D. Pashchenko // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2023. — Vol. 173. — e113117. — DOI: 10.1016/j.rser.2022.113117
41. **Pashchenko, D.** Integrated solar combined cycle system with steam methane reforming: Thermodynamic analysis / D. Pashchenko // International Journal of Hydrogen Energy. — 2023. — Vol. 48, № 48. — P. 18166–18176. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.01.284
42. Karpilov, I. Steam methane reforming over a preheated packed bed: Heat and mass transfer in a transient process / I. Karpilov, **D. Pashchenko** // Thermal Science and Engineering Progress. — 2023. — Vol. 42. — e101868. — DOI: 10.1016/j.tsep.2023.101868
43. **Pashchenko, D.** Evaluation of heat transfer coefficient between a reacting steam-methane mixture and preheated Ni-based catalyst / D. Pashchenko, I. Karpilov // Powder Technology. — 2023. — Vol. 426. — e118664. — DOI: 10.1016/j.powtec.2023.118664
44. **Pashchenko, D.** Intra-particle diffusion limitation for steam methane reforming over a Ni-based catalyst / D. Pashchenko // Fuel. — 2023. — Vol. 353. — e129205. — DOI: 10.1016/j.fuel.2023.129205
45. Papkov, V. Gas flow through a packed bed with low tube-to-particle diameter ratio: Effect of pellet roughness / V. Papkov, N. Shadymov, **D. Pashchenko** // Physics of Fluids. — 2024. — Vol. 36, № 2. — e027127. — DOI: 10.1063/5.0183475
46. **Pashchenko, D.** Ammonia fired gas turbines: Recent advances and future perspectives / D. Pashchenko // Energy. — 2024. — Vol. 290. — e130275. — DOI: 10.1016/j.energy.2024.130275
47. Techno-economic evaluation of a thermochemical waste-heat recuperation system for industrial furnace application: Operating cost analysis / **D. Pashchenko**, I. Karpilov, M. Polyakov, S. K. Popov // Energy. — 2024. — Vol. 295. — e131040. — DOI: 10.1016/j.energy.2024.131040
48. Verification of a porous media model for the partial oxidation of a chemically reacting fixed-bed / A. A. Romero, M. Toledo, **D. Pashchenko**, P. A. Nikrityuk // Fuel. — 2024. — Vol. 375. — e132582. — DOI: 10.1016/j.fuel.2024.132582
49. Karpilov, I. Comparative analysis of diffusion mechanisms inside porous media for steam methane reforming over Ni-Al₂O₃ catalyst / I. Karpilov, V. Papkov, **D. Pashchenko** // International Communications in Heat and Mass Transfer. — 2024. — Vol. 159. — e108322. — DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2024.108322
50. 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. — DOI: 10.1016/j.partic.2024.09.003

51. Papkov, V. CFD-modeling of steam methane reforming via particle resolved and pseudo-homogeneous models: comparative analysis with experimental verification / V. Papkov, **D. Pashchenko** // Fuel. — 2025. — Vol. 393. — e134906. — DOI: 10.1016/j.fuel.2025.134906
52. Numerical modeling of laminar flow over a porous cylinder under endothermic steam methane reforming reaction / V. Papkov, B. Zhang, H. Su, **D. Pashchenko** // International Journal of Heat and Fluid Flow. — 2025. — Vol. 112. — e109725. — DOI: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2024.109725
53. Karpilov, I. Effect of catalyst particle shape on heat and mass transfer in steam methane reforming / I. Karpilov, **D. Pashchenko** // Case Studies in Thermal Engineering. — 2025. — Vol. 72. — e106343. — 2025. — Vol. 72. — e106343. — DOI: 10.1016/j.csite.2025.106343
54. Papkov, V. Flow through randomly packed beds of rough particles: Model prediction and experimental validation / V. Papkov, H.M. Quinn, **D. Pashchenko** // Physics of Fluids. — 2025. — Vol. 37. — e103318. — DOI: 10.1063/5.0293302
55. **Pashchenko, D.** Ammonia-fueled solar combined cycle power system: thermal and combustion efficiency enhancement via solar-driven ammonia decomposition / D. Pashchenko // International Journal of Hydrogen Energy. — 2025. — Vol. 142. — P. 232–243. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.05.184
56. **Pashchenko, D.** Hydrogen-enriched combustion via exhaust-driven ammonia reforming: A pathway to high-efficiency gas turbine operation / D. Pashchenko // Thermal Science and Engineering Progress. — 2025. — Vol. 67. — e104229. — DOI: 10.1016/j.tsep.2025.104229

Список зарегистрированных программ для ЭВМ

57. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023683548 РФ. Определение постоянной скорости трех основных реакций паровой конверсии метана на основе экспериментальных данных: опубл. 08.11.2023 / Карпилов И. Д., Мустафин Р. М., **Пащенко Д. И.**
58. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023663824 РФ. Определение скорости реакции паровой конверсии метанола на основе экспериментальных данных: опубл. 28.06.2023 / Папков В. Д., Шадымов Н. А., Мустафин Р. М., **Пащенко Д. И.**
59. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023662901 РФ. Определение скорости реакции термического разложения аммиака на основе экспериментальных данных: опубл. 16.06.2023 / Шадымов Н. А., Папков В. Д., **Пащенко Д. И.**

Статьи в рецензируемых сборниках научных конференций

60. **Pashchenko, D.** Numerical investigation of high temperature synthesis gas premixed combustion via ANSYS Fluent / D. Pashchenko // MATEC Web of Conferences. — 13th National Congress on Theoretical and Applied Mechanics, Sofia, Bulgaria. 2018. — Vol. 145. — e03012. — DOI: 10.1051/mateconf/201814503012
61. Thermodynamic analysis of thermochemical recuperation of high-temperature flue gas heat / **D. Pashchenko** [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. — 14th International Scientific, Technical Conference «Problems of energy systems, thermal power complexes», Саратов, Россия. 2018. — Vol. 1111. — e012009. — DOI: 10.1088/1742-6596/1111/1/012009

62. **Пащенко, Д. И.** CFD-моделирование горения синтетического топлива в закрученном факеле / Д. И. Пащенко, И. С. Наплеков // Математические методы в технике и технологиях — ММТТ. — 32-ая Международная конференция «Математические методы в технике и технологиях - ММТТ32», Санкт-Петербург, Россия. 2019. — Т. 9. — С. 104—110.
63. **Pashchenko, D.** Comparative Analysis of the Use of LES and RANS Approaches in 3D Numerical Simulation of Methane Combustion / D. Pashchenko, M. Gnutikova // IEEE Conferences. — XXI International Conference Complex Systems: Control, Modeling Problems (CSCMP), Samara, Russia. 2019. — Vol. 1. — P. 561—564. — DOI: 10.1109/CSCMP45713.2019.8976560
64. **Pashchenko, D.** Efficiency of the thermochemical heat recuperation systems: heat-and flow-dynamic features / D. Pashchenko // Energy Proceedings. — 11th International Conference on Applied Energy, Vasteras, Sweden. 2019. — Vol. 14. №1. — e0674. — DOI: 10.46855/energy-proceedings-2188
65. Numerical Investigation of Unsteady Flow Dynamics in a Packed Bed / **D. I. Pashchenko** [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. — International Conference on Automatics, Energy (ICAE 2021), Vladivostok, Russia. 2021. — Vol. 2096.— e012138. — DOI: 10.1088/1742-6596/2096/1/012138
66. **Pashchenko, D.** Heat and mass transfer in the steam methane reforming process / D. Pashchenko // International Heat Transfer Conference Digital Library. — 17th International Heat Transfer Conference (IHTC-17), Cape Town, South Africa. 2023. — Vol. 8. — e1674. — DOI: 10.1615/IHTC17.210-180
67. Karpilov, I. Thermodynamic Analysis of Combined Cycle Power Plant Fired with Ammonia / I. Karpilov, V. Papkov, **D. Pashchenko** // Energy Proceedings. — 16th International Conference on Applied Energy, Niigata, Japan. 2024. — Vol. 52. — e11485. — DOI: 10.46855/energy-proceedings-11485