

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА «ПРОМЫШЛЕННАЯ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА И  
ТЕПЛОТЕХНИКА»

ДОПУЩЕНА К ЗАЩИТЕ  
Заведующий кафедрой  
\_\_\_\_\_ В.А. Седнин  
(подпись)  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022г.

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание степени магистра технических наук

**СИСТЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА  
В УСЛОВИЯХ ПРОФИЦИТА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ  
В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ**

Специальность 1- 43 80 03 "Теплоэнергетика и теплотехника"

Исполнитель:

магистрант группы 50602121

\_\_\_\_\_ Калий В.А.

подпись, дата

Руководитель:

д.т.н., профессор

\_\_\_\_\_ Седнин В.А.

подпись, дата

Минск 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	3
ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ .....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 ОБЗОР СОСТОЯНИЯ И ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДУЕМОЙ ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ .....	7
1.1 Классификация и анализ методов производства водорода .....	7
1.2 Сущность термохимического метода производства водорода .....	11
1.3 Термохимические методы производства водорода .....	12
1.4 Маневренность турбин .....	17
2 СИНТЕЗ И АНАЛИЗ СХЕМЫ НА БАЗЕ ПАРОСИЛОВОГО БЛОКА ТЭЦ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА ПОСРЕДСТВОМ ГИБРИДНОГО ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛА $Cu-Cl$ .....	24
2.1 Конфигурации цикла медь-хлор ( $Cu-Cl$ ).....	24
2.2.1 Трехступенчатый Цикл $Cu-Cl$ .....	24
2.2.2 Четырехступенчатый Цикл $Cu-Cl$ .....	25
2.2.3 Пятиступенчатый цикл $Cu-Cl$ .....	27
2.2 Синтез расчетной технологической схемы исследуемой системы.....	29
2.3 Разработка математической модели исследуемой системы .....	31
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	37
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	38
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	39
ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	40
ПРИЛОЖЕНИЕ Г.....	44
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	47

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Связь работы с крупными научными программами и темами.**

Научные исследования выполнялись на кафедре "Промышленная теплоэнергетика и теплотехника". Работа выполнялась в рамках научно-исследовательской работы кафедры «Промышленная теплоэнергетика и теплотехника» Белорусского национального технического университета ГБ 21-231 «Прикладные проблемы развития теплотехнологий и систем энергоснабжения в рамках парадигмы цифровизации экономики». Тема диссертации соответствует приоритетному направлению научно-технической деятельности в Республике Беларусь на 2021–2025 годы «Энергетика, строительство, экология и рациональное природопользование» по подпунктам «новые виды энергетики; энергетическая эффективность, энергосбережение» (Указ Президента Беларуси № 156 от 07 мая 2020 г.).

**Цель исследования:** развитие методического обеспечения для оценки и сравнение эффективности технологий производства водорода и его использования на ТЭЦ Республики Беларусь в условиях профицита электрической энергии.

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

- выполнен литературный анализ технологий производства водорода на базе паросилового блока ТЭЦ;

- разработано техническое решение по созданию системы производства водорода на базе использования паросилового блока ТЭЦ;

**Объектом исследования** является: схема на базе паросилового блока ТЭЦ и технологии производства водорода посредством гибридного термохимического цикла  $\text{Cu-Cl}$ .

**Предметом исследования** являются: технические решения и методические аспекты создания и применения систем производства водорода.

### **Методы и методики исследования.**

В процессе выполнения работы был осуществлён аналитический обзор существующих систем производства водорода, предложена расчетная схема энерготехнологической установки на базе паросилового блока ТЭЦ и технологии производства водорода посредством гибридного термохимического цикла  $\text{Cu-Cl}$ , разработана математическая модель макроуровня для определения производительности термохимического цикла  $\text{Cu-Cl}$ .

### **Основные результаты выполненных исследований.**

Получены результаты численных исследований по оценке зависимости расхода  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  от расхода топлива.

### **Научная новизна результатов исследования.**

В магистерской диссертации систематизированы и проанализированы наиболее распространённые способы производства водорода. Впервые была

синтезирована схема энерготехнологической установки на базе паросилового блока ТЭЦ и технологии производства водорода посредством гибридного термохимического цикла  $Cu-Cl$ , позволяющая использовать теплофикационный отбор паровой турбины для нужд термохимического цикла  $Cu-Cl$ .

Так же было показано, что в рамках промышленного производства и энергетики удачным решением в части производства водорода могут стать гибридные методы, одним из которых является термохимический метод на базе цикла  $Cu-Cl$ .

#### **Внедрение и практическая значимость результатов исследования.**

Выполненные исследования показали целесообразность применения использования гибридных методов получения водорода в промышленности при использовании высокотемпературных вторичных энергоресурсов. В частности, для создания энерготехнологических установок на базе паросилового блока ТЭЦ.

При потреблении 7,75 МВт электрической мощности турбины и 31,4 МВт теплового потока из отбора турбины, мощность потока произведённого водорода составляет 7,6 МВт.

#### **Апробация и опубликованность результатов исследования.**

Результаты магистерской диссертации были представлены в работе «Эффективность применения химико-термической технологии производства водорода в металлургии и энергетике», выполненной совместно с Мартинчук А.Ю., которая была оценена степенью лауреата в секции «Физико-технические проблемы энергетики в XXVIII республиканском конкурсе научных работ студентов. Результаты исследований были опубликованы в статье «Энерготехнологическая установка на базе нагревательной печи прокатного стана с опцией производства водорода» в журнале «Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ» том 65, №2 (2022).

#### **Структура диссертации.**

Диссертация состоит из титульного листа, оглавления, введения, общей характеристики работы, двух глав, заключения, приложений, списка использованных источников. Логика построения работы определяется в постановке задач исследования и последовательном их решении для достижения поставленной цели исследования.

Полный объем диссертации – 53 страницы. Всего иллюстраций – 13; таблиц – 10. Список использованных источников включает 91 наименование.

## **ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ**

В тексте диссертации были использованы следующие сокращения:

ТО – теплообменный аппарат;

КПД – коэффициент полезного действия;

МЭ – механическая энергия;

ЭЭ – электрическая энергия;

ТЭ – тепловая энергия;

БУ – балансовое уравнение;

Т – турбина;

К – компрессор;

Г – электрический генератор;

ТЦ – термохимический цикл;

п – пар;

в – вода;

в-х – воздух;

т – топливо;

д.г. – дымовые газы.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время 80% первичной энергии в мире производится из ископаемых видов топлива [1]. Среди них 32% приходится на нефть, которая по-прежнему является крупнейшим основным топливом для транспортировки. Согласно докладу Международного энергетического агентства (МЭА) о перспективах развития энергетических технологий за 2020 год, чтобы ограничить повышение глобальной температуры в пределах 2 °С, выбросы CO<sub>2</sub>, связанные с энергетическими и промышленными процессами, должны быть снижены примерно на 60% [2].

Существуют некоторые решения для снижения воздействия на окружающую среду процессов, связанных с энергетикой, таких как улавливание углерода и хранение (CCS) химическое циклическое улавливание углерода, тепловая декарбонизация и так далее [3]. Однако, хотя улавливание углерода может снизить экологические затраты, оно не может быть долгосрочным решением для устойчивого развития в контексте энергетики. Следовательно, альтернативные безуглеродные виды топлива, такие как водород и аммиак, рассматриваются как долгосрочные безуглеродные решения для обеспечения энергетической устойчивости и борьбы с изменением климата [4].

Водород рассматривается как альтернативный энергоноситель будущего из-за более высокой плотности энергии по массе, меньших экологических проблем, его обильного присутствия в различных формах во Вселенной и его конвертируемости в электричество или полезные химические вещества. Это самый легкий элемент во Вселенной, который не имеет вкуса, цвета, запаха и нетоксичен в нормальных условиях и имеет теплотворную способность в 2,4, 2,8 и 4 раза выше, чем у метана, бензина и угля соответственно [5].

Большая часть водорода, доступного на земле, находится в форме H<sub>2</sub>O, и для разрыва водородно-кислородной связи в воде необходимо подвести энергию. Способы производства водорода различаются видом подведенной энергии (электрическая, тепловая, ядерная и др.). Для производства водорода разработан ряд технологий: паровой риформинг природного газа, электролиз воды, газификация угля, а также расщепление воды термохимическими методами, например циклом *Cu-Cl*.

Целью данной работы является рассмотрение и выбор наиболее доступного варианта получения водорода с использованием цикла *Cu-Cl* в данных условиях.

# 1 ОБЗОР СОСТОЯНИЯ И ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДУЕМОЙ ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

## 1.1 Классификация и анализ методов производства водорода

Водород – один из перспективных видов альтернативного топлива, который можно получать из различных энергетических источников. В настоящее время водород используется в нефтепереработке для гидроочистки, для производства аммиака, пластмасс, метанола, в стекольной и электронной промышленности. Также водорода является одним из вариантов ракетного топлива. Популярно использование транспорта на топливных элементах, в которых производится электричество с использованием водорода.

Как показано на рисунке 1.1, водород является ключевой цепочкой между отраслями, потребляющими водород, такими как заводы по производству аммиака и этанола, и некоторыми важными секторами, такими как электросети, газовые сети, транспорт, жилищное хозяйство, сельское хозяйство и хранение энергии [6]. Водород играет интегрирующую роль между этими секторами, одновременно повышая производительность электросетей.

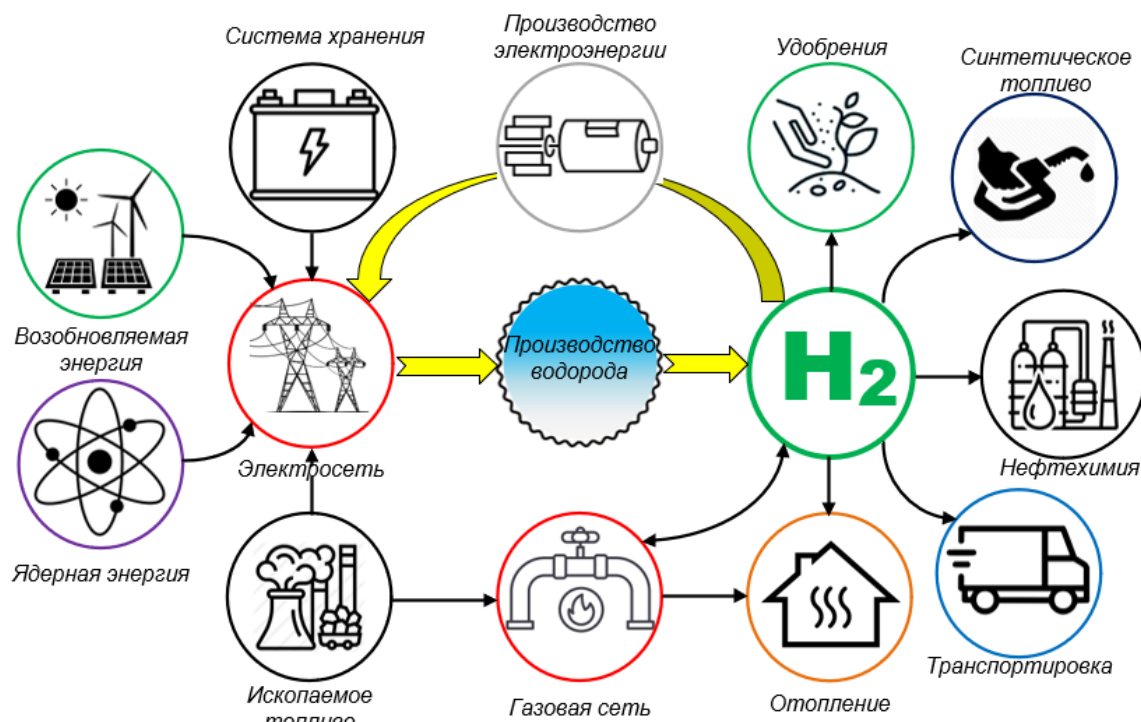


Рисунок 1.1 – Важность водорода в интеграции различных секторов энергетики.[6]

Водород может быть эффективно преобразован в электричество, и наоборот [7]. Он может быть получен из возобновляемых материалов, таких как биомасса и вода, и, что наиболее важно, он является экологически чистым во всех процессах, использующих водород [8].

Водород рассматривается как альтернативный энергоноситель будущего из-за более высокой плотности энергии по массе, меньших экологических проблем при его сжигании и его обильного присутствия в различных формах во Вселенной, а также его конвертируемости в электричество или полезные химические вещества. Это самый легкий элемент во Вселенной, который не имеет вкуса, цвета, запаха и нетоксичен в нормальных условиях и имеет теплотворную способность в 2,4, 2,8 и 4 раза выше, чем у метана, бензина и угля соответственно [5].

Существующие в настоящее время технологии производства водорода разделяются на три категории [52]:

1. термохимические процессы;
2. электролитические процессы;
3. фотолитические процессы.

К термохимическим процессам производства водорода относятся:

- паровой риформинг природного газа;
- частичное окисление метана;
- газификация угля и биомассы;
- получение водорода из цикла  $\text{CuCl}$ .

К электролитическим процессам производства водорода относятся:

- электролиз воды;
- обратимые топливные элементы/электролизеры.

К фотолитическим процессам производства водорода относятся:

- фотоэлектролиз;
- фотобиологические процессы.

На настоящий момент наиболее экономически выгодным считается производство водорода из ископаемого сырья и наиболее доступным и дешёвым процессом является паровая конверсия. Снизить уровень выбросов углерода в производственных отраслях можно за счет водорода, полученного с использованием низкоуглеродных технологий, для этого можно применять технологии улавливания и хранения углекислого газа, а также электролиза воды.

Цветовая градация водорода зависит от способа его выработки и углеродного следа, то есть количества вредных выбросов:

1. «зеленый» — произведён с помощью энергии из возобновляемых источников методом электролиза воды, считается самым чистым;
2. «голубой» — произведенный из природного газа; в этом случае углекислый газ накапливается в специальных хранилищах;
3. «желтый» — произведенный при помощи атомной энергии.

При производстве «серого» водорода вредные выбросы идут в атмосферу. Себестоимость «зеленого» водорода около 10 долларов за килограмм, «голубой» и «желтый» водород в несколько раз дешевле «зеленого» — от 2 долларов за килограмм.

Производство водорода может быть сосредоточено на централизованных крупных предприятиях, что понижает себестоимость



производства, но требует дополнительных расходов на доставку водорода к водородным автозаправочным станциям. Другим вариантом является маломасштабное производство непосредственно на специально оборудованных водородных автозаправочных станциях.

Системы производства водорода могут быть спроектированы и разработаны для производства водорода из водородсодержащих ресурсов. Методы производства водорода классифицируют либо по типу ресурса, из которого получают водород, либо по виду технологического источника энергии [8]. Источники энергии, содержащие водород, подразделяются на возобновляемые и невозобновляемые (рисунок 1.2 а). Хотя производство водорода на основе ископаемых ресурсов необходимо исследовать и совершенствовать, предполагается, что основным подходом будут «зеленые» методы получения чистого водорода из биомассы и воды с использованием возобновляемой электроэнергии или теплоты от ядерной и солнечной энергии.

Источники энергии (рисунок 1.1 б), приводящие в действие процесс производства водорода, могут быть тепловыми, биологическими, механическими, электрическими или фотонными. Для оценки эффективности способов производства водорода и выбора наилучшего возможного варианта необходима оценка жизненного цикла.

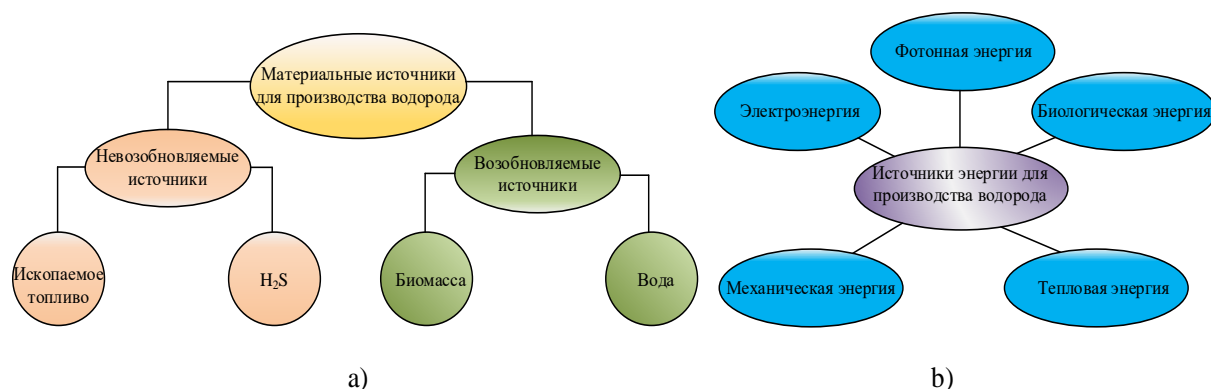


Рисунок 1.2 – Способы получения водорода: а) по типу исходного ресурса; б) технологический процесс на основе источника энергии.

Сегодня паровой риформинг природного газа, газификация угля и электролиз воды являются хорошо отработанными технологиями производства водорода и используются в промышленных масштабах. В 2005 г. 48% мирового спроса на водород удовлетворялось за счет парового риформинга природного газа, около 30% — риформинга отходящих газов нефтехимической промышленности, 18% — газификации угля, 3,9% — электролиза воды и 0,1% за счет других источников [51].

Сравнение технологии парового риформинга метана как краткосрочной технологии производства водорода с газификацией биомассы и электролизом на основе энергии ветра в качестве среднесрочных технологий, а также термохимических циклов и фотонного расщепления воды в качестве долгосрочных технологий на основе отчетов LCA [10-14] представлено на рисунке 1.3 и рисунке 1.4. Как следует из диаграмм, хотя методы термохимического цикла *Cu-Cl* на основе ядерной энергии и

фотоэлектрохимического разделения воды имеют значительно более низкий потенциалом глобального потепления GWP по сравнению с паровым риформингом метана и газификацией биомассы, однако стоимость водорода, получаемого этими методами, пока не конкурентоспособна с методом парового риформинга.

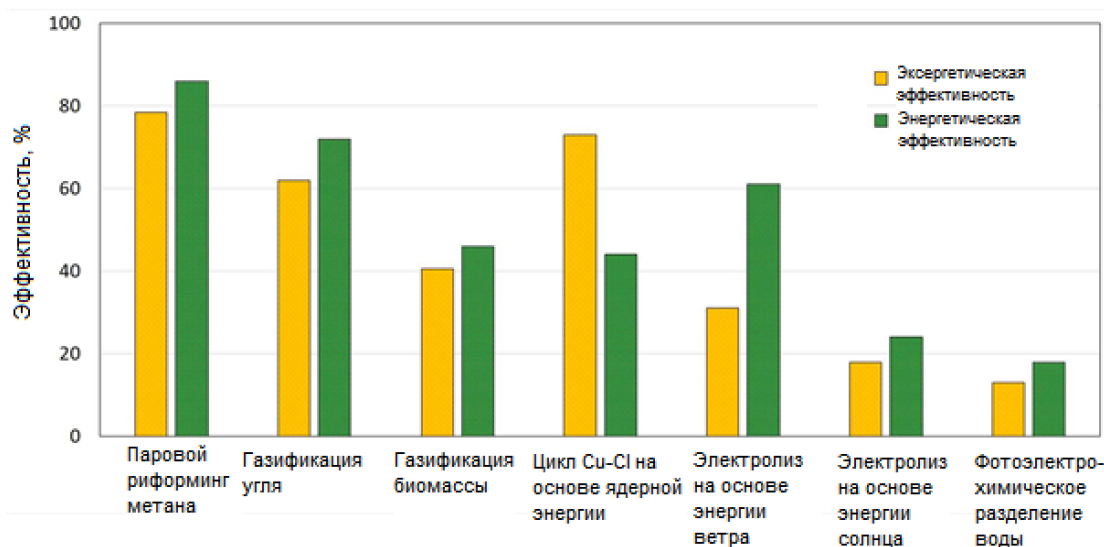


Рисунок 1.3 – Эксергетическая и энергетическая эффективность методов производства водорода

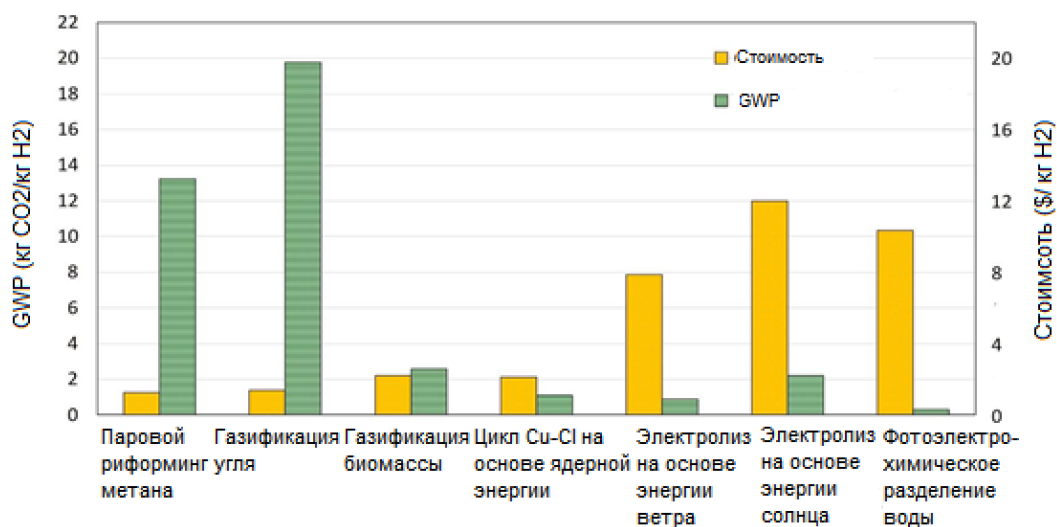


Рисунок 1.4 – Потенциал глобального потепления и удельная стоимость методов производства водорода

Поскольку важно производить водород с минимальным потенциалом глобального потепления GWP и воздействием на окружающую среду, то появляющиеся технологии с низким уровнем выбросов, такие как электролиз на основе энергии ветра, фотонное расщепление воды, наряду с ядерными и солнечными термохимическими циклами разделения воды могут рассматриваться в качестве технологий с почти нулевым уровнем выбросов для производства водорода в долгосрочной перспективе [14].

На самом деле, производство водорода из возобновляемых источников сталкивается со многими проблемами, такими как высокая температура

разложения биомассы и расщепления воды, а также необходимость в дорогостоящих материалах для процессов производства водорода [15]. Поскольку обеспечение достаточного количества тепловой энергии само по себе имеет высокий потенциал глобального потепления GWP, важно интегрировать установки по производству водорода в системы, где энергия вынуждено отводиться в окружающую среду, т. е. расходуется впустую.

## 1.2 Сущность термохимического метода производства водорода

Термохимические циклы расщепления воды основаны на разложении воды посредством повторяющихся стадий химических реакций с использованием промежуточных реакций и веществ, которые в свою очередь перерабатываются в ходе этих процессов, так что общие реакции эквивалентны диссоциации молекулы воды на водород и кислород [16]. Теоретически, тепловая энергия является единственным источником энергии для данного процесса. Термохимический цикл расщепления воды предназначен для производства водорода с использованием тепловой энергии и переработкой веществ для повторного использования. Термохимические циклы расщепления воды мало зависят от катализатора, и единственным потребляемым веществом в цикле является вода, которая в свою очередь является источником водорода, а все остальные вещества могут быть циклически использованы [17].

Преимущества термохимических циклов расщепления воды: для процесса разделения  $O_2$ - $H_2$  не требуется наличие мембран; диапазон рабочих температур 500 -1800 °C (в большинстве случаев); отсутствие необходимости в дополнительном потреблении электроэнергии в чистых термохимических циклах и низкая потребность в электроэнергии в гибридных термохимических циклах.

Термохимические циклы требуют для реализации либо только тепловую энергию как показано на *рисунке 1.5а*, и называются чистыми термохимическими циклами, либо тепловую и другую форму энергии, и тогда называются гибридными термохимическими циклами (*рисунок 1.5б*). В гибридных термохимических циклах вода, высокотемпературная теплота от солнечных установок или ядерных реакторов, а также электричество или фотонная энергия являются входными составляющими, в то время как водород и кислород являются выходными составляющими [18].

Воду можно разложить на  $H_2$  и  $O_2$  всего за одну стадию. Однако ввиду потребности в очень высокой температуре, необходимой для одностадийного цикла, термохимические циклы рациональнее применять как повторяющийся набор реакций, в которых вода расщепляется с использованием тепловой энергии при температурах ниже 2000 °C и обычно в два или более этапов [19]. Наиболее разработанным является термохимический цикл на основе взаимодействия меди и хлора [19].

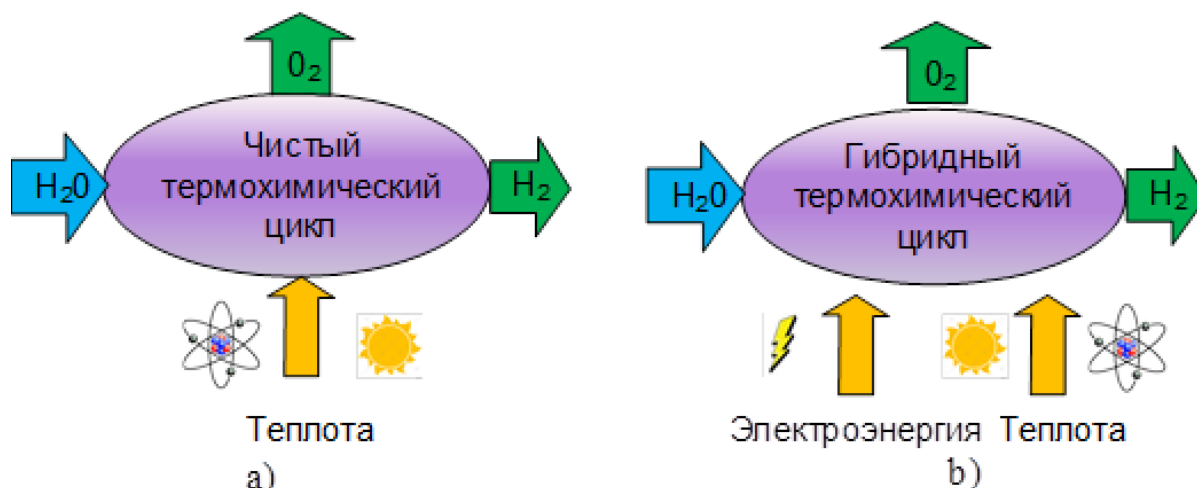


Рисунок 1.5 – Общая схема чистых и гибридных термохимических циклов

### 1.3 Термохимические методы производства водорода

#### Риформинг природного газа

Основной технологией производства водорода в мире в настоящее время является паровой риформинг природного газа (конверсия природного газа (главным образом) при воздействии различных окислителей (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, воздух и их смеси) с образованием продукта с высоким содержанием H<sub>2</sub> и CO) [53-61]. По данной технологии получают около 85% производимого в мире водорода, что обусловлено достаточно высокой эффективностью процесса, приемлемой стоимостью и отлаженной инфраструктурой транспортировки исходного сырья.

Производство водорода при паровом риформинге природного газа (или метана из других источников) происходит в три стадии. Вначале метан подвергается риформингу при повышенных температурах (обычно 500–950 °C) и давлении (около 3 МПа) в присутствии катализатора (обычно Ni) с образованием синтез-газа (смесь CO + 3H<sub>2</sub>):



Реакция риформинга обычно эндотермическая и требует подвода тепла извне, которое часто получается при сжигании части входящего природного газа (вплоть до 25%) или отходящих газов, таких как промывочный газ из системы очистки водорода. Обычно массовое отношение пар/углерод составляет около трех и более, чтобы избежать нараста нагара на катализаторе (при низких отношениях углерод может осаждаться на катализаторе).

Образующийся синтез-газ затем взаимодействует с избытком водяного пара с образованием дополнительного количества водорода по реакции:



Эта реакция протекает при более низких температурах (обычно ниже 600° С), чем реакция риформинга, в несколько стадий, каждая из которых проходит при более низкой температуре, чем предыдущая. Более высокая температура (350–475° С) способствует большей конверсии СО в водород; на этой стадии может быть использован катализатор на основе железа. На последующих стадиях при более низких температурах (200–250° С) может применяться катализатор на основе меди; концентрация СО в синтез-газе при этом снижается до нескольких процентов и ниже.

Полученный при паровом риформинге газ состоит главным образом из Н<sub>2</sub> (70–80%) с небольшими количествами СН<sub>4</sub> (2–6%), СО (7–10%) и СО<sub>2</sub> (6–14%) [53, 54]. На последней стадии проводится очистка полученного водорода, степень которой зависит от области возможного применения водорода. Для этого обычно применяются системы адсорбции с изменяющимся давлением для удаления паров воды, СН<sub>4</sub>, СО<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и СО, или Pd-мембраны. При такой очистке получается водород чистотой 99,999% [53].

Если водород предназначен для применения в ТЭ, то содержание СО должно быть снижено до менее, чем 10 ppm. В этом случае используется система предпочтительного окисления. При этом полученный газ с добавкой воздуха пропускается над слоем катализатора. При определенной температуре реакция:



Недавно предложено повышать эффективность парового риформинга с помощью сорбента (окись кальция), который способствует удалению выделяющихся при конверсии СО<sub>2</sub> и СО и повышению содержания водорода. Образующийся при риформинге метана в присутствии сорбента газ имеет состав: 90% Н<sub>2</sub>, 10% СН<sub>4</sub>, 0,5% СО<sub>2</sub> и <50 ppm СО, так что не требуется последующей обработки и очистки (если только водород не предназначен для использования в ТЭ), которые могут быть дорогими, особенно в риформирах с небольшими объемами производства [53].

Стоимость водорода, полученного паровым риформингом природного газа, является самой низкой, по сравнению с другими методами изготовления и существенно снижается по мере увеличения производительности риформера от 1,3 долл./кг Н<sub>2</sub> для сравнительно малых промышленных установок мощностью 270 тыс.м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>/сутки до 0,66 цента/кг Н<sub>2</sub> для крупных (мощностью 7–25 млн м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>/сутки) [60].

Серьезную проблему составляют и выбросы в атмосферу больших количеств СО<sub>2</sub>, утилизация которого требует значительных капитальных затрат и эксплуатационных расходов, что существенно повышает стоимость водорода.

Кроме того, метод паровой конверсии природного газа плохо адаптируется на установки малой производительности для децентрализованного производства водорода (например, заправочных

станций, автономных энергосистем и т.п.). Еще одним недостатком этого метода является наличие в водороде примесей СО, что предъявляет дополнительные требования к его очистке, особенно при использовании в ТЭ.

Согласно прогнозам специалистов, этот метод получения водорода будет использоваться на начальной стадии перехода к водородной энергетике, что упростит решение проблемы, когда из-за отсутствия инфраструктуры нет спроса на “водородные” автомобили, а при отсутствии последних не создается инфраструктура [61].

### **Частичное окисление природного газа**

Вторым коммерческим методом для производства водорода из углеводородов является частичное окисление. Метан или некоторые другие углеводородные ископаемые (например, нефть) окисляются кислородом с образованием СО и H<sub>2</sub> по реакции:



Реакция экзотермическая и не требует подвода тепла извне, поэтому нет необходимости в использовании теплообменников. Из-за высокой температуры не нужен и катализатор, однако выход H<sub>2</sub> на моль CH<sub>4</sub> (и КПД системы) можно значительно повысить при его использовании.

Реактор частичного окисления более компактен, чем паровой риформер, а его КПД относительно высокий (70–80%) [53]. Хотя сам реактор частичного окисления более дешевый, чем паровой риформер, но рабочий реактор и системы очистки водорода более дорогие. По этой причине при использовании данного метода для постоянного производства водорода требуется разработка дешевых технологий его очистки.

### **Автотермальный риформинг**

Этот метод является сочетанием парового риформинга и частичного окисления природного газа. Температура на выходе из реактора находится в области 950–1100 °С, а давление газов может достигать более 100 МПа [53]. В отличие от парового, автотермальный риформинг не требует подвода тепла, поскольку реакция экзотермическая, что позволяет упростить и удешевить авториформеры. Однако необходимость очистки выходящих газов все же увеличивает стоимость производства водорода и снижает КПД до 65–75% [55].

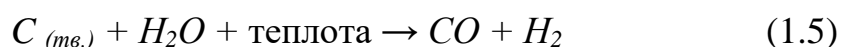
Следует отметить, что с точки зрения экологии получение водорода из природного углеводородного сырья мало чем отличается от его непосредственного сжигания. Если в последнем случае вредные выбросы в атмосферу появляются на стадии использования топлива, то в первом мы имеем те же выбросы, но на стадии изготовления водорода. Поэтому основными составляющими новых технологий производства водорода из природных ископаемых являются процессы улавливания

сопутствующих газов, в первую очередь  $\text{CO}_2$ . В этом плане перспективным представляется получение водорода парогазовой конверсией угля.

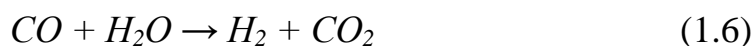
### **Производство водорода парогазовой конверсией угля**

Водород можно получать из угля с помощью различных процессов газификации (например, в неподвижном, жидком слое или газификацией в потоке). На практике предпочтительны высокотемпературные процессы газификации в потоке, поскольку максимально увеличивают превращение угля в газ и, таким образом, позволяют избежать образования значительного количества легковоспламеняемого остатка смолы и фенолов [53].

Газификация угля обычно протекает при температурах  $1200\text{--}1350^\circ\text{C}$  и описывается уравнением реакции [53-56]:



Реакция эндотермическая и требует подвода тепла извне, как и при риформинге природного газа. Образующийся  $\text{CO}$  затем может быть дополнительно конвертирован в водород при взаимодействии с водяным паром по реакции:



Исследованию процессов получения водорода из твердых топлив в настоящее время уделяется значительное внимание во всем мире, поскольку запасы угля огромные и находятся во многих частях мира. Например, в США разрабатывается национальная программа «Водород из угля», в которой указано, что внедрение водородных энерготехнологий в промышленность является прямым путем к сокращению эмиссии парниковых газов в окружающую среду и увеличению энергетической эффективности и экологической чистоты промышленного производства [56].

Установки парогазовой конверсии угля на сегодняшний день являются наиболее экологически чистыми и по сравнению с другими существующими твердотопливными энергоустановками отличаются повышенным КПД (39–44%). Недостатком их является относительно низкое содержание водорода в синтез-газе (обычно не выше 40% (об.)) [60]. Увеличить его (от 50 до 80% (об.)) можно путем применения новейших технологий паровой газификации угля с использованием технологий химических циклов, а повысить КПД выше 50% — с помощью ТЭ [57, 58]. Использование технологий химических циклов может обеспечить не только повышение содержания водорода в полученном газе, высокий КПД твердотопливных парогазовых установок, но и позволит удалять  $\text{CO}_2$  непосредственно в газификаторе или на выходе из него при высоких температурах [60].

Кроме того, совместное производство водорода и энергии на централизованных заводах с использованием технологий химических циклов с поглощением и консервированием углерода имеет потенциальные

возможности производить рентабельный, не содержащий  $\text{CO}_2$  водород [59, 60].

### Производство водорода из цикла *Cu-Cl*

Существует несколько различных циклов *Cu-Cl*, различающихся количеством промежуточных реакций, используемых для разложения воды с образованием водорода и кислорода.

Три основные группы циклов сгруппированы по количеству стадий, и это трех-, четырех- и пятиступенчатые циклы.

Цикл *Cu-Cl* состоит из набора реакций для достижения общего разделения воды на ее составляющие, водород и кислород. Общая чистая реакция составляет  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$ . В цикле *Cu-Cl* используется ряд промежуточных соединений меди и хлоридов. Эти химические реакции образуют замкнутый внутренний цикл, который непрерывно перерабатывает все химические вещества без выделения каких-либо парниковых газов.

Было показано, что цикл *Cu-Cl* [12,19] является потенциально привлекательным вариантом для получения водорода из ядерной энергии. Ожидается, что по сравнению с другими вариантами производства водорода термохимический цикл *Cu-Cl* будет иметь более высокую эффективность, производить водород с меньшими затратами и оказывать меньшее воздействие на окружающую среду за счет сокращения выбросов в атмосферу, твердых отходов и энергетических расходов.

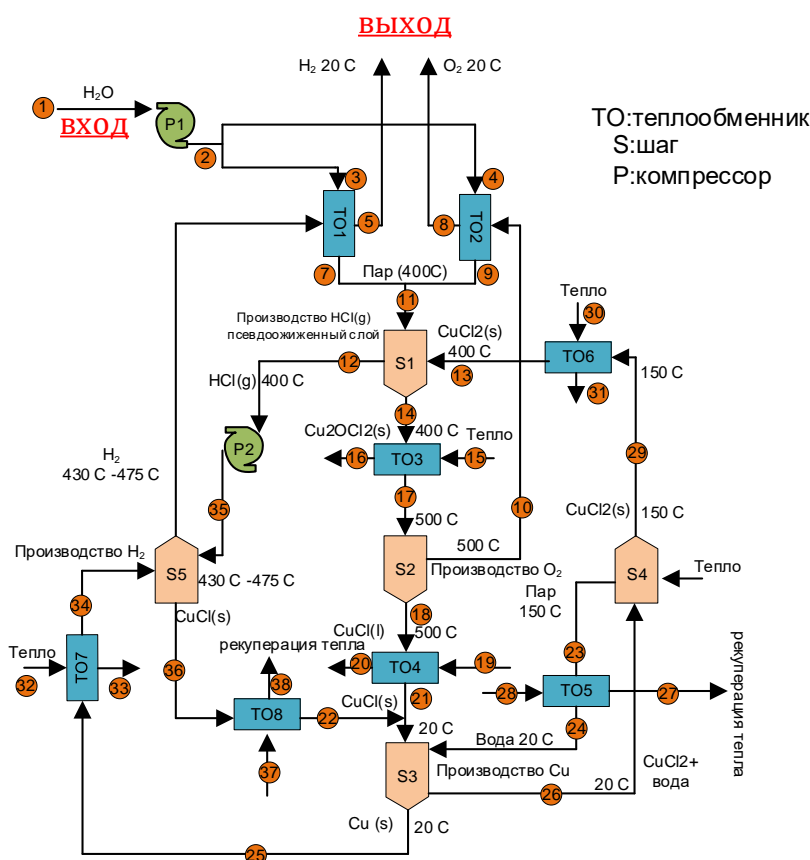


Рисунок 1.6 - Концептуальная схема термохимического пятиступенчатого цикла производства водорода *Cu-Cl*



На рисунке 1.6 видно, что в цикл *Cu-Cl* поступает только вода и тепло, получаемое из ядерных источников, и образуются только  $H_2$  и  $O_2$ , в то время как выбросы парниковых газов отсутствуют. На первом этапе цикла пар при  $400^\circ C$  и твердый хлорид меди ( $CuCl_2$ ) при  $400^\circ C$  из сушилки поступают в псевдоожиженный слой, где происходит эндотермическая химическая реакция, в результате которой образуется соляной газ ( $HCl$ ) и  $Cu_2OCl_2$ . Соляной газ сжимают и  $Cu_2OCl_2$  переводят на другую стадию процесса после повышения его температуры до температуры реакции получения кислорода  $500^\circ C$ . На втором этапе (производство кислорода) происходит эндотермическая химическая реакция, в ходе которой нагревается  $Cu_2OCl_2$  и образуются  $O_2$  и монохлорид меди ( $CuCl$ ). Жидкий монохлорид меди затвердевает путем охлаждения до  $20^\circ C$ , после чего он поступает на третью стадию (производство меди) вместе с твердым монохлоридом меди с пятой стадии. На третьем этапе твердый монохлорид меди и вода эндотермически взаимодействуют при  $20^\circ C$ . Вода действует как катализатор в этой реакции и не вступает в реакцию с другими элементами или соединениями. Третья реакция включает стадию электролиза, что делает ее самой дорогой стадией в зависимости от цены на электроэнергию. В этой реакции образуются твердая медь и водный раствор хлорида меди. Смесь хлорида меди и воды подается в сушилку, и твердая медь поступает на пятую стадию после повышения ее температуры до соответствующей рабочей температуры. На пятой стадии (производство водорода) поступают соляной газ и медь, которые преобразуются в газообразный водород ( $H_2$ ) и твердый монохлорид меди ( $CuCl$ ) в стационарной реакции при  $450^\circ C$ .

В настоящее время исследуются три различных варианта цикла *Cu-Cl*: 3-ступенчатый, 4-ступенчатый и 5-ступенчатый циклы.

#### 1.4 Маневренность турбин

Под маневренностью энергетического оборудования понимают комплекс свойств, определяющих его способность быстро откликаться на требование энергосистемы изменить свою мощность, быстро пускаться и останавливаться без снижения надежности оборудования в недопустимых пределах.

К числу наиболее важных свойств, входящих в этот комплекс, относятся:

1. регулировочный диапазон турбоустановки или энергоблока, число допустимых изменений нагрузки в пределах регулировочного диапазона за срок службы и скорость изменения нагрузки;
2. длительности пуска энергоблока или турбины из различных тепловых состояний и их допустимое число за срок службы;
3. возможность работы при аварийных режимах в энергосистеме.

Реализация этих свойств зависит от целого ряда факторов: топлива, на котором работает станция, параметров пара, назначения и конструкции паропроизводящей установки и турбины и т.д.

Регулировочный диапазон энергоблока или турбоустановки определяется верхним и нижним пределами нагрузки, т.е. интервалом ее изменения, внутри которого мощность может изменяться автоматически и без изменения состава вспомогательного оборудования и числа горелочных устройств котла. Это означает, что при снижении нагрузки не включается БРОУ для направления части пара в обвод турбины в конденсатор, а при повышении нагрузки не отключаются ПВД или сетевые подогреватели (для теплофикационных энергоблоков). Паропроизводительность котла не может быть ниже определенного минимального значения, обусловленного его надежной работой, например устойчивостью горения топлива, условиями движения воды в трубах котла, температурным режимом отдельных элементов. Поэтому регулировочный диапазон для энергоблоков в первую очередь определяется регулировочным диапазоном парового котла, который для котлов, работающих на газе и мазуте, составляет (30 – 100) %, а на пылеугольном топливе — (70 – 100) % (в зависимости от типа шлакоудаления в котле). При изменении нагрузки внутри регулировочного диапазона температура свежего пара и пара промежуточного перегрева должна поддерживаться в строгих пределах, с тем чтобы не вызвать отрицательных последствий.

Регулировочный диапазон теплофикационного энергоблока (или турбоустановки) прежде всего определяется той тепловой нагрузкой, которую он несет. Электрическую мощность турбины нельзя снизить ниже той, которая создается теплофикационным потоком пара, и повысить выше той, которая вырабатывается максимальным конденсационным потоком пара, т.е. увеличением расхода свежего пара вплоть до максимального. *Если тепловая нагрузка велика, то мощность конденсационного потока мала, и маневренные возможности теплофикационной турбины малы.*

При малых тепловых нагрузках турбина может изменять свою мощность в достаточном широком диапазоне, а при конденсационной нагрузке — в том диапазоне, который определяется возможностями турбины, котла, питательной установки.

Дополнительные ограничения регулировочного диапазона создаются такими факторами, как давление в теплофикационных отборах, от которых зависят напряжения в рабочих лопатках предотборных ступеней и осевое усилие, воспринимаемое упорным подшипником, давление в камере регулирующей ступени и т.д.

Конечно, ограничение паропроизводительности котла вовсе не означает, что энергоблок не может работать на меньших нагрузках. В этом случае значительная часть пара, вырабатываемого котлом, должна сбрасываться в обвод турбины в конденсатор, т.е. бесполезно. Длительная работа в таком режиме, как правило, недопустима из экономических соображений.

*При работе турбины внутри регулировочного диапазона должна обеспечиваться без вредных последствий вполне определенная скорость изменения нагрузки. Узаконенные требования по скоростям изменения нагрузки теплофикационных турбин внутри регулировочного диапазона*

отсутствуют. Поэтому приведем их для конденсационных турбин и энергоблоков. Если давление перед турбиной поддерживается постоянным, то средняя скорость изменения нагрузки может составлять 1—1,5 % номинальной мощности в минуту. Например, для газомазутного энергоблока мощностью 800 МВт снижение мощности до 500 МВт может производиться за 25 мин и более. В реальных условиях в отдельные периоды скорость изменения нагрузки может быть и выше, однако тогда диапазон изменения нагрузки должен быть меньше; должна снижаться скорость изменения нагрузки и после «скачка» нагрузки. Например, при изменении нагрузки в пределах 20—25 % номинальной мощности может быть допущена скорость ее изменения до 4 % номинальной мощности в минуту, но тогда последующее изменение мощности (в том же направлении) должно быть ограничено значением 0,7—1 % в минуту. Причина этого требования очевидна: малоцикловая прочность деталей энергоблока определяется разностями температур в детали, а они определяются диапазоном и скоростью изменения температуры в проточной части турбины. В свою очередь, эти значения зависят от диапазона и скорости изменения нагрузки, поэтому, варьируя их, можно управлять температурными напряжениями.

Если мощность турбины регулируется с помощью скользящего давления пара перед ней, то, как мы известно, температура в проточной части изменяется очень мало. Поэтому в таком случае скорости изменения нагрузки внутри регулировочного диапазона могут быть допущены большими, вплоть до 6% номинальной мощности в минуту. При соблюдении этих требований по скоростям изменения нагрузки детали оборудования энергоблока должны быть способны выдержать около 20 тыс. циклов нагружений и разгрузений в пределах полного регулировочного диапазона без появления трещин малоциклового усталости.

Обязательным требованием ко всем строящимся в настоящее время конденсационным энергоблокам является *определенное число пусков, которое должно выдержать оборудование энергоблока за срок службы без повреждений от малоциклового усталости при предусмотренных инструкциями графиках пуска*. Так, например, энергоблоки мощностью 300 МВт и ниже должны выдерживать не менее 100 пусков из холодного, 1000 — из неостывшего и 900 — из горячего состояний. Для энергоблоков мощностью 500 МВт и выше эти значения соответственно равны 100, 600 и 300. Для вновь вводимых энергоблоков, пригодных для работы в полупиковой части графика нагрузки, требования еще более жесткие: они должны выдерживать не менее 1400 пусков из неостывшего и 6000 — из горячего состояний.

В число свойств, определяющих маневренность, входит и *возможность работы при аварийных ситуациях в энергосистеме*, когда требуются очень быстрое изменение нагрузки и последующая работа на ней. Прежде всего энергоблоки должны допускать за срок службы не менее 90 сбросов с любого значения исходной нагрузки до нижнего предела регулировочного диапазона

со скоростью, определяемой быстродействием системы регулирования, с последующей работой любой длительности на новой нагрузке.

Дополнительными требованиями к маневренности являются возможность сброса до нагрузки собственных нужд и длительная работа в таком режиме. Необходимо подчеркнуть, что возможность выполнения всех указанных требований к маневренности закладывается конструкторами и технологами при проектировании и изготовлении оборудования энергоблока, а также при тщательной разработке инструкций по пуску и другим переходным режимам. Реальное их выполнение определяется эксплуатационным персоналом. Еще раз подчеркнем, что *основным последствием нарушений пусковых инструкций является либо повышенный расход топлива (при удлинении по сравнению с инструкцией временных переходных процессов), либо ускоренное накопление повреждений и преждевременный выход оборудования из строя*. При этом особенность накопления повреждений состоит в том, что отказы и аварии из-за них происходят не сразу, а спустя 5, 10, 15 лет эксплуатации. Поэтому тщательное выдерживание графиков переходных процессов является неременным требованием к качеству эксплуатации.

Высокая маневренность энергоблока обеспечивается всем его оборудованием, особенно маневренностью турбоагрегата. Если, например, мощность турбины не может быть быстро повышена из-за удлинения ротора относительно корпуса, то и энергоблок в целом не может увеличить нагрузку. Однако даже при очень высокой маневренности турбоагрегата нельзя обеспечить высокую маневренность энергоблока при недостаточных возможностях другого оборудования, в первую очередь оборудования турбоустановки и котла.

Для высокой маневренности необходима тщательно продуманная пусковая схема. В этом вопросе нет мелочей, непродуманность любого элемента или операции может привести к резкому увеличению длительности пусковых операций.

И, конечно же, работа энергоблока в условиях частых разгрузений-нагрузений, пусков и остановок невозможна без хорошей подготовки оперативного персонала и хорошего понимания всех опасностей, которые порождаются этими режимами.

*Повышение маневренности турбоустановок и их перевод в режимах частых разгрузений - нагрузжений*

Повышение маневренности действующего оборудования, особенно мощных энергоблоков, является сложной задачей, решение которой в полной мере доступно лишь персоналу наладочных организаций, работающих в содружестве с заводом-изготовителем турбины и научно-исследовательскими организациями. Однако понимание существа проблем, связанных с быстрыми пусками и остановками, позволяет персоналу ТЭЦ провести ряд простых мероприятий, которые если и не сократят время основных операций по развороту ротора и нагружению турбины (этого нельзя делать без согласия

завода-изготовителя), то во всяком случае увеличат долговечность работающего оборудования.

Прежде всего необходимо тщательно выполнить изоляцию турбины, регулирующих и стопорных клапанов, перепускных труб, паропроводов и арматуры на них. Это позволит избежать тепловых деформаций корпуса при остывании и большой разницы в скорости остывания перечисленных элементов, облегчит пуск из горячего состояния. *Хорошая изоляция — это простое и очень эффективное средство повышения маневренности и надежности работы турбины.*

Во многих случаях низкая маневренность турбоустановки является следствием не плохой конструкции, а несовершенства пусковой схемы. Типичными примерами этого могут быть недостаточная пропускная способность РОУ и дренажей, не позволяющая быстро прогревать паропроводы, и большое количество запорной арматуры с ручным приводом, требующей много времени для переключений.

Для работы в маневренном режиме турбина должна быть оснащена приборами для измерений параметров, характеризующих надежность работы при нестационарных режимах. Обязательно должны измеряться температура в камере регулирующей ступени, разности температур между верхом и низом корпуса, по ширине фланца, между фланцем и стенкой корпуса, между фланцем и шпильками, в характерных точках корпусов стопорного и регулирующего клапанов и, возможно, некоторые другие параметры. Отсутствие этих измерений приводит к пускам установки вслепую, без должного контроля. Дальнейшие усовершенствования с целью повышения маневренности разрабатываются наладочными организациями совместно с заводами и научно-исследовательскими институтами. При этом определяются факторы, ограничивающие скорость пуска или нагружения на отдельных этапах.

Регенеративный подогрев конденсата и питательной воды отработавшим в турбине паром обеспечивает приращение КПД современных конденсационных паротурбинных установок на 16-18 % и является одним из основных источников повышения эффективности теплоэнергетических установок и экономии топлива на электростанциях. Энергетическая эффективность регенеративного процесса заключается главным образом в уменьшении потерь теплоты в конденсаторе турбины. Пар регенеративных отборов совершает работу в турбине без потерь теплоты в конденсаторе. Холодным источником для этого пара служит конденсат и питательная вода, воспринимающие теплоту отработавшего в турбине пара. При этом повышается температура подвода теплоты в цикле, уменьшается количество теплоты, подводимой к единице массы рабочего тела, и снижаются потери теплоты в холодном источнике, что ведет к повышению термического КПД цикла паротурбинной установки и экономии топлива [37].

Регенеративный подогрев воды на теплофикационных паротурбинных установках также обеспечивает экономию топлива, уменьшая потери теплоты в конденсаторе и повышая выработку электроэнергии на тепловом потреблении. Поэтому все теплофикационные паротурбинные установки

имеют развитые системы регенерации [38]. Вместе с тем имеются и существенные различия во влиянии регенеративного процесса на эффективность конденсационных и теплофикационных паротурбинных установок. Эти различия определяются главным образом технологической схемой теплофикационных турбоустановок, значительная часть которых, как отмечено ранее, может работать практически без потерь теплоты в конденсаторе.

Выполненные исследования работы теплофикационных турбин и анализ полученного материала позволили установить следующее. Так как основное назначение регенеративного процесса заключается в уменьшении потерь теплоты в конденсаторе, то при работе теплофикационных паротурбинных установок без потерь теплоты в конденсаторе или с минимальными потерями эффективность регенерации в значительной мере утрачивается. В этом случае регенеративный процесс уже не выполняет своего основного назначения - значительного повышения термического КПД цикла паротурбинной установки. Следовательно, на режимах работы теплофикационных паротурбинных установок по тепловому графику с закрытыми поворотными диафрагмами, противодавлением или ухудшенным вакуумом регенеративные отборы пара могут быть отключены практически без увеличения потерь теплоты в установке.

В общем случае уравнение материального баланса теплофикационной турбины с регулируемым отбором пара имеет вид:

$$G_{\text{ту}} = G_{\text{т}} + G_{\text{к}} + \sum_1^n G_r, \quad (1.6)$$

где  $G_{\text{ту}}$  – расход пара на турбоустановку,

$G_{\text{т}}$  – расход пара в теплофикационный отбор,

$G_{\text{к}}$  – расход пара в конденсатор,

$\sum_1^n G_r$  – суммарный расход пара в регенеративные отборы.

В первом приближении можно считать, что параметры пара в камере регулируемого отбора турбины и в ЧНД остаются постоянными при отключении регенеративных отборов турбины. Принятое допущение оправдано, во-первых, потому, что на рассматриваемых режимах параметры пара действительно близки к постоянным, и, во-вторых, потому, что такое допущение является обычным для подобных случаев и очень слабо влияет на результаты исследования.

Анализ уравнения (1.6) позволяет отметить следующее. Для данных условий работы турбины первый и второй члены правой части этого уравнения действительно представляют собой постоянные величины. Расход пара в теплофикационный отбор однозначно определяется данным отпуском теплоты и температурой сетевой воды, значения которых в нашем случае постоянны. Вентиляционный расход пара в конденсатор при закрытой поворотной диафрагме ЧНД также является постоянной величиной, так как зависит от разницы давления пара в отборе и конденсаторе, которая

для данных условий постоянна. Что же касается третьего члена правой части уравнения - суммарного расхода пара в регенеративные отборы турбины, - то он будет постоянной величиной только в том случае, если все регенеративные отборы пара будут полностью включены. Если же часть регенеративных отборов отключить, то величина этого члена существенно уменьшится и может быть равна нулю. Так как поворотная диафрагма ЧНД закрыта, то отключение регенеративных отборов не приведет к увеличению расхода пара в конденсатор, как это бывает на конденсационных режимах, а вызовет эквивалентное уменьшение расхода пара на турбину.

Суммарная доля регенеративных отборов пара современных теплофикационных турбин составляет 20-25% от расхода пара на турбину. Следовательно, отключая и включая снова регенеративные отборы пара, мы можем существенно изменять расход пара на турбину, работающую по тепловому графику. Отпуск теплоты и расход пара в конденсатор при этом не изменяются, так как не изменяются факторы, определяющие их величины.

При выполнении анализа уравнения энергетического баланса теплофикационной турбины можно условно считать, что электрическая мощность турбины вырабатывается тремя различными потоками пара: идущим в теплофикационный отбор, идущим в конденсатор и отбираемым для регенеративного подогрева конденсата и питательной воды.

## 2 СИНТЕЗ И АНАЛИЗ СХЕМЫ НА БАЗЕ ПАРОСИЛОВОГО БЛОКА ТЭЦ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА ПОСРЕДСТВОМ ГИБРИДНОГО ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛА *Cu-Cl*

### 2.1 Конфигурации цикла медь-хлор (*Cu-Cl*)

#### Трехступенчатый Цикл *Cu-Cl*

В трехступенчатом цикле *Cu-Cl* есть два различных варианта конфигурации.

##### *Первый вариант*

В этом трехступенчатом варианте цикл медь-хлорид, показанный на рисунке 2.2, состоит из трех основных реакций, показанных в таблице 2.1. Можно обнаружить, что шаг S-i примерно эквивалентен группировке шагов S1, S2 и S4 пятиступенчатого цикла или комбинации шагов S-I и S-II четырехступенчатого цикла.

Таблица 2.1- Реакции в трехступенчатом цикле *Cu-Cl* (первый вариант).

Шаг	Реакция	Диапазон температур (°C)
S-i	$2\text{CuCl}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow 2\text{CuCl}_{(l)} + 2\text{HCl}_{(g)} + 0.5\text{O}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	400~600
S-ii	$4\text{CuCl}_{(s)} \rightarrow 2\text{Cu}_{(s)} + \text{CuCl}_{2(aq)}$	20~80
S-iii	$2\text{Cu}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(g)} \rightarrow 2\text{CuCl}_{(l)} + \text{H}_{2(g)}$	430~475

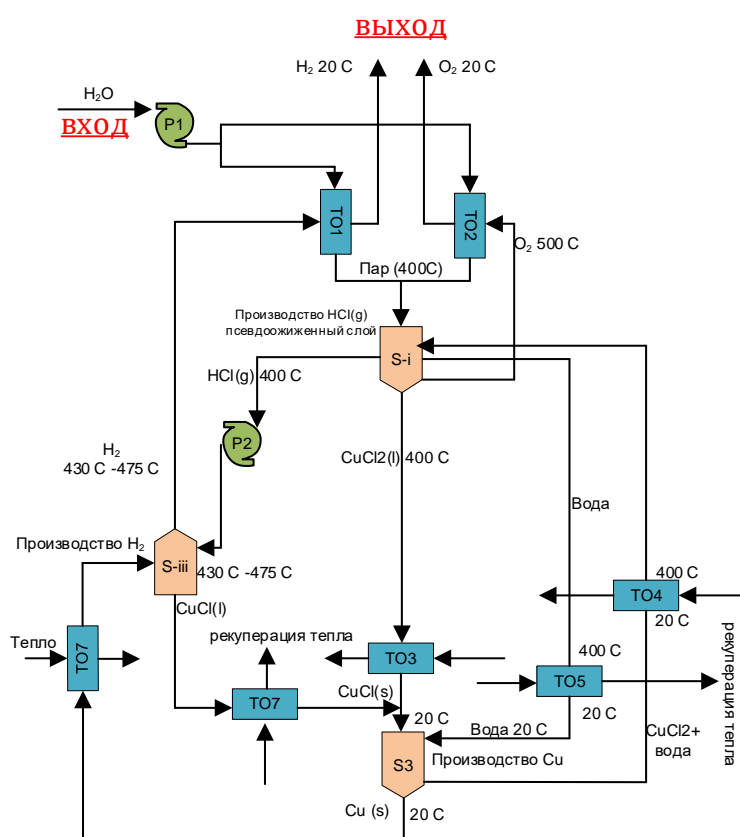


Рисунок 2.2- Концептуальная блок-схема трехступенчатого цикла *Cu-Cl* (первый вариант).



### Второй вариант

Цикл медь-хлорид, показанный на рис. 2.3, состоит из трех основных реакций, показанных в таблице 2.2. Реакция 1 представляет собой электролитический процесс, в котором хлорид меди ( $\text{CuCl}$ ) преобразуется в хлорид меди ( $\text{CuCl}_2$ ) на аноде, а ион водорода преобразуется в  $\text{H}_2$  на катоде.  $\text{CuCl}_2$  из реакции 1 гидролизуется до оксихлорида меди ( $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ ) при  $400^\circ\text{C}$  в соответствии с реакцией 2. Затем  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  разлагается с образованием расплавленного  $\text{CuCl}$  и кислорода при  $550^\circ\text{C}$  и 1 бар в реакции 3. Все реакции были продемонстрированы в экспериментах по проверке концепции в Аргоннской национальной лаборатории (Аргонн) и компании "Атомная энергия Канады Лимитед" (AECL) (Lewis et al., 2009a).

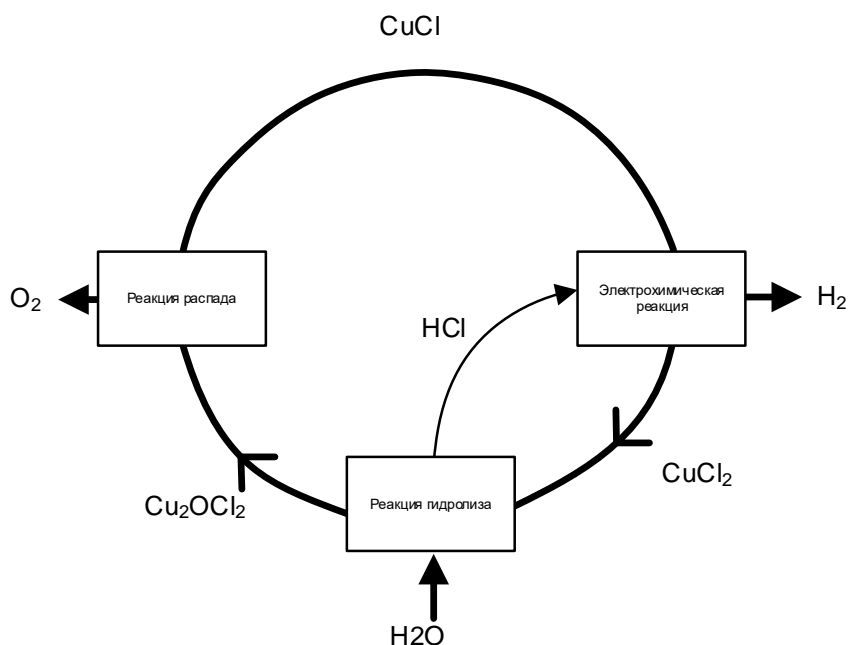


Рисунок 2.3- Схема второго варианта трехступенчатого цикла  $\text{Cu-Cl}$

Таблица 2.2- Реакции в трехступенчатом цикле  $\text{Cu-Cl}$  (второй вариант).

	Реакция	Условия
1. Электролиз	$2\text{CuCl}_{(a)} + 2\text{HCl}_{(a)} \rightarrow 2\text{CuCl}_{2(a)} + \text{H}_{2(g)}$	$100^\circ\text{C}$ , 24 bar
2. Гидролиз	$2\text{CuCl}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s)} + 2\text{HCl}_{(g)}$	$400^\circ\text{C}$ , 1 bar
3. Разложение	$\text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s)} \rightarrow 0,5\text{O}_{2(g)} + \text{CuCl}_{(s)}$	$550^\circ\text{C}$ , 1 bar

### Четырехступенчатый Цикл $\text{Cu-Cl}$

В четырехступенчатом цикле  $\text{Cu-Cl}$  есть два различных варианта конфигурации.

#### Первый вариант

Четырехступенчатый цикл  $\text{Cu-Cl}$  показан на рисунке 2.4, с основными реакциями, описанными в таблице 2.3. Из рисунка 2.4 видно, что шаг I примерно эквивалентен комбинации шагов 1 и 4 в пятиступенчатом цикле. Как подробно описано в разделе 2.4, в случае 5-ступенчатого цикла водный хлорид меди сначала высушивается до твердого продукта частиц хлорида меди; затем подается в реактор гидролиза для получения оксихлорида меди. 4-ступенчатый цикл объединяет эти

процессы вместе, подавая водный раствор хлорида меди в камеру гидролиза, например, распыляя раствор совместно протекающим паром для получения того же продукта оксихлорида меди (см. таблицу 2.3). 4-ступенчатый процесс имеет преимущество в снижении сложности за счет исключения обработки твердых частиц и, следовательно, меньшего количества оборудования. Однако 5-ступенчатый процесс может быть выгодным с точки зрения энергоэффективности и эксергетической эффективности, поскольку для удаления воды в процессе сушки может использоваться тепло более низкого качества, а не высокотемпературное тепло в реакторе гидролиза для ненужного скрытого тепла испарения воды.

Таблица 2.3 - Реакции в четырехступенчатом цикле *Cu-Cl* (первый вариант).

Шаг	Реакция	Температурный график (°C)
S-I	$2CuCl_{2(aq)} + 2H_2O_{(g)} \rightarrow Cu_2OCl_{2(s)} + 2HCl_{(g)} + 2H_2O_{(g)}$	375~400
S-II	$Cu_2OCl_{2(s)} \rightarrow 0,5O_{2(g)} + CuCl_{(l)}$	500~530
S-III	$4CuCl_{(aq)} \rightarrow 2Cu_{(s)} + 2CuCl_{2(aq)}$	30~80
S-IV	$2Cu_{(s)} + 2HCl_{(g)} \rightarrow CuCl_{(l)} + H_{2(g)}$	430~475

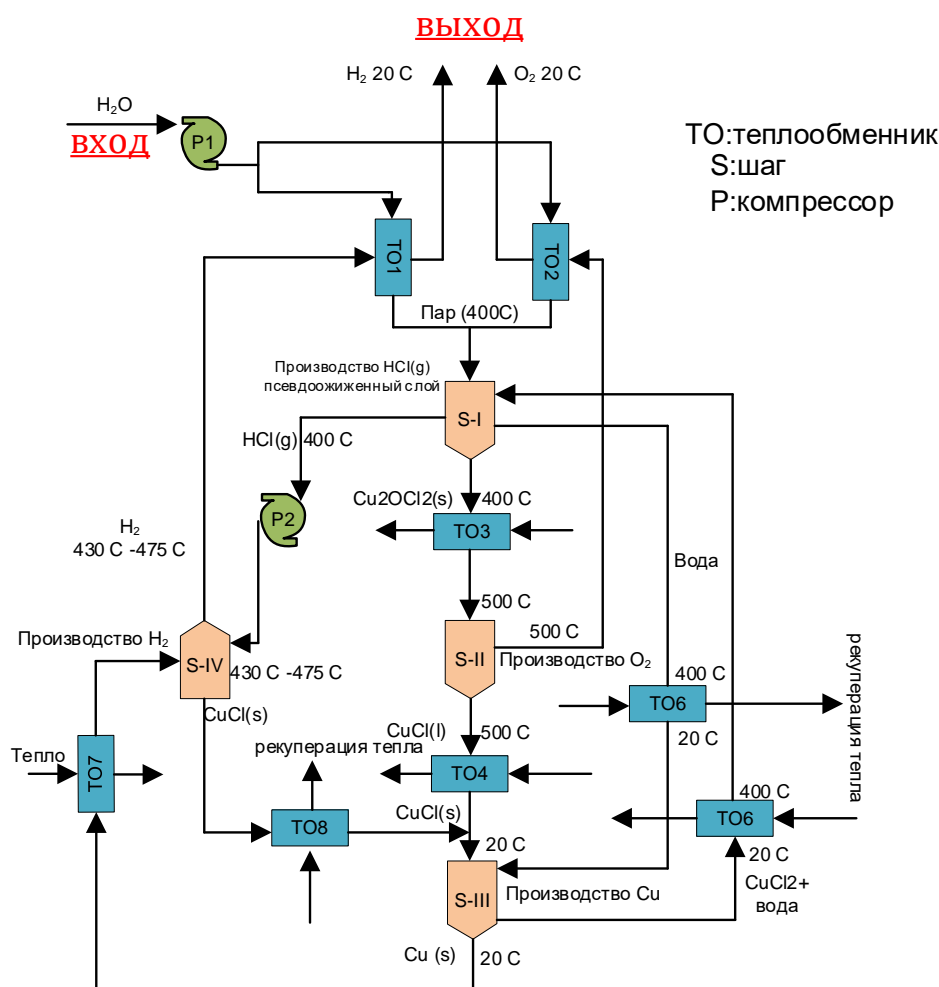


Рисунок 2.4: Концептуальная технологическая схема первого варианта четырехступенчатого цикла *Cu-CL*.

### Второй вариант

Этот вариант представляет цикл *Cu-CL*, который демонстрируется в Исследовательской лаборатории чистой энергии (*CERL*) в *UOIT*. Настройка основана на четырехступенчатом цикле *Cu-CL*, который приведен в таблице 2.4 и на рисунке 2.5.

Таблица 2.4: Реакции в четырехступенчатом цикле *Cu-CL* (второй вариант).

Шаг	Реакция	Температура (°C)
1. Производство водорода	$2\text{CuCl}_{2(aq)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow 2\text{CuCl}_{2(aq)} + \text{H}_{2(g)}$	<100 (электролиз)
2. Сушка	$2\text{CuCl}_{2(aq)} \rightarrow 2\text{CuCl}_{2(s)}$	<100
3. Гидролиз	$2\text{CuCl}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s)} + 2\text{HCl}_{(g)}$	400
4. Производство кислорода	$\text{Cu}_2\text{OCl}_{2(s)} \rightarrow 2\text{CuCl}_{(l)} + 0.5\text{O}_{2(g)}$	500

### Пятиступенчатый цикл *Cu-Cl*

Концептуальная схема пятиступенчатого цикла *Cu-CL* показана на рисунке 2.6. Этот цикл включает три термохимические реакции и одну электрохимическую реакцию, как показано в таблице 2.5.

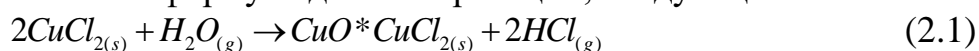
1. Производство  $\text{HCl}(g)$  с использованием псевдоожиженного слоя
2. производство кислорода,
3. производство меди ( $\text{Cu}$ ),
4. сушка и производство водорода.

На каждой стадии происходит химическая реакция, за исключением сушки (см. таблицу 2.5).

Таблица 2.5: Пять этапов цикла *Cu-CL* с соответствующими реакциями.

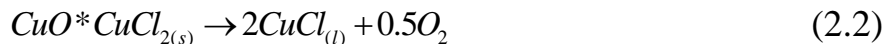
Шаг	Реакция	Диапазон температур
S1	$2\text{CuCl}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CuO} * \text{CuCl}_{2(s)} + 2\text{HCl}_{(g)}$	400°C
S2	$\text{CuO} * \text{CuCl}_{2(s)} \rightarrow 2\text{CuCl}_{(l)} + 0.5\text{O}_2$	500°C
S3	$4\text{CuCl}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuCl}_{2(aq)} + 2\text{Cu}_{(s)}$	25-80°C
S4	$\text{CuCl}_{2(aq)} \rightarrow \text{CuCl}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	>100°C
S5	$2\text{Cu}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(g)} \rightarrow 2\text{CuCl}_{(l)} + \text{H}_{2(g)}$	430-475°C

Как показано на рисунке 2.6, в цикл поступает только вода и тепло, получаемое из ядерного топлива, и образуются только  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  (без выбросов парниковых газов). Жидкая вода при температуре окружающей среды поступает в цикл и проходит через несколько теплообменников, где она превращается в пар с температурой 400 °C. Тепло для этого процесса получается в результате охлаждения газов водорода и кислорода перед их выходом из цикла. Пар при 400°C и твердый хлорид меди ( $\text{CuCl}_2$ ) при 400°C из сушилки поступают в псевдоожиженный слой (S1), где происходит химическая реакция. Химическая формула для этой реакции, следующая:

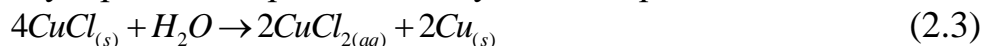


Эта реакция является эндотермической и дает газообразную соляную кислоту (HCl) и  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ . Газообразную соляную кислоту сжимают и  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  переводят на другую стадию процесса после повышения его температуры до температуры реакции получения кислорода  $500^\circ\text{C}$ .

На втором этапе (производство кислорода) (S2) происходит эндотермическая химическая реакция:



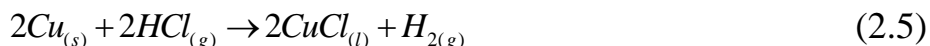
в котором нагревают  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  и получают  $\text{O}_2$  и монохлорид меди ( $\text{CuCl}$ ). Жидкий монохлорид меди затвердевает путем охлаждения до  $20^\circ\text{C}$ , после чего он поступает на третью стадию (производство меди) (S3) вместе с твердым монохлоридом меди с пятой стадии. На третьей стадии процесса монохлорид твердой меди и вода вступают в эндотермическую реакцию при  $20^\circ\text{C}$  следующим образом:



Однако в этой реакции вода действует как катализатор и не вступает в реакцию с другими элементами или соединениями. Еще одна спецификация для этой третьей реакции, которая отличает этот этап от других и делает его самым дорогим, исходя из цены на электроэнергию, заключается в том, что происходит электролиз. В этой реакции образуются твердая медь и водный раствор хлорида меди. Смесь хлорида меди и воды переносится в сушилку (S4), и твердая медь поступает на пятую ступень после того, как ее температура повышается до рабочей температуры этой ступени. Физическая реакция в сушилке происходит следующим образом:



На пятой стадии (производство водорода) (S5) поступают соляной газ и медь, которые преобразуются в газообразный водород ( $\text{H}_2$ ) и твердый монохлорид меди ( $\text{CuCl}$ ). Реакция протекает при  $450^\circ\text{C}$  в установившемся состоянии следующим образом:



Альтернативная схема пятиступенчатого цикла *Cu-CL* приведена на рисунке 2.7. Эта схема была разработана для эффективной рекуперации тепла в рамках цикла. Как объяснялось выше, в цикле есть пять основных стадий; на каждой стадии происходит химическая реакция при различных и высоких температурах. Эти химические реакции образуют замкнутый внутренний цикл, который непрерывно перерабатывает все химические вещества.

Продукт одной стадии является реагентом для другой. Однако, поскольку каждый этап имеет разную температуру, продукт этапа необходимо охладить или нагреть до температуры следующего этапа, прежде чем вводить его. Таким образом, в рамках цикла существует множество возможностей рекуперации тепла.

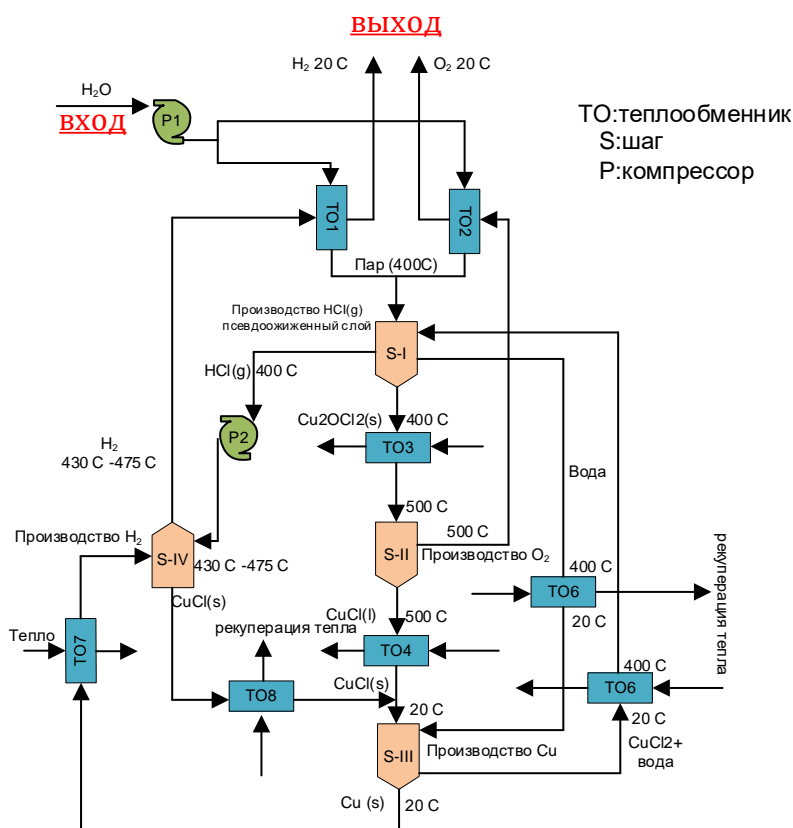


Рисунок 2.6: Концептуальная технологическая схема пятиступенчатого цикла *Cu-CL*

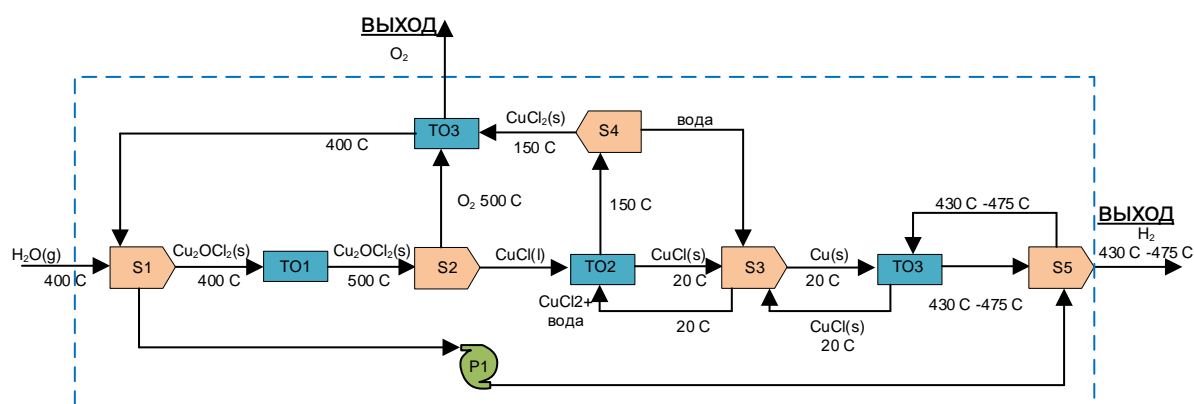


Рисунок 2.7 - Вариант пятиступенчатого цикла *Cu-CL* для эффективной рекуперации тепла в рамках цикла.

## 2.2 Синтез расчетной технологической схемы исследуемой системы

В самом общем случае задача синтеза технологической схемы технической системы заключается в определении ее состава (совокупности элементов), структуры (системы связей между элементами) и совокупности режимных и конструктивных параметров при заданных характеристиках сырьевых потоков и готовой продукции, функции цели и ограничений на параметры.

На основании информации, полученной в результате предварительного обследования объекта моделирования, формируется его расчетная технологическая

схема. Для реализации каждой стадии технологического процесса подбирается один или несколько технических элементов.

После определения состава технологических элементов устанавливаем и уточняем связи между ними по потокам вещества и энергии. Определяются также связи с внешними системами, в том числе с окружающей средой. Каждому конкретному материальному или энергетическому потоку соответствует связь, поэтому возможны варианты, когда два элемента имеют несколько общих связей, направления которых могут быть противоположными.

Таким образом, при составлении технологических схем используются два типа элементов: технологические и транспортные. К первым относятся элементы, в которых происходят преобразования массы и энергии, ко вторым – элементы, служащие для транспорта материальных и энергетических потоков, т. е. для соединения технологических элементов между собой.

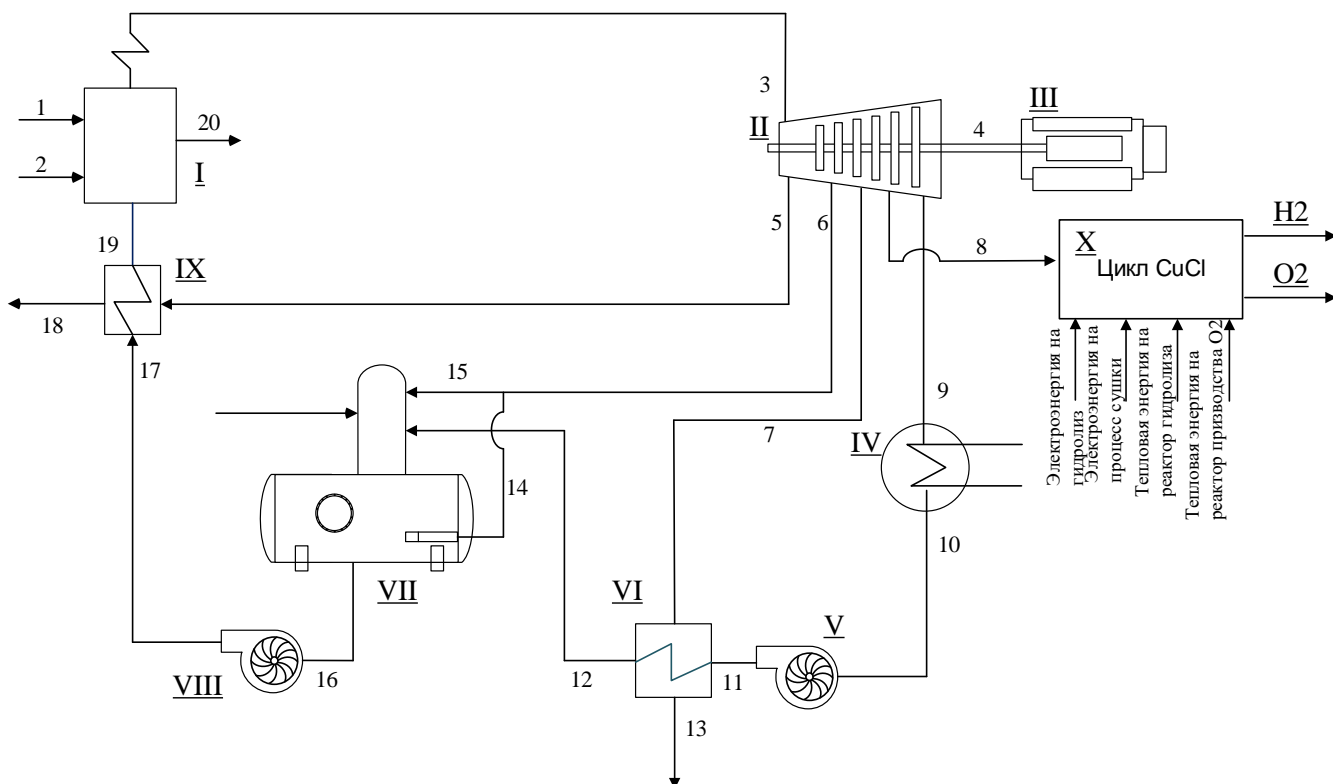
Теплоносители и рабочие тела, посредством которых осуществляются различные технологические процессы в элементах оборудования и связи между ними, будем называть энергоносителями. Условно принимаем, что связи по механической и электрической энергии также осуществляются соответствующими энергоносителями. Каждая стационарная связь характеризуется строго заданным направлением, соответствующим действительному направлению движения потока энергоносителя между элементами оборудования. Связи, осуществляемые каким-либо теплоносителем (если известен их состав), однозначно определяются одним расходным и двумя термодинамическими параметрами его состояния, и поэтому их считают трехпараметрическими. Механические и электрические связи количественно характеризуются мощностью, поэтому их называют однопараметрическими.

После построения структуры системы и определения состава в нее входящих элементов оценивается сложность расчетной схемы и определяется уровень глубины исследования.

В курсовом проекте в качестве основы теплотехнической системы была выбрана схема с паровой теплофикационной турбиной ТЭЦ. с отборами пара к потребителю и для нужд схемы, помимо этого схемой предусматривается производство водорода.

Расчетная технологическая схема энерготехнологической установки на базе методической печи прокатного стана с интеграцией в нее технологии по производству водорода представлена в графической части и на рисунке 2.1. Расчетная технологическая схема включает 9 элементов и 20 связей.

Главная технологическая особенность выбранной для исследования теплотехнической системы – технология производства водорода посредством гибридного термохимического цикла  $Cu-Cl$ . В данной работе рассматривается трехступенчатый термохимический цикл  $Cu-Cl$ .



I – котёл, II – турбина, III – генератор, IV – конденсатор, V – конденсатный насос, VI – теплообменник пар/конденсат, VII – деаэратор, VIII – насос питательной воды котла, IX – теплообменник подогрева воды перед котлом; 1 – топливо, подаваемое в котёл; 2 – воздух; 3 – пар на турбину; 4 – механическая энергия на валу; 5 – отбор пара в теплообменник; 6 – пар в деаэратор; 7 – пар на подогрев воды перед деаэратором; 8 – отбор пара на цикл CuCl; 9 – пар в конденсатор; 10 – конденсат; 11 – конденсат после конденсатного насоса; 12 – вода на деаэрацию; 13 – конденсат после теплообменника; 14 – пар на барботаж; 15 – пар в голову деаэратора; 16 – деаэрированная вода; 17 – деаэрированная вода после насоса; 18 – конденсат от паро-водяного теплообменника подогрева питательной воды котла; 19 – питательная вода в котёл; 20 – дымовые газы;

Рисунок 2.8 – Расчетная схема теплотехнической системы

В ходе проведения работы были установлены и уточнены связи между элементами схемы по потокам вещества и энергии. Определены связи с внешними системами, в том числе с окружающей средой.

Для упрощения математической модели потери вещества и энергии отнесены к соответствующим элементам и количественно учтены в уравнениях баланса через коэффициенты потерь энергии и вещества в окружающую среду. Для упрощения расчетной схемы были исключены насосы.

За ненадобностью и с целью упрощения схемы некоторые потоки не были учтены в расчёте математической модели.

### 2.3 Разработка математической модели исследуемой системы

Математическая модель объекта может быть представлена в виде совокупности математического описания структуры системы, системы балансовых уравнений элементов системы, системы ограничений на параметры и функции цели.

Графически структура и связи элементов в модели представлены с помощью графа на рисунке 2.9.

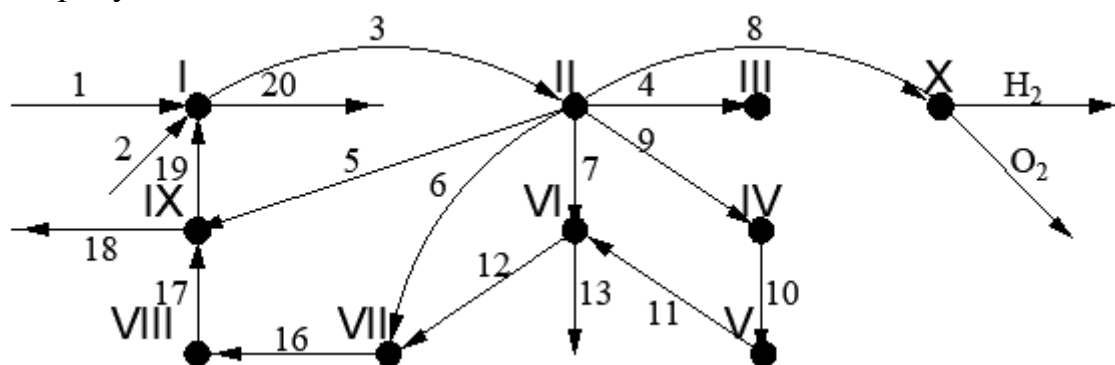


Рисунок 2.9 – Ориентированный граф технической системы

Кодировка графа произведена в структурной матрице (таблица А.1, Приложение А) и матрице видов связей (таблица Б.1, Приложение Б).

Проанализировав структурную матрицу, был сделан вывод, что в расчетной схеме 7 внешних и 15 внутренних связей. Внутренние связи участвуют в построении матрицы контуров.

Проанализировав матрицу видов связи, был сделан вывод, что в расчетной схеме имеется 8 видов энергоносителей.

Для каждого элемента системы записаны следующие уравнения:

- баланса энергии для  $k$ -го элемента:

$$\sum_{j=1}^{N_k} (\gamma \cdot G \cdot h)_j + \sum_{n=1}^{P_k} (\gamma \cdot N)_n = 0; \quad (2.6)$$

- материального баланса для  $i$ -го энергоносителя в  $k$ -м элементе:

$$\sum_{j=1}^{N_{ki}} G_j = 0; \quad (2.7)$$

- изменения давления  $i$ -го энергоносителя в  $k$ -м элементе:

$$(p' \pm \Delta p - p'')_{ki} = 0; \quad (2.8)$$

- изменения энтальпии  $i$ -го энергоносителя в  $k$ -м элементе:

$$(h' \pm \Delta h - h'')_{ki} = 0; \quad (2.9)$$

где  $G$  – расход энергоносителя;

$N$  – мощность электрической или механической связи;

$p$  и  $h$  – соответственно давление и энтальпия энергоносителя исходящей (") или входящей (') связи элемента;

$\Delta p$  и  $\Delta h$  – соответственно изменения давления и энтальпии соответствующих теплоносителей в элементах;

$\gamma$  – коэффициент, учитывающий потери связывающего потока в окружающую среду.

В качестве зависимых переменных приняты расходы, энтальпии, мощности механической, электрической и тепловой энергий.



В качестве расчётной выбрана турбина ПТ-50. Для синтезированной принципиальной схемы энерготехнологической установки была разработана математическая модель макроуровня, которая представлена следующим образом:

$$\begin{aligned}
 D_{\Pi} &= \frac{N_T}{(h_3 - h_8)\eta_{\text{эм}}} & N_{\text{гидролиз}}^{\text{тепл}} &= g \cdot 1000 \cdot G_{H_2} \\
 B &= \frac{D_{\Pi} \cdot (h_3 - h_{19})}{Q_H^p} & N_{\text{кислород}}^{\text{тепл}} &= r \cdot 1000 \cdot G_{O_2} \\
 G_B &= B \cdot \alpha \cdot G_{\text{BO}} \\
 h_5^{\text{д}} &= h_3 - (\eta_{oi}^T \cdot (h_3 - h_5^T)) \\
 D_{\Pi}^1 &= D_{\Pi} \cdot \alpha_{\text{от1}} \\
 h_6^{\text{д}} &= h_3 - (\eta_{oi}^T \cdot (h_3 - h_6^T)) \\
 D_{\Pi}^2 &= D_{\Pi} \cdot \alpha_{\text{от2}} \\
 X_7 &= \frac{s_3 - s'_7}{s''_7 - s'_7} \\
 h_7^T &= h'_7 \cdot (1 - X_7) + h''_7 \cdot X_7 \\
 h_7^{\text{д}} &= h_3 - (\eta_{oi}^T \cdot (h_3 - h_7^T)) \\
 D_{\Pi}^3 &= D_{\Pi} \cdot \alpha_{\text{от3}} \\
 h_8^{\text{д}} &= h_3 - (\eta_{oi}^T \cdot (h_3 - h_8^T)) \\
 D_{\Pi}^4 &= D_{\Pi} \cdot \alpha_{\text{от4}} \\
 X_9 &= \frac{s_3 - s'_9}{s''_9 - s'_9} \\
 h_9^T &= h'_9 \cdot (1 - X_9) + h''_9 \cdot X_9 \\
 h_9^{\text{д}} &= h_3 - (\eta_{oi}^T \cdot (h_3 - h_9^T)) \\
 D_{\Pi}^5 &= D_{\Pi} \cdot \alpha_{\text{от5}} \\
 h_{10} &= t_{10} \cdot c_p \\
 h_{12} &= t_{12} \cdot c_p \\
 N_{\text{ТО1}} &= G_9 \cdot (h_{12} - h_{10}) \\
 h_{13} &= t_{13} \cdot c_p \\
 G_{19} &= D_{\Pi} \cdot (1 + q) \\
 h_{17} &= t_{17} \cdot c_p \\
 h_{18} &= t_{18} \cdot c_p \\
 h_{19} &= t_{19} \cdot c_p \\
 N_{\text{ТО2}} &= G_{19} \cdot (h_{19} - h_{17}) \\
 N_{\text{тр}} &= \left[ D_{\text{от}}^1 \cdot (h_3 - h_{5\text{д}}) + D_{\text{от}}^2 \cdot (h_3 - h_{6\text{д}}) + D_{\text{от}}^3 \cdot (h_3 - h_{7\text{д}}) + \right. \\
 &\quad \left. + D_{\text{от}}^4 \cdot (h_3 - h_{8\text{д}}) + D_{\text{от}}^5 \cdot (h_3 - h_{9\text{д}}) \right] \eta_{\text{эм}} \\
 G_{H_2} &= D_{\text{от}}^4 \cdot m \\
 G_{O_2} &= D_{\text{от}}^4 \cdot n \\
 N_{\text{гидролиз}} &= 55/2 \cdot 1000 \cdot G_{H_2} \\
 N_{\text{сушка}} &= 33/2 \cdot 1000 \cdot G_{H_2}
 \end{aligned}$$

где  $D_{\text{п}}, D_{\text{от}}^1, D_{\text{от}}^2, D_{\text{от}}^3, D_{\text{от}}^4, D_{\text{от}}^5$  — расходы пара соответственно: на турбину, в первый, второй, третий отборы, в термохимический цикл *Cu-Cl* и на конденсатор, кг/с;

$G_{\text{в}}, G_{19}, G_{\text{H}_2}, G_{\text{O}_2}$  — расходы соответственно: воздуха на входе в систему, подпиточной воды котла, водорода, кислорода, кг /с;

$h_3, h_{10}, h_{12}, h_{13}, h_{17}, h_{18}, h_{19}$  — энтальпии соответственно: пара на входе в турбину, конденсата после конденсатора, подпиточной воды деаэратора, конденсата после теплообменника догрева воды перед деаэратором, воды, идущей из деаэратора, конденсата после теплообменника подогрева воды перед котлом, питательной воды котла, кДж/кг;

$h_5^{\text{T}}, h_6^{\text{T}}, h_7^{\text{T}}, h_8^{\text{T}}, h_9^{\text{T}}$  — теоретическое значение энтальпий пара соответственно: на турбину, в первый, второй, третий отборы, в термохимический цикл *Cu-Cl* и на конденсатор, кДж/кг;

$h_5^{\text{Д}}, h_6^{\text{Д}}, h_7^{\text{Д}}, h_8^{\text{Д}}, h_9^{\text{Д}}$  — действительное значение энтальпий пара соответственно: на турбину, в первый, второй, третий отборы, в термохимический цикл *Cu-Cl* и на конденсатор, кДж/кг;

$h'_7, h'_9$  — энтальпии насыщенной жидкости в третьем и пятом отборе соответственно, кДж/кг;

$h''_7, h''_9$  — энтальпии насыщенного пара в третьем и пятом отборе соответственно, кДж/кг;

$X_7, X_9$  — степени сухости пара в третьем и пятом отборе, соответственно;

$t_{10}, t_{12}, t_{13}, t_{17}, t_{18}, t_{19}$  — температуры соответственно: конденсата после конденсатора, подпиточной воды деаэратора, конденсата после теплообменника догрева воды перед деаэратором, воды, идущей из деаэратора, конденсата после теплообменника подогрева воды перед котлом, питательной воды котла, С;

$\alpha_{\text{от1}}, \alpha_{\text{от2}}, \alpha_{\text{от3}}, \alpha_{\text{от4}}, \alpha_{\text{от5}}$  — коэффициенты отбора пара;

$s_3$  — энтропия пара на входе в турбину кДж/кг С;

$s'_7, s'_9$  — энтропии насыщенной жидкости в третьем и пятом отборе соответственно, кДж/кг С;

$s''_7, s''_9$  — энтропии насыщенного пара в третьем и пятом отборе соответственно, кДж/кг С;

$B$  — расход топлива в систему, кг/с;

$G_{\text{во}}$  — теоретический расход воздуха на 1 кг топлива кг /кг;

$\alpha$  — коэффициент избытка воздуха;

$\eta_{\text{от}}, \eta_{\text{эм}}$  — КПД соответственно: внутренний КПД турбины, электромеханический;

$N_{\text{т}}, N_{\text{ТО1}}, N_{\text{ТО2}}, N_{\text{тр}}, N_{\text{гидролиз}}^{\text{тепл}}, N_{\text{кислород}}^{\text{тепл}}$  — мощности соответственно: турбины, теплообменника догрева воды перед деаэратором, теплообменника нагрева питательной воды котла, расчётная турбины, мощность, требуемая для функционирования реактора гидролиза, мощность, требуемая для функционирования реактора кислорода, кВт;

$q$  — процент продувки котла;

Алгоритм реализации представленной математической модели в виде методики расчета принципиальной схемы энерготехнологической установки на базе паросилового блока ТЭЦ и технологии производства водорода посредством гибридного термохимического цикла  $\text{Cu-Cl}$  представлен в приложении В. Основные характеристики исследуемой принципиальной схемы и данные расчёта представлены таблице 2.6, более подробная информация по параметрам в ключевых точках схемы приведена в Приложении Г.

Таблица 2.6 – Основные данные расчёта

Наименование	Обозначение	Значение
1	2	4
Расчетная мощность турбины энергоблока	МВт	50
Расход топлива в систему	кг/с	3,2
Тепловая мощность потока топлива	МВт	135
Мощность отпуска теплоты теплопотребителям	МВт	39
Доля пара из отбора, идущего на производство водорода	$\alpha_4$	0,4
Снижение электрической мощности блока	МВт	22,5
Мощность потребления электроэнергии на производство водорода	МВт	7,75
Производительность по водороду	т/сутки	5,4
Тепловая мощность потока производимого водорода	МВт	7,6
Производительность по кислороду	т/сутки	37,1

Таким образом, использование отбора пара от турбины мощностью 50 МВт позволяет получить в сутки 5,4 т водорода и 37,1 т кислорода.

При потреблении 7,75 МВт электрической мощности турбины и 31,4 МВт теплового потока из отбора турбины, мощность потока произведённого водорода составляет 7,6 МВт.

В ходе численного анализа эффективности энерготехнологической установки на базе паросилового блока ТЭЦ и технологии производства водорода посредством гибридного термохимического цикла  $\text{Cu-Cl}$  была получена зависимость производительности цикла по водороду  $G_{\text{H}_2}$  и кислороду  $G_{\text{O}_2}$  от расхода топлива, подаваемого на паровой котёл паросилового блока ТЭЦ  $B$ . Значение расхода пара принималось в интервале  $D_{\text{п}} \in [3; 6]$  кг/с. Шаг изменяемых параметров был принят: для расхода топлива на паровой котёл  $\Delta = 0,5$ .

Результаты исследования приведены на рисунке 2.10.

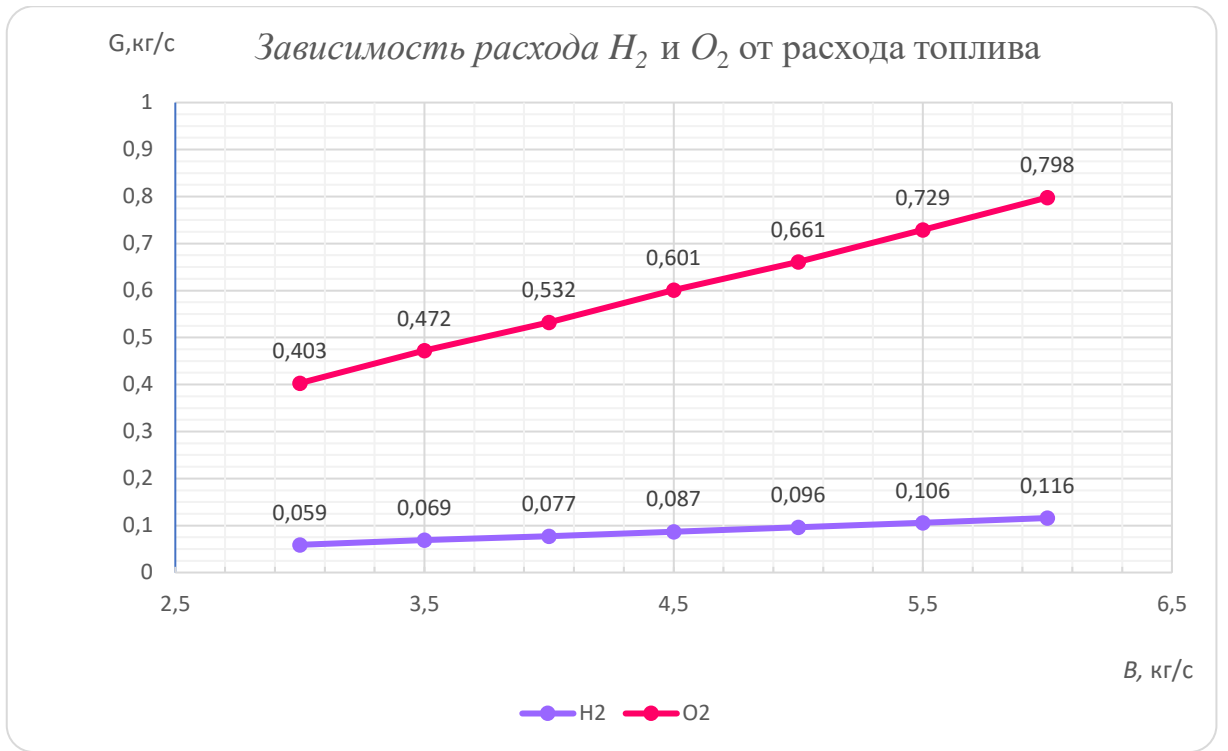


Рисунок 2.10 – Зависимость производительности системы

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной целью диссертации являлась разработка математической модели и программного комплекса для анализа и параметрической оптимизации теплотехнической системы. Объектом исследования являлась схема на базе паросилового блока ТЭЦ и технологии производства водорода посредством гибридного термохимического цикла *Cu-Cl*.

В работе рассматривались методы и проблемы производства водорода, возможности применения его в различных отраслях. Из чего сделан вывод: водород может быть эффективно преобразован в электричество, и наоборот. Он может быть получен из возобновляемых материалов, таких как биомасса и вода, и, что наиболее важно, он является экологически чистым во всех процессах, использующих топливо.

Также изучена тема получения водорода из различных конфигураций цикла *Cu-Cl*. Также были рассмотрены достоинства и недостатки предлагаемых циклов.

На основе расчетной технологической схемы была разработана математическая модель энерготехнологической системы. Расчетная технологическая схема включает в себя 10 элементов и 22 связи.

Проведено численное исследование и параметрическая оптимизация энерготехнологической установки на базе паросилового блока ТЭЦ и технологии производства водорода посредством гибридного термохимического цикла *Cu-Cl*. Расчёт всех параметров был произведён в программе MS Excel.

Полученные в ходе исследования результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Необходимость обеспечения устойчивого развития общества требует поиск новых технических решений в области энергетики, и в ближайшей перспективе одним из наиболее успешных может оказаться широкое применение водорода в качестве энергоносителя. В рамках промышленного производства и энергетики удачным решением в части производства водорода могут стать гибридные методы, одним из которых является термохимический метод на базе цикла *Cu-Cl*.

2. Выполнены численные исследования термохимической схемы теплофикационной паросиловой установки со встроенной установкой производства водорода в моменты разгрузки блока по электрической мощности. При потреблении 7,75 МВт электрической мощности турбины и 31,4 МВт теплового потока из отбора турбины, мощность потока произведённого водорода составляет 7,6 МВт.

3. Выполненные исследования показали целесообразность применения использования гибридных методов получения водорода в промышленности при использовании высокотемпературных вторичных энергоресурсов и в энергетике для повышения манёвренности энергоблоков. В частности, для создания энерготехнологических установок на базе печи прокатного стана и паросилового блока ТЭЦ..

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Расчётные матрицы

Таблица А.1 – Структурная матрица

[illegible]

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б.1 – Матрица видов связи

	В-х	Вода	ДГ	Т-во	Пар	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	МЭ	
1				1					1
2	1								1
3					1				1
4								1	1
5					1				1
6					1				1
7					1				1
8					1				1
9					1				1
10		1							1
11		1							1
12		1							1
13		1							1
14					1				1
15					1				1
16		1							1
17		1							1
18		1							1
19		1							1
20			1						1
21						1			1
22							1		1
Σ	1	8	1	1	8	1	1	1	
1	3	3	4	4	3	3	3	1	
Σ*1	3	24	4	4	24	3	3	1	66

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Методика расчета схемы энерготехнологической установки на базе паросилового блока ТЭЦ с интеграцией в нее установки по производству водорода

Таблица В.1 – Полные исходные данные к расчёту

Наименование	Обозначение	Значение
1	2	4
1. Температура воздуха, поступающего в систему, °С	$t_1$	20
2. Коэффициент избытка воздуха, доли	$\alpha$	1,3
3. Теоретический расход воздуха на 1 кг топлива, кг/кг	$G_{\text{во}}$	10
4. Доля пара, идущего в первый отбор	$\alpha_{\text{от1}}$	0,36
5. Доля пара, идущего во второй отбор	$\alpha_{\text{от2}}$	0,08
6. Доля пара, идущего в третий отбор	$\alpha_{\text{от3}}$	0,13
7. Доля пара, идущего в четвёртый отбор	$\alpha_{\text{от4}}$	0,38
8. Доля пара, идущего в пятый отбор	$\alpha_{\text{от5}}$	0,05
9. Относительный внутренний КПД турбины, % [21]	$\eta_{oi}^T$	84
10. Низшая теплота сгорания топлива, МДж/м <sup>3</sup>	$Q_{\text{н}}^p$	33,2
11. Мощность турбины, МВт	$N_{\text{т}}$	50
12. Давление пара в первом отборе, бар	$p_5$	31,2
13. Давление пара во втором отборе, бар	$p_6$	12,0
14. Давление пара в третьем отборе, бар	$p_7$	4,6
15. Давление пара в четвёртом отборе, бар	$p_8$	31,2
16. Давление пара в пятом отборе, бар	$p_9$	0,02
17. Температура пара на выходе из котла, °С	$t_3$	565
18. Давление пара на выходе из котла, бар	$p_3$	127
19. Температура конденсата после конденсатора, °С	$t_{10}$	80
20. Температура воды в деаэратор, °С	$t_{12}$	95
21. Температура воды, идущей из деаэратора, °С	$t_{16}$	102
22. Температура питательной воды в котёл, °С	$t_{19}$	220
23. Процент продувки котла, %	$q$	10
24. Массовая доля водорода по отношению к расходу пара, % [22]	$m$	0,34
25. Массовая доля кислорода по отношению к расходу пара, % [22]	$n$	2,75



26. Отношение тепловой энергии, необходимой для процесса гидролиза к расходу производимого водорода, МВт/(кг/с) [22]	$g$	52,63
27. Отношение тепловой энергии, необходимой для реактора производства кислорода к расходу производимого водорода, МВт/(кг/с) [22]	$r$	52,58
28. Отношение мощности ТО перегрева пара к мощности ТО нагрева $\text{CuO}\cdot\text{CuCl}_2$ , кВт/(кВт) [22]	$p$	8,2
29. Отношение мощности ТО генерации пара к мощности ТО нагрева $\text{CuO}\cdot\text{CuCl}_2$ , кВт/(кВт) [22]	$y$	5,6

Значение энтальпии и энтропии пара для всех точек расчёта было определено, используя зависимости, приведенные Международной ассоциацией по свойствам воды и водяного пара (IAPWS) [23]:

Энтальпия пара на входе в турбину:

$$h_3 = f(p_3; t_3) \text{ кДж/кг.}$$

Энтропия пара на входе в турбину:

$$s_3 = f(p_3; t_3) \text{ кДж/кг}^\circ\text{C.}$$

Расход пара, необходимого на турбину:

$$D_{\text{п}} = \frac{N_{\text{т}}}{(h_3 - h_8)\eta_{\text{эм}}}, \text{ кг/с,} \quad (\text{B. 1})$$

Расход топлива, вносимого в систему:

$$B = \frac{D_{\text{п}} \cdot (h_3 - h_{19})}{Q_{\text{н}}^{\text{р}}}, \text{ кг/с,} \quad (\text{B. 2})$$

Расход воздуха, необходимого на горение:

$$G_{\text{в}} = B \cdot \alpha \cdot G_{\text{в0}}, \text{ кг/с,} \quad (\text{B. 3})$$

Энтропия насыщенной жидкости в первом отборе:

$$s'_5 = f(p_5) \text{ кДж/кг}^\circ\text{C.}$$

Энтропия насыщенного пара в первом отборе:

$$s''_5 = f(p_5) \text{ кДж/кг}^\circ\text{C.}$$

Температура пара в первом отборе:

$$t_5 = f(p_5; s_5), ^\circ\text{C.}$$

Теоретическое значение энтальпии пара в первом отборе:

$$h_5^{\text{т}} = f(p_5; t_5), \text{ кДж/кг}$$

Действительное значение энтальпии пара в первом отборе:

$$h_5^{\text{д}} = h_3 - (\eta_{\text{oi}}^{\text{т}} \cdot (h_3 - h_5^{\text{т}})), \text{ кДж/кг} \quad (\text{B. 4})$$

Расход пара в первый отбор находится по следующей зависимости:

$$D_{\text{п}}^1 = D_{\text{п}} \cdot \alpha_{\text{от1}}, \text{ кг/с} \quad (\text{B. 5})$$

Расчёт параметров пара во второй отбор и отбор на цикл Cu-Cl отбор производится аналогично расчёту первого отбора.

Энтальпия насыщенной жидкости в третьем отборе:

$$s'_7 = f(p_7) \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}.$$

Энтальпия насыщенного пара в третьем отборе:

$$s''_7 = f(p_7) \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}.$$

Степень сухости пара в третьем отборе:

$$X = \frac{s_3 - s'_7}{s''_7 - s'_7} \quad (\text{B. 6})$$

Энтальпия насыщенной жидкости в третьем отборе:

$$h'_7 = f(p_7) \text{ кДж/кг}.$$

Энтальпия насыщенного пара в третьем отборе:

$$h''_7 = f(p_7) \text{ кДж/кг}.$$

Теоретическое значение энтальпии пара в третьем отборе:

$$h_7^T = h'_7 \cdot (1 - X) + h''_7 \cdot X, \text{ кДж/кг} \quad (\text{B. 7})$$

Действительное значение энтальпии пара в третьем отборе находится аналогично формуле (46):

$$h_7^A = h_3 - (\eta_{oi}^T \cdot (h_3 - h_7^T)), \text{ кДж/кг}$$

Расход пара в третий отбор находится аналогично формуле (47):

$$D_{\Pi}^3 = D_{\Pi} \cdot \alpha_{от3}, \text{ кг/с}$$

Энтальпия конденсата после конденсатора

$$h_{10} = t_{10} \cdot c_p, \text{ кДж/кг} \quad (\text{B. 8})$$

где  $c_p$  – удельная массовая изобарная теплоемкость воды, кДж/(кг·°C)

Энтальпия подпиточной воды деаэратора  $h_{12}$  определена аналогично формуле (50).

Мощность теплообменника подогрева воды в деаэратор:

$$N_{T01} = G_9 \cdot (h_{12} - h_{10}), \text{ кВт.} \quad (\text{B. 9})$$

Энтальпия конденсата после теплообменника подогрева воды в деаэратор  $h_{13}$  определена аналогично формуле (50).

Расход питательной воды котла:

$$G_{19} = D_{\Pi} \cdot (1 + q), \text{ кг/с.} \quad (\text{B. 10})$$

Энтальпия воды из деаэратора  $h_{17}$ , энтальпия конденсата после теплообменника подогрева питательной воды  $h_{18}$ , энтальпия питательной воды котла  $h_{19}$  определены аналогично формуле (50).

Мощность теплообменника подогрева воды в деаэратор:

$$N_{T02} = G_{19} \cdot (h_{19} - h_{17}), \text{ кВт.} \quad (\text{B. 11})$$

Расход водорода, производимого за счет пара из отбора теплофикационной турбины:

$$G_{H_2} = D_{от}^4 \cdot m, \text{ кг/с.} \quad (\text{B. 12})$$

Расход кислорода, производимого за счет пара из отбора теплофикационной турбины:

$$G_{O_2} = D_{от}^4 \cdot n, \text{ кг/с.} \quad (\text{B. 13})$$

Электроэнергия, требуемая для обеспечения процесса гидролиза системы производства водорода, определялась по формуле [22]:

$$N_{\text{гидролиз}} = \frac{55}{2} \cdot 1000 \cdot G_{H_2}, \text{ кВт.} \quad (\text{В. 14})$$

Электроэнергия, требуемая для обеспечения процесса сушки системы производства водорода, определялась по формуле [22]:

$$N_{\text{сушка}} = \frac{33}{2} \cdot 1000 \cdot G_{H_2}, \text{ кВт.} \quad (\text{В. 15})$$

Количество тепловой мощности, требуемой для функционирования реактора гидролиза системы производства водорода, определялась по формуле [22]:

$$N_{\text{гидролиз}}^{\text{тепл}} = g \cdot 1000 \cdot G_{H_2}, \text{ кВт.} \quad (\text{В. 16})$$

Количество тепловой мощности, требуемой для функционирования реактора производства кислорода системы производства водорода, определялась по формуле [22]:

$$N_{\text{кислород}}^{\text{тепл}} = r \cdot 1000 \cdot G_{O_2}, \text{ кВт.} \quad (\text{В. 17})$$

Расчётная мощность турбины определяется следующим образом:

$$N_{\text{тр}} = \left[ D_{\text{от}}^1 \cdot (h_3 - h_{5\text{д}}) + D_{\text{от}}^2 \cdot (h_3 - h_{6\text{д}}) + D_{\text{от}}^3 \cdot (h_3 - h_{7\text{д}}) + \right. \\ \left. + D_{\text{от}}^4 \cdot (h_3 - h_{8\text{д}}) + D_{\text{от}}^5 \cdot (h_3 - h_{9\text{д}}) \right] \cdot \eta_{\text{эм}}, \text{ кВт.} \quad (\text{В. 18})$$

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

### Параметры характерных точек возможной схемы интеграции установки по производству водорода на базе паросилового блока ТЭЦ согласно изложенной математической модели

Таблица Г.1 – Параметры точек тепловой схемы производства водорода на базе паросилового блока ТЭЦ

Точка 1		
Расход	3,2	кг/с
Температура	20,0	°C
Точка 2		
Расход воздуха	41,8	кг/с
Точка 3		
Температура	565	°C
Давление	127	бар
Энтальпия	3513,1	кДж/кг
Энтропия	6,7	кДж/кг°C
Расход	41,2	кг/с
Точка 5		
Давление	31,2	бар
Энтропия насыщенного пара в отборе	6,2	кДж/ кг°C
Энтропия насыщенной жидкости в отборе	2,7	кДж/ кг°C
Теоретическое значение энтальпии пара в отборе	2803,3	кДж/кг
Действительная энтальпия пара в отборе	2916,9	кДж/кг
Расход пара	12,6	кг/с
Точка 6		
Давление	12,0	бар
Энтропия насыщенного пара в отборе	6,5	кДж/ кг°C
Энтропия насыщенной жидкости в отборе	2,2	кДж/ кг°C
Температура	443,9	°C
Теоретическое значение энтальпии пара в отборе	2783,8	кДж/кг
Действительная энтальпия пара в отборе	2900,5	кДж/кг
Расход пара	2,9	кг/с
Точка 7		
Давление	4,6	бар
Энтропия насыщенного пара в отборе	6,8	кДж/ кг°C
Энтропия насыщенной жидкости в отборе	1,8	кДж/ кг°C
Степень сухости	0,96	
Энтальпия насыщенной жидкости в отборе	627,8	кДж/кг
Энтальпия насыщенного пара в отборе	2744,7	кДж/кг
Теоретическое значение энтальпии пара в отборе	2607,2	кДж/кг
Действительная энтальпия пара в отборе	2805,1	кДж/кг
Расход пара	1,53	кг/с

Точка 8		
Давление	31,2	бар
Энтропия насыщенного пара в отборе	6,2	кДж/ кг°С
Энтропия насыщенной жидкости в отборе	2,7	кДж/ кг°С
Теоретическое значение энтальпии пара в отборе	2803,3	кДж/кг
Действительная энтальпия пара в отборе	2916,9	кДж/кг
Расход пара	15,6	кг/с
Точка 9		
Давление	0,02	бар
Энтропия насыщенного пара в отборе	8,6	кДж/ кг°С
Энтропия насыщенной жидкости в отборе	0,3	кДж/ кг°С
Степень сухости	0,77	
Энтальпия насыщенной жидкости в отборе	99,6	кДж/кг
Энтальпия насыщенного пара в отборе	2544,3	кДж/кг
Теоретическое значение энтальпии пара в отборе	1976,1	кДж/кг
Действительная энтальпия пара в отборе	2222,0	кДж/кг
Расход пара	1,2	кг/с
Точка 10		
Температура конденсата в отборе	80,0	°С
Энтальпия конденсата в отборе	335,0	кДж/кг
Тепловая нагрузка в отборе	402,0	кВт
Расход	1,2	кг/с
Давление	0,02	бар
Точка 11		
Энтальпия	335,0	кДж/кг
Точка 12		
Расход	1,2	кг/с
Температура	100	°С
Энтальпия	4,187	кДж/кг
Мощность	321,70	кВт
Точка 13		
Расход	0,15	кг/с
Температура	85	°С
Энтальпия	355,9	кДж/кг
Точка 14		
Расход	0,9	кг/с
Точка 15		
Расход	2,0	кг/с
Точка 16		
Расход	45,3	кг/с
Температура	102	°С
Точка 17		
Расход	12,63	кг/с

Температура	102,0	°C
Точка 18		
Расход	12,6	кг/с
Температура	106	°C
Энтальпия	443,8	кДж/кг
Точка 19		
Расход	45,32	кг/с
Температура	220	°C
Энтальпия	921,14	кДж/кг
Мощность	22390,8	кВт
Водород		
Расход	0,062	кг/с
Расход	5391	кг/сутки
Кислород		
Расход	0,429	кг/с
Расход	37066	кг/сутки
Подводимые энергии на процесс генерации водорода		
Электроэнергия на процесс гидролиза	1716,0	кВт
Электроэнергия на процесс сушки	1029,6	кВт
Реактор гидролиза	3284,3	кВт
Реактор производства кислорода	3281,1	кВт
Сумм потребление ЭЭ	2745,6	кВт

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Key world energy statistics. International Energy Agency [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.iea.org/events/key-world-energy-statistics-2018> – Дата доступа: 10.03.2022.
2. World energy outlook. International Energy Agency [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2015> – Дата доступа: 10.03.2022.
3. Nicoletti G, Arcuri N, Nicoletti G, Bruno R. A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels./ Nicoletti G, Arcuri N, Nicoletti G, Bruno R. – Energy Convers Manag, 2015 – 89: 205-13 .
4. Muradov N. From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy / Muradov N, Veziroglu TN – Int J Hydrogen Energy, 2005 – 30: 225-37
5. Pagliaro M. Solar Hydrogen: Fuel of the Future. / Pagliaro M, Konstandopoulos AG – Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry; 2012.
6. Staffell I, The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. / Staffell I, Scamman D, Velazquez Abad A, Balcombe P, Dodds PE, Ekins P, et al. – Energy Environ Sci, 2018 – 12: 463-91 .
7. Abdalla AM. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: a review. / Abdalla AM, Hossain S, Nisfindy OB, Azad AT, Dawood M, Azad AK. –Energy Convers Manag, 2018 – 165: 602-27 .
8. Dincer I Sustainable hydrogen production options and role of IAHE. / Dincer I, Zamfirescu C. – Int J Hydrog Energy, 2012 – 37: 16266-86
9. US department of energy (DOE), hydrogen energy strategy plan [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/hydrogen-program-plan-2020> – Дата доступа: 17.03.2022.
10. Parkinson, B. Levelized cost of CO2 mitigation from hydrogen production routes/ B. Parkinson, P. Balcombe, A. Hawkes // Energy Environ Sci. – 2019. – V.12. – P.19.
11. Davis, U. The Development of Lifecycle Data for Hydrogen Fuel Production and Delivery/ U. Davis// Institute of Transportation Studies. – 2019. – 30.
12. Landman, A. Photoelectrochemical water splitting in separate oxygen and hydrogen cells / A. Landman, H. Dotan, M. Wullenkord // Nat Mater. – 2017. – V.16. – P.51.
13. Competitiveness of Electrolytic Hydrogen [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://doi.org/10> – Дата доступа: 17.03.2022.
14. Muradov, N. On the right track / N. Muradov // Nature Energy. – 2019. – V.4. – P.69.
15. Arregi, A. Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: a review/ A. Arregi, M. Amutio, G. Lopez // Energy Convers Manag. – 2018. – V.165. – P. 696-719.

16. T-Raissi, A. Water Splitting: Thermochemical. In: Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry/ A. T-Raissi // John Wiley & Sons, Ltd. – 2012. – V. 9. – P. 680-682
17. Naterer, G. Hydrogen Production from Nuclear Energy / G. Naterer, I. Dincer, C. Zamfirescu // London: Springer-Verlag – 2013. – V. 2. – P. 47
18. Roeb M, Sattler C. Fuels - Hydrogen production| Thermochemical Cycles. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Elsevier; 2009. p. 384-93.
19. Funk JE. Thermochemical hydrogen production: past and present. Int J Hydrog Energy 2001;26: 185-90 .
20. Седнин В.А. Анализ эффективности регенеративно-утилизационной схемы с воздушной газотурбинной установкой на базе нагревательной печи прокатного стана / В.А. Седнин, Е. О. Иванчиков, В. А. Калий // Энергоэффективность. – Сентябрь 2021. – С. 25-29.
21. Хрусталеv, Б.М. Техническая термодинамика. В 2 частях. Часть 2 / Б.М. Хрусталеv, А.П. Несенчук, В.Н. Романюк. – Минск : БНТУ, 2004. – 560
22. Альтернативное топливо [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://lpgtech.ua/termin/alternativnoe-toplivo> – Дата доступа: 23.10.2021.
23. Электронная энциклопедия. Архив [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://hrwiki.ru/wiki/Fluidized\\_bed](https://hrwiki.ru/wiki/Fluidized_bed)– Дата доступа: 03.12.2021.
24. Национальный статистический комитет Республики Беларусь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.belstat.gov.by/ofitsialnaya-statistika/makroekonomika-i-okruzhayushchaya-sreda/okruzhayushchaya-sreda/sovmestnaya-sistema-ekologicheskoi-informatsii2/g-energetika/g-4/?special\\_version=Y](https://www.belstat.gov.by/ofitsialnaya-statistika/makroekonomika-i-okruzhayushchaya-sreda/okruzhayushchaya-sreda/sovmestnaya-sistema-ekologicheskoi-informatsii2/g-energetika/g-4/?special_version=Y) – Дата доступа: 23.10.2021.
25. Bagajewicz, M., Cao T., Crosier, R., Mullin, S. & Tarver, J. 2009. Method for Evaluation of Thermochemical and Hybrid Water-Splitting Cycles. Industrial Engineering Chemistry Research: 8985-8998.
26. Bilgen, E. 2004. Domestic hydrogen production using renewable energy. Solar Energy, 77: 47-55.
27. Boyce, C. A., Crews, M. A. & Ritter, R. 2004. Time for a new hydrogen plant? Hydrocarbon Engineering: 4.
28. Brown, L. C., Funk, J. F. & Showalter, S. K. 2000. Initial screening of thermochemical water splitting cycles for high efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear power.
29. Carmo De Lima, L., Batista Furlan Duarte, J. & Nejat Veziroglu, T. 2004. A proposal of an alternative route for the reduction of iron ore in the eastern Amazonia. International Journal of Hydrogen Energy, 29: 659-661.
30. CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY. 2011. The World Factbook [Online]. CIA. Available: <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/geos/us.html> [Accessed 23 September 2021].
31. CHAMBERS, W. L. & CHAMBERS, R. W. 1972. ELECTROLYTIC COPPER PRODUCING PROCESS. United States patent application.



32. CHUKWU, C. C. 2008. Process analysis and Aspen plus simulation of nuclear based hydrogen production with a copper chlorine cycle. 2008 Ontario, Canada. University of Ontario Institute of Technology.
33. DOUGLAS, J. M. 1988. Conceptual Design of Chemical Processes. New York: Mc Graw- Hillp.
34. DUIGOU, A. L., BORGARD, J.-M. & ELDER, R. 2005. HYTHEC: An EC funded search for a long-term massive hydrogen production route using solar and Nuclear technologies. *International Journal of hydrogen energy*, 32: 1516-1529.
35. EMETS, S. V., HOO, K. A. & MANN, U. 2006. A modified hierarchy for Designing Chemical processes. *Ind. Chem. Res.*, 45: 5037-5043.
36. FERRANDON, M. S., LEWIS, M. A., TATTERSON, D. A., NANKANI, R. V., WEDGEWOOD, L. E. & NITSCHKE, L. C. 2008. The Hybrid Cu-Cl thermochemical cycle. I Conceptual process design and H<sub>2</sub>A Cost analysis. ii Limiting the formation of CUCL during hydrolysis. 2008 Chicago, IL. Argonne National Laboratory, 1-20.
37. Андрющенко А. И. Основы термодинамики циклов теплоэнергетических установок. - М.: Высшая школа, 1977.
38. Бененсон Е. И., Иоффе Л. С. Теплофикационные паровые турбины. - М.: Энергия, 1976.
39. FERRANDON, M. S., LEWIS, M. A., TATTERSON, D. F., GROSS, A., DOIZI, D., CROIZÉ, L., DAUVOIS, V., ROUJOU, J. L., ZANELLA, Y. & CARLES, P. 2010. Hydrogen production by the Cu-Cl thermochemical cycle: Investigation of the key step of hydrolysing CuCl<sub>2</sub> to Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> and HCl using a spray reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 992- 1000.
40. FOO, D. C. Y., MANAN, Z. A., SELVAN, M. & MCGUIRE, M. L. 2005. Integrate process Simulation and Process Synthesis. *CEP Magazine*.
41. LAW, V., PRINDLE, J. C., LUPULESCU, A. & SHENSKY, W. 2008. Aspen modelling of the three reaction version of the copper- chlorine thermochemical cycle for Hydrogen production from water. 2008 New Orleans. Tulane University.
42. LEWIS, M. A., FERRADON, M. S., TATTERSON, D. F. & MATHIAS, P. 2009a. Evaluation of alternative thermochemical cycles- Part III further development of the Cu-Cl cycle. *International Journal of Hydrogen Energy* 34: 4136-4145.
43. LEWIS, M. A. & MASIN, J. G. 2009. The evaluation of alternative thermochemical cycles - Part II: The down-selection process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 4125- 4135.
44. LEWIS, M. A., MASIN, J. G. & O'HARE, P. A. 2009c. Evaluation of alternative thermochemical cycles, Part I: The methodology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 4115-4124.
45. NATERER, G., SUPPIAH, S., LEWIS, M., GABRIEL, K., DINCER, I., ROSEN, M. A., FOWLER, M., RIZVI, G., EASTON, E. B., IKEDA, B. M., KAYE, M. H., LU, L., PIORO, I., SPEKKENS, P., TREMAINE, P., MOSTAGHIMI, J., AVSEC, J. & JIANG, J. 2009. Recent Canadian advances in

nuclear based hydrogen production and thermochemical Cu-Cl cycle. *International Journal of Hydrogen Energy* 34: 2901-2917.

46. REIJERKERK, J. 2009. Commercial hydrogen fuel for fuel cells. *International Workshop on Fuel and Air quality in Fuel Cells 2009 Berlin*. 1-12.

47. ROSEN, M. A., NATERER, G. F., SADHANKAR, R. & SUPPIAH, S. 2008. Nuclear Based hydrogen production with a thermochemical Copper-Chlorine cycle and a Supercritical Water Reactor. 2008 Ontario. University of Ontario Institute of Technology.

48. SCHULTZ, K. 2003. Thermochemical production of hydrogen from Solar and Nuclear energy In: *Stanford Climate change and Energy project*, 2003 San Diego. 1-44.

49. WANG, Z. L., NATERER, G. F., GABRIEL, K. S., GRAVELSINS, R. & DAGGUPATI, V. N. 2009. Comparison of different copper-chlorine thermochemical cycles for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 3267-3276.

50. WANG, Z. L., NATERER, G. F., GABRIEL, K. S., GRAVELSINS, R. & DAGGUPATI, V. N. 2009. Comparison of sulfur iodine and copper chlorine thermochemical hydrogen production cycles. *International Journal of Hydrogen Energy* 30: 1-11.

51. Ewan B. C. R., Allen R. W. K. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2008. — 30, No. 8. — P. 809—812.

52. Riis T., Hagen E. F., Vile P. J. S., Ulleberg O. Hydrogen production and storage // *IEA Hydrogen Coordination Group*. — 2006. — 38 p.

53. Odgen J. M. Review of small stationary reformers for hydrogen production

54. // Report to the International Energy Agency. — 64 p. ([http://www.princeton.edu/pei/energy/publications/texts/Odgen\\_of\\_Review\\_of\\_small\\_stationary...](http://www.princeton.edu/pei/energy/publications/texts/Odgen_of_Review_of_small_stationary...))

55. Balat M. Possible methods for hydrogen production // *Energy Sources*. Part A. — 2009. — 31. — P. 39—50.

56. Lipman T. E. What will power the hydrogen economy? Present and future sources of hydrogen energy. Analysis and Report prepared by Natural Resources Defense Council, Institute of Transportation Studies. Publication No. UCD-ITS-04-10. — 2004.

57. Yildiz B., Kazimi M. S. Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technology // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2006. — 31. — P. 77—92.

58. McHugh. Hydrogen Production methods. Conference papers, MPR Associates, Inc., MPR-WP-0001, Febr. 2005.— 41 p. ([www.mpr.com/pubs](http://www.mpr.com/pubs)).

59. Holladay J. D., Hu J., King D L., Wang J. Overview of hydrogen production technologies // *Catalysis Today*. — 2009. — 139, No. 4. — P. 244—260.

60. Kothari R., Buddhi D., Sowhney R. L. Sources and technology for hydrogen production: a review // *Int. J. Global Energy Issues*. — 2004. — 21, No.1—2. — P. 154—178.

61. Kasahara S, Tanaka N, Noguchi H, Iwatsuki J, Takegami H, Yan XL, et al. 2014. JAEA's R & D on the Thermochemical Hydrogen Production IS Process. In: Proceedings of the HTR, Weihai, China, October 27-31.
62. Brown LC, Wong B. High efficiency generation of hydrogen Fuels using solar thermochemical splitting of water. Prepared under Subcontract No. RF-05-SHGR-007 for the University of Las Vegas, Nevada Research Foundation under US Department of Energy Grant DE-FG36-03GO13062; 2011.
63. R. Perret, Solar Thermochemical Hydrogen Production Research (STCH); Thermochemical Cycle Selection and Investment Priority. Prepared by Sandia National Laboratories. Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94550; 2011.
64. Naterer GF, Suppiah S, Stolberg L, et al. Canada's program on nuclear hydrogen production and the thermochemical Cu Cl cycle. *Int J Hydrog Energy* 2013;35: 10905-26 .
65. Roeb M, Thomey D, Graf D, Sattler C. HycycleS: a project on nuclear and solar hydrogen production by sulphur-based thermochemical cycles. *Int J Nucl Hydrogen Product Applicat* 2011;2: 202-26 .
66. Le A, Borgard J, Larousse B, Doizi D, Allen R, Ewan BC, et al. HYTHEC: An EC funded search for a long term massive hydrogen production route using solar and nuclear technologies. *Int J Hydrog Energy* 2007;32:1516-29.
67. Odorizzi, S. Enginsoft S. SOL2HY2 Solar to Hydrogen Hybrid Cycles Project. Publishable Summary [Электронный ресурс]; 2016. Режим доступа: <http://cordis.europa.eu/docs/results/325/325320/final1-sol2hy2-publishable-summary-final-report-24-2.pdf> . – Дата доступа: 23.01.2022.
68. Roeb M, Sack JP, Rietbrock P, Prahl C, Schreiber H, Neises M, et al. Test operation of a 100 kW pilot plant for solar hydrogen production from water on a solar tower. *Sol Energy* 2011;85:634 44.
69. Zhang P, Chen SZ, Wang LJ, Xu JM. Overview of nuclear hydrogen production research through iodine sulfur process at INET. *Int J Hydrog Energy* 2010;35:2883-7.
70. Chen A, Liu C, Liu Y, Zhang L. Uranium thermochemical cycle used for hydrogen production. *Nucl Eng Technol* 2019;51: 214-20 .
71. Kasahara S, Iwatsuki J, Takegami H, Tanaka N, Noguchi H, Kamiji Y, et al. Current R&D status of thermochemical water splitting iodine-sulfur process in Japan Atomic Energy Agency. *Int J Hydrog Energy* 2017;42: 13477-85 .
72. Lewis, M & Taylor A. 2006. High Temperature Thermochemical Processes. DOE Hydrogen Program Annual progress report. Washington DC, pp. 182-185 .

73. Koepf A, Alxneit I, Wieckert C, Meier A. A review of high temperature solar driven reactor technology: 25 years of experience in research and development at the Paul Scherrer Institute. *Appl Energy* 2017;188: 620-51 .
74. Sattler C. Solar Thermochemical Cycles for Fuel Production in Germany, *J Solar Energy Eng* 2019;141. Prespective.
75. Naterer GF, Suppiah S, Lewis M, et al. Recent Canadian advances in nuclear-based hydrogen production and the thermochemical Cu-Cl cycle. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:2901-17.
76. Naterer GF, Suppiah S, Stolberg L, et al. Progress of international hydrogen production network for the thermochemical Cu-Cl cycle. *Int J Hydrog Energy* 2013;38: 740-59 .
77. Naterer GF, Suppiah S, Stolberg L, Lewis M, Wang Z, Rosen MA, et al. Progress in thermochemical hydrogen production with the copper e chlorine cycle. *Int J Hydrog Energy* 2015;40:6283-95.
78. Dincer I, Naterer GF. Overview of hydrogen production research in the Clean UOIT Energy Research Laboratory (CERL)2014.
79. Farsi A, Dincer I, Naterer GF, Zamfirescu C. Thermodynamic assessment of a labscale experimental copper-chlorine cycle for sustainable hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2019;5:17595-610.
80. Ozcan H, Dincer I. Experimental investigation of an improved version of the fourstep magnesium-chlorine cycle. *Int J Hydrog Energy* 2018;43:5808-19.
81. Ozcan H, Dincer I. Modeling of a new four-step magnesium-chlorine cycle with dry HCl capture for more efficient hydrogen production. *Int J Hydrog Energy* 2016;41: 7792 901 .
82. Canavesio C, Nassini HE, Bohé AE. Evaluation of an iron-chlorine thermochemical cycle for hydrogen production. *Int J Hydrog Energy* 2015;40:8620-32.
83. Canavesio C, Nassini D, Nassini HE, Bohé AE. Study on an original cobalt-chlorine thermochemical cycle for nuclear hydrogen production. *J Hydrog Energy Int* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.137>.
84. Knoche KF, Schuster P, Ritterbex T. Thermochemical production of hydrogen by avanadium/ chlorine cycle. Part 2: experimental investigation of the individual reactions. *Int J Hydrog Energy* 1984;9: 7792-801 .
85. Anzieu P, Carles P, Le Duigou A, Vitart X, Lemort F. The sulphur-iodine and other thermochemical process studies at CEA. *Int J Nucl Hydrogen Product Appl* 2006;2:144 53.
86. Abanades S, Flamant G. Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides. *Sol Energy* 2006;80:1611-23.

87. Charvin P, Abanades S, Lemort F, Flamant G. Hydrogen production by three-step solar thermochemical cycles using hydroxides and metal oxide systems. *Energy Fuels* 2007;21:2919-28.

88. Chueh WC, Falter C, Abbott M, Scipio D, Furler P, Haile SM, et al. High-flux solar-driven thermochemical dissociation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O using nonstoichiometric ceria. *Science* 2010;330: 1797-801 .

89. Angel J, Marug J. Perovskite materials for hydrogen production by thermo-chemical water splitting. *Int J Hydrog Energy* 2016;41: 19329-38 .

90. Кузнецов, Н.В. Тепловой расчет котельных агрегатов (нормативный метод) / Н.В.Кузнецов. – 2-е изд. – Москва: Энергия, 1973. – 296 с.