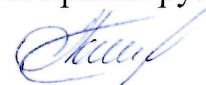


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Печенкин Александр Вадимович

**УТИЛИЗАЦИЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ В ГИБРИДНОЙ ЭНЕРГОСИСТЕМЕ С
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ**

Специальность: 2.4.5. – Энергетические системы и комплексы

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, доцент
Филимонова Антонина Андреевна

Казань – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 5 |
| ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ПО ПОДГОТОВКЕ ТОПЛИВА, ЧИСЛЕННЫМ МЕТОДАМ МОДЕЛИРОВАНИЯ, АРХИТЕКТУРЕ, СПОСОБАМ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ЭНЕРГОПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ГИБРИДНЫХ ЭНЕРГОСИСТЕМ С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ..... | 15 |
| 1.1 Конструкции и схемы гибридных систем с топливными элементами по получению тепловой и электроэнергии..... | 15 |
| 1.2 Численные методы моделирования и программные пакеты расчета топливных элементов и гибридных энергоустановок..... | 25 |
| 1.2.1 Математическое моделирование гибридных систем ТОТЭ-газовая турбина..... | 27 |
| 1.3 Подготовка топлива для энергетических установок..... | 30 |
| 1.3.1 Влияние состава топлива на энергетические характеристики системы ТОТЭ-ГТ..... | 32 |
| 1.3.2 Очистка и кондиционирование топлива..... | 37 |
| 1.3.3 Технологии декарбонизации производства тепловой и электрической энергии..... | 41 |
| Выводы к главе 1..... | 49 |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОЧИСТКЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ ОТХОДОВ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ДЕКАРБОНИЗАЦИИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА ГИБРИДНОЙ ЭНЕРГОСИСТЕМЕ С ТВЕРДООКСИДНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ..... | 52 |
| 2.1 Подготовка топлива для использования на гибридной энергоустановке с твердооксидным топливным элементом..... | 53 |
| 2.1.1 Определяемые характеристики..... | 57 |
| 2.1.2 Результаты измерений..... | 59 |
| 2.1.3 Экспериментальные исследования по десульфуризации газовых отходов глубокой переработки нефти нефтеперерабатывающих предприятий..... | 60 |
| 2.1.4 Материалы и методы..... | 61 |
| 2.1.5 Результаты экспериментальных исследований..... | 64 |
| 2.2 Экспериментальные исследования по улавливанию углекислого газа из дымовых выбросов энергетических установок методом абсорбции..... | 68 |
| 2.2.1 Материалы и методы..... | 68 |
| Выводы к главе 2..... | 72 |
| ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ГИБРИДНОЙ ЭНЕРГОСИСТЕМЫ С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ ДЛЯ ДЕКАРБОНИЗОВАННОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГИИ..... | 73 |
| 3.1 Блок десульфуризации..... | 74 |

| | |
|---|------------|
| 3.2 Блок риформинга топлива..... | 75 |
| 3.3 Блок ТОТЭ..... | 76 |
| 3.4 Блок микрогазовой турбины (МГТ)..... | 77 |
| 3.5 Блок силовой электроники..... | 79 |
| 3.6 Блок силовых батарей..... | 79 |
| 3.7 Блок когенерации гибридной системы..... | 79 |
| 3.8 Блок хранения топлива..... | 80 |
| 3.9 Блок декарбонизации газовых выбросов гибридной энергоустановки.... | 80 |
| Выводы к главе 3..... | 87 |
| ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В ГИБРИДНОЙ ЭНЕРГОСИСТЕМЕ С ТВЕРДООКСИДНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ..... | 89 |
| 4.1 Инженерная термодинамическая модель топливных элементов и гибридной энергосистемы в целом..... | 89 |
| 4.2 Тепловой расчет микрогазовой турбины..... | 95 |
| 4.3 Численное моделирование электрохимических и тепло-массообменных процессов в твердооксидном топливном элементе..... | 97 |
| 4.3.1 Допущения и упрощения модели..... | 98 |
| 4.3.2 Результаты численного моделирования..... | 102 |
| 4.3.3 Влияние изменения температуры подаваемых реагентов на электрические характеристики ячейки..... | 104 |
| 4.3.4 Влияние изменения напряжения, подаваемого на ячейку на термодинамические характеристики ТОТЭ..... | 105 |
| 4.3.5 Влияние скорости подачи топлива на электрические и термодинамические характеристики ТОТЭ..... | 107 |
| 4.3.6 Расчеты гибридной энергетической системы..... | 113 |
| 4.3.7 Расчеты блока десульфуризации..... | 117 |
| 4.3.8 Расчеты блока декарбонизации..... | 118 |
| 4.3.9 Расчет экономических показателей гибридной энергетической системы..... | 118 |
| Выводы к главе 4..... | 121 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 123 |
| Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы исследования диссертационной работы..... | 125 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ..... | 126 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 128 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ..... | 151 |
| Приложение 1. Гибридные энергосистемы с твердооксидным топливным элементом..... | 151 |
| Приложение 2. Результаты по очистке водородсодержащих газовых отходов глубокой переработки нефти и декарбонизации дымовых газов..... | 159 |
| Приложение 3. Особенности и недостатки циклов гибридных установок с твердооксидными топливными элементами..... | 173 |

| | |
|--|-----|
| Приложение 4. Результаты математического моделирования процессов в гибридной энергосистеме с твердооксидным топливным элементом..... | 175 |
| Приложение 5. Акт об использовании результатов диссертационной работы на ООО «Нижекамкая ТЭЦ»..... | 193 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В настоящее время в мире происходит пересмотр структуры спроса на энергоресурсы, что требует формирования новой энергетической системы, основанной на новейших достижениях науки, техники и цифровых технологий. Объединение таких совершенных с позиции высокой электрической эффективности и экологичности, энергетических установок, как топливные элементы с высокопроизводительными газовыми турбинами позволяет одновременно снизить выбросы парниковых газов (NO_x , CO_2) и повысить общий коэффициент полезного действия системы. В такой связке электрический КПД может достигать 60% и выше, а общий более 97 %. Для осуществления стратегии «нулевого выброса» парниковых газов гибридные системы с высокотемпературным твердооксидным топливным элементов предлагается оснащать модулем улавливания CO_2 . Ключевыми моментами при проектировании гибридной системы являются риформинг топлива, архитектура материальных потоков и аппаратов с созданием когенерационного или тригенерационного циклов.

Режим работы твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) позволяет использовать чистый водород, природный газ, промышленные отходы, аммиак и другие различные виды водородсодержащего сырья. На электрохимические процессы в топливном элементе в основном влияют температура реакции и состав топлива. При несоответствии термодинамическим и химическим ограничениям происходит ухудшение рабочих характеристик топливных элементов вследствие термического крекинга и образуются отложения углерода, что способствует изменениям термодинамических характеристик других аппаратов и установок, таких как компрессор, газовая турбина. Поэтому особенно важно при использовании неконструктивных видов топлива изучить работу энергетической системы и все возможные технические параметры.

Проведение экспериментальных исследований топливного элемента для различных условий эксплуатации не всегда возможно с технической и

экономической точек зрения. В настоящее время процесс создания промышленных установок, а в особенности объединения разных по свойствам, функциям и принципу работы установок в единую систему требует неразрывной связи с цифровыми технологиями и должен проходить через этап создания цифровых моделей. При моделировании топливного элемента основным процессом являются электрохимические превращения, для газовой турбины – движение тепло-, массопотоков, при гибридизации процесса – совокупность процессов и влияние архитектуры гибридной системы. Точное моделирование ТОТЭ - очень сложная задача, поскольку уравнения массы, импульса, энергии, заряда, переноса электронов и электрохимии нужно рассчитывать одновременно на границах жидкости, твердых тел и пористой среды. Эту физико-электрохимическую задачу с использованием большого количества задействованных параметров решают в коммерческих программных пакетах методом численного моделирования.

Научное исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ «Изучение процессов в гибридной энергетической установке топливный элемент – газовая турбина» шифр проекта FZSW-2022-0001.

Степень научной разработанности проблемы

В Российской Федерации интерес к водородным технологиям проявлялся не один раз: в 1970-е годы – в связи с нефтяными кризисами, в 1990-е и 2000-е годы – в связи с ростом озабоченности изменением климата. С 2020 г. отмечается новый рост интереса в связи со стремлением всех стран мира к устойчивому развитию в области энергетики, к переходу в углеродно-нейтральное состояние, к поддержке энергетического перехода как концепции безуглеродной энергетики будущего. В Российской Федерации ряд научно-исследовательских организаций ФИЦ ПХФ и МХ РАН (Добровольский Ю. А.), ИФТТ РАН (Бредихин С. И.), НИУ «МЭИ» (Коровин Н. В.) ИВТЭ УрО РАН (Зайков Ю. П., Тарасова Н. А.), ИК СО РАН (Снытников П. В.) и другие ученые глубоко занимаются разработкой и созданием энергоустановок на основе ТОТЭ и риформеров различного топлива.

Значимые международные научные школы, занимающиеся разработкой гибридных топливных систем, находятся в Японии (Mitsubishi SOFC/GT), Европе

(Siemens Westinghouse SOFC/GT), США (ZTEK), Корея (KIER SOFC/GT). В этих странах созданы и испытаны опытно-промышленные образцы гибридных энергетических установок с топливными элементами.

В то же время можно отметить перспективность теоретических исследований, основанных на математическом и цифровом моделировании процессов в энергоустановках, в связи с ограниченной доступностью экспериментальных исследований.

Для отечественной энергетики возможность применения энергоустановок на основе топливных элементов для большой энергетики только обсуждается, хотя очевидны возможности использования тепла продуктов реакции для подогрева теплосетевой воды и повышения выдачи электроэнергии. Поэтому, несмотря на имеющиеся научные достижения в этой области в связи с потребностью обеспечения безуглеродной экономики, использования экологически чистых топливных ресурсов, повышения эффективности электро-, теплогенерации необходимо продолжать разрабатывать и развивать далее технологии водородной энергетики для использования на индустриально-энергетических комплексах.

Выбор и обоснование направления исследований

Идея состоит в использовании гибридной системы для индустриально-энергетических комплексов – тепловая электрическая станция-нефтехимическое предприятие. На нефтеперерабатывающих заводах или химических предприятиях с водородным производством основным отходом являются углеводородные газовые смеси, которые можно использовать в качестве топлива в гибридной системе. Согласно Стратегии развития ТЭК РТ на период до 2030 г. в Республике Татарстан производится около 250 тыс. тонн в год водорода. Основными областями применения водорода в республике являются очистка моторных топлив в процессах нефтепереработки (АО «ТАНЕКО», АО «ТАИФ-НК»), процессы гидрирования (гидрогенизация) углеводородов при производстве химических продуктов (ПАО «Нижнекамскнефтехим», ПАО «Казаньоргсинтез», АО «Аммоний», АО «Нэфис Косметикс») и использование в системах охлаждения электротурбогенераторов ТЭЦ. Водородсодержащие газообразные газы

выбрасываются на перечисленных заводах в качестве отходов, в которых объемное содержание водорода может составлять 63 %.

На данный момент водородсодержащие газовые отходы дожигаются в факелах, либо подмешиваются к природному газу в малом количестве (2-10%) и сжигаются в энергетических установках. Актуальным представляется использовать эту водород- и углеводородсодержащую газовую смесь для выработки энергии в гибридной энергоустановке с топливным элементом. Важным преимуществом такого способа утилизации кроме высокого общего КПД является декарбонизация процесса энергопроизводства.

В связи с этим задача экологичной и высокоэффективной утилизации газовых отходов предприятий нефтепереработки и химкомбинатов с получением электрической и тепловой энергии в цикле гибридной энергосистемы с топливным элементом представляется весьма актуальной.

Цель работы: Разработка декарбонизованного процесса производства энергии из водородсодержащих газовых отходов глубокой переработки нефти в гибридной энергосистеме с высокотемпературным топливным элементом.

Объект исследования: водородсодержащие газовые отходы нефтепереработки предприятий Республики Татарстан.

Задачи исследования:

1. Разработка математической модели и системы расчета гибридной энергосистемы, включающей совокупность блоков подготовки и очистки топливного газа, получение высококалорийного синтез-газа путем каталитического риформинга, производства энергии в высокотемпературном топливном элементе, низкоуглеродной выработки энергии в газовой турбине, тепломассобменных процессов между блоками гибридной энергосистемы, утилизации углеродсодержащих выбросов гибридной энергосистемы на основе законов термодинамики, гидрогазодинамики, физики, химии, цифрового инженерного моделирования.

2. Лабораторные экспериментальные исследования по анализу и физико-химическим свойствам газообразных отходов нефтеперерабатывающих

предприятий, по разработке методов десульфуризации топлива; вычислительные экспериментальные исследования по влиянию параметров подаваемой газовой топливной смеси на рабочие характеристики гибридной энергосистемы.

3. Разработка архитектуры гибридной энергетической системы, элементов, аппаратов, блоков, подсистем, схем движения материальных потоков с расчетом основных эксплуатационных показателей различных вариантов технологических схем.

4. Математический расчет пилотной гибридной энергосистемы с высокотемпературным топливным элементом и газовой микротурбиной суммарной мощностью 30 кВт с использованием в качестве топлива газообразных водородсодержащих отходов нефтеперерабатывающих предприятий для производства тепловой и электрической энергии.

Методология и методы исследования

В исследовании применялись теоретические положения тепло- массообмена, гидро- газодинамики, термодинамики, физической химии, электрохимии, с широким использованием цифровых информационных технологий. Разработанные цифровые модели имеют хорошую сходимость с результатами, полученными в ходе лабораторных и промышленных экспериментов.

Научная новизна исследования:

1. Разработана математическая модель и система расчета гибридной энергосистемы, включающая систему подготовки к использованию в качестве топлива газовых отходов нефтепереработки, расчет состава синтез-газа после риформинга, цифровую инженерную модель твердооксидного топливного элемента, учитывающую гидродинамические, электрохимические и тепло-массообменные процессы, тепловые и газодинамические характеристики газовой микротурбины, расчет энергетических потоков между блоками гибридной системы, утилизацию тепловых и углеродных выбросов гибридной энергосистемы.

2. На основе экспериментальных исследований и физико-химических методов анализа качественного и количественного состава и свойств водородсодержащих углеводородных газовых отходов глубокой переработки

нефти предложен метод десульфуризации топливного газа с остаточным содержанием соединений серы менее 1,5 ppm.

3. Представлены различные архитектуры гибридной энергосистемы с вариантами устройства и функционирования блоков, движением материальных потоков между ними, обеспечивающие декарбонизованный высокоэффективный процесс производства энергии с электрическим КПД более 60% и общим КПД более 97% в зависимости от мощности установок.

4. Разработана технологическая схема и проведен математический расчет основных параметров эффективности опытно-промышленной гибридной энергосистемы суммарной мощностью 30 кВт с использованием газообразных водородсодержащих отходов нефтеперерабатывающих химических предприятий в качестве топлива для выработки энергии в водородно-электрохимическом процессе.

Теоретическая значимость заключается в обосновании возможности использования газообразных отходов нефтепроизводства для получения тепловой и электрической энергии с помощью разработанной математической модели и системы расчета предложенных технологических схем гибридной системы с высокотемпературным топливным элементом.

Практическая значимость полученных результатов:

1. Обеспечение возможности прогнозирования на основе разработанной цифровой модели ТОТЭ рабочих параметров гибридной электрохимической-механической системы (температуры, давления, состава топлива) на выходную мощность в зависимости от архитектуры гибридной системы, ее состава, параметров движения газовых потоков, процессов тепло-массообмена для более эффективной генерации энергии.

2. Прошедшие десульфуризацию и подготовку углеводородные газовые отходы нефтеперерабатывающих предприятий по предлагаемому методу могут использоваться в качестве топлива для высокотемпературного топливного элемента в составе гибридной энергосистемы.

3. Разработанные технологии и модели приняты к внедрению на предприятиях ПАО «Татнефть».

Достоверность основных результатов диссертационной работы обоснована многофакторным анализом мирового опыта научных изысканий по проблематике исследования. Полученные в диссертационной работе результаты экспериментальных данных по аттестованным и гостированным методикам согласуются с литературными данными. Результаты расчета по разработанной цифровой модели верифицированы с рабочими характеристиками реального твердооксидного топливного элемента. Полученные теоретические и практические результаты соответствуют базовым законам гидродинамики, термодинамики, физики, химии и информатики, а также исследованиям авторов в международной литературе по данной тематике. В работе использовано современное оборудование, вычислительные системы для математического анализа, а также физико-химические измерительные устройства, прошедшие сертификацию.

Положения, выносимые на защиту:

1. Математическая модель и система расчета гибридной энергосистемы для моделирования операционного цикла в виртуальной среде, основанная на достоверной идентификации производительности и прогнозировании рабочих характеристик гибридной энергосистемы в зависимости от параметров подаваемой газовой топливной смеси для ее эффективной утилизации с высокими энергетическими, экономическими и экологическими показателями.

2. Результаты экспериментальных исследований, включающие физико-химические характеристики, качественный и количественный состав и способы десульфуризации водородсодержащих углеводородных газовых отходов глубокой переработки нефти.

3. Архитектура гибридной энергосистемы, состоящая из блоков: система подготовки топлива (десульфуризатор), риформер газообразных углеводородов, твердооксидный топливный элемент, газовая турбина, блок силовой электроники, система безопасности, блок парогенерации, блок отделения и фиксации CO₂ (декарбонизатор газовых выбросов), блок хранения топлива.

4. Результаты инженерного цифрового расчета аппаратов химического, электрохимического превращения в составе гибридной энергосистемы.

5. Технологическая схема гибридной энергосистемы высокотемпературный топливный элемент-газовая микротурбина на углеводородных газовых отходах нефтеперерабатывающих предприятий в качестве топлива, включающая элементы, аппараты, блоки, подсистемы, схемы движения материальных потоков с системой связей с расчетом энергетических потоков и показателей эффективности: КПД электрический, общий, коэффициент использования топлива, углеродные выбросы.

Реализация результатов работы:

Разработаны предложения для утилизации водородсодержащих газовых отходов нефтепереработки ПАО «ТАНЕКО» для выработки энергии на ООО «Нижекамская ТЭЦ».

Соответствие диссертации паспорту специальности

По направлениям исследований диссертационная работа соответствует пп. 1-3, 5, 6 паспорта специальности 2.4.5. «Энергетические системы и комплексы».

Апробация результатов исследования

Основные результаты диссертационной работы представлены в 4 публикациях в журналах из перечня ВАК РФ, 5 публикациях международной системы цитирования Scopus и Web of Science. Всего 13 публикаций. Принято очное участие с тезисами докладов по теме диссертационной работы на 4 международных и всероссийских конференциях.

Перечень конференций с очным участием автора:

1. XVII всероссийская (IX международная) научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Иваново, 11-13 мая 2022 г. / Возможность использования водорода в топливных элементах.

2. XVIII Международный форум-конкурс студентов и молодых учёных «Актуальные проблемы недропользования», г. Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский горный университет. 16-20 мая 2022 г. / Использование

газообразных отходов завода нефтепереработки и органической химии Республики Татарстан для получения тепловой и электрической энергии;

3. Международный форум Kazan Digital Week 2022 / Секция №3. Цифровая индустрия 4.0, г. Казань, 21 сентября 2022 г. / Вычислительная гидродинамика для моделирования движения потоков жидкости в ячейке электродиализатора;

4. XI Международная научно-техническая конференция «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы – 2022», 8 декабря 2022 г. / Возможность использования газообразных отходов в гибридных установках;

Связь диссертационной работы с приоритетными научно-исследовательскими направлениями

Диссертационная работа соответствует:

- Стратегии научно-технологического развития РФ до 2035 года по направлению «Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии».

- Приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в Российской Федерации в области рационального природопользования.

- Седьмой цели (пункт 7.а) устойчивого развития, улучшения благосостояния и защиты нашей планеты на период до 2030 года Организации Объединённых Наций в области разработки и использования технологий экологически чистой энергетики, включая возобновляемые и ископаемые виды топлива.

- Приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в республике Татарстан в области рационального природопользования, экологии и охраны окружающей среды, а также энергетики, энергоэффективности и энергоресурсосберегающих технологий.

- Концепции развития водородной энергетики в Российской Федерации до 2050 года.

- Дорожной карте развития водородной энергетики в Российской Федерации до 2024 года.

Личный вклад автора

По результатам проведенного автором анализа мировой научной литературы по проблематике утилизации водородсодержащих отходов с получением электрической и тепловой энергии были выявлены направления, определяющие цель и задачи исследования. Автор проводил лабораторные исследования с использованием физико-химических методов анализа газовых отходов нефтепроизводства, а также экспериментальные исследования разработанных материалов для адсорбции по десульфуризации топливного газа и декарбонизации процесса энергопроизводства в гибридной системе с топливным элементом. Автор занимался построением цифровых моделей, характеризующих теплообмен, массообмен, электрохимические превращения в топливной ячейке с использованием программного обеспечения для инженерного анализа и сопоставлял полученные результаты с экспериментальными данными; проводил численные расчеты основных параметров работы высокотемпературного топливного элемента на разработанной лично цифровой модели. Автором разработаны технологические схемы и конструкции гибридных систем с топливным элементом. Автор лично проводил промышленные испытания на объектах энергетики. Заключительные положения были сформулированы автором по полученным теоретическим, экспериментальным и практическим результатам диссертационной работы. Автор предложил рекомендации по дальнейшему использованию результатов научного исследования.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа представлена на 193 страницах машинописного текста, из которых основной текст составляет 150 страниц, включает 74 рисунка, 24 таблицы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, содержащего 184 источника, и 5 приложений.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ПО ПОДГОТОВКЕ ТОПЛИВА, ЧИСЛЕННЫМ МЕТОДАМ МОДЕЛИРОВАНИЯ, АРХИТЕКТУРЕ, СПОСОБАМ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ЭНЕРГОПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ГИБРИДНЫХ ЭНЕРГОСИСТЕМ С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ

1.1 Конструкции и схемы гибридных систем с топливными элементами по получению тепловой и электроэнергии

Для исследований в области энергетики одной из основных целей является разработка новых технологий, способных обеспечить высокую энергоэффективность при минимальном воздействии на окружающую среду. Цель достигается путем одновременного развития возобновляемых источников энергии и высокоэффективных устройств преобразования электроэнергии. На данный момент, в большинстве стран политика акцентирована на использовании возобновляемых источников энергий (солнечной, ветровой и др.). В настоящее время коммерчески доступны высокоэффективные системы преобразования энергии с использованием ископаемого топлива, такие как: комбинированные циклы, технологии улавливания углерода, комбинированные циклы комплексной газификации и электростанции на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Для современных технологий топливный элемент считается одним из самых перспективных видов системы преобразования энергии. Топливом для данной системы является водород, который преобразуется в результате электрохимической реакции без сжигания с получением сверхвысокой электрической эффективности. [1, 55]. В установке с топливными элементами есть много модулей, которые позволяют собирать системы разного масштаба от 1 кВт до 10 МВт и больше [5, 84]. Происходящие электрохимические реакции в топливном элементе преобразуются в электричество и тепло. С помощью полученного тепла можно осуществить выработку горячего водоснабжения, отопления, пара атмосферного или высокого давления и др. [11, 65, 84]. Выходящие горячие газы высокотемпературных топливных элементов могут использоваться в

термодинамических циклах (цикл Ренкина, цикл Брайтона и др.). В теории, суммарный КПД гибридного цикла может быть выше 70%. При этом твердооксидные топливные элементы являются наиболее привлекательной технологией для возможной гибридизации системы, потому что их рабочая температура достигает 1000°C, что позволяет предлагать множество вариантов различных силовых установок для комбинированной выработки энергии [18, 22, 23, 31, 43, 51].

С момента возникновения идеи «гибридизации» топливного элемента и газовой турбины (середина 1970-х годов) запатентовано большое количество концепций гибридных установок, различающихся типом топливного элемента, взаимным расположением и составом компонентов системы, рабочим давлением и температурой [22, 23, 31, 43, 45, 51, 134]. Кроме газовой турбины базовым элементом гибридной установки может выступать газо-поршневой двигатель, предлагаются комбинации с паровой турбиной. Существует множество расчетных схем, где предлагается объединение одновременно нескольких установок в единую систему [13, 122, 133]. Большинство исследований гибридных установок ТОТЭ-ГТ показывают, что температура потока выхлопных газов достаточно высока для включения дополнительного термодинамического цикла. Именно поэтому определенное количество исследователей сосредоточилось на возможности интеграции ТОТЭ, ГТ, паровой турбины (ПТ), chillera, солнечных коллекторов, электролизеров, опреснительных установок и др. установок в единый комбинированный цикл с высокой эффективностью [89, 107, 116, 150].

В качестве основного элемента гибридной энергоустановки выступает твердооксидный топливный элемент. ТОТЭ является перспективной технологией для генерации энергии. Главная особенность этого устройства заключается в работе при высоких рабочих температурах, что позволяет достигать сверхвысокой электрической и тепловой эффективности независимо от размеров системы. В практике применяют основные типы ТОТЭ: трубчатые, микротрубчатые и планарные (плоские).

Для гибридных энергоустановок лучше всего подходят высокотемпературные топливные элементы (топливный элемент на расплавленных карбонатах и твердооксидный топливный элемент). ТОТЭ использует любое газообразное и жидкое углеводородное топливо (водород, природный газ, пропан, биогаз, дизельное топливо, авиационный керосин и т.д.) и по своим рабочим параметрам наиболее пригоден для создания крупных энергетических установок. Рассматривая ТОТЭ как основное оборудование системы, можно получить электрический КПД около 50%, а для достижения более высоких показателей – соединить ТОТЭ с силовой установкой в комбинированном цикле с использованием теплоты и получить более 65% общего КПД системы. Рабочая температура от 600 до 1000°C, электролит используется твердый цирконий, стабилизированный иттрием [165].

В качестве действующих реагентов в электрохимических реакциях в ТОТЭ используются водород и кислород, которые получают после очистки и риформирования поступающего углеводородного топлива и воздуха. Риформирование может быть внутренним или внешним [6, 108, 163]. При внешнем исполнении, часто применяющемся для переработки сложных видов топлива (биогаз, газовые отходы), реакция эндотермического парового риформинга и электрохимическая реакция топливных элементов выполняются отдельно в разных блоках, и между обеими операциями нет прямой теплопередачи. В случае внутреннего процесса риформинг и электрохимическая конверсия происходят вместе в анодном отсеке, либо с условием теплопередачи между отсеками, и поэтому нет необходимости в устройстве отдельного блока [67, 89]. Для энергетических систем, работающих на метане или природном газе, более дешевым вариантом, позволяющим обеспечить утилизацию тепла анодных газов, является внутренний риформинг [109, 118, 162]. Выбор способа риформинга топлива значительно влияет на производительность топливных элементов и гибридных энергосистем [66, 99].

Таким образом, обширная часть научных исследований по изучению гибридных энергетических установок с высокотемпературным топливным

элементом направлена на изучение характеристик и режимов работы гибридных систем, использующих различные виды топлива, в основном водород. Сферы, особенности и возможности использования гибридных систем на тепловых электростанциях обсуждаются слабо. Кроме того, не проводится сравнение возможностей гибридных систем с различными схемами комбинированного производства тепла и электроэнергии в энергетике.

Электрохимическая реакция, происходящая в ТОТЭ, кроме электроэнергии выделяет большое количество тепла, которое может быть выгодно использовано для целей когенерации (отопление помещений, производство горячей воды, централизованного отопления, производства пара и т. д.) [11, 84]. Показано, целесообразность применения энергоустановок на основе топливных элементов в системах собственных нужд тепловых газомазутных и газовых электростанций. Использование теплоты гибридной энергоустановки для подогревателей сетевой воды позволяет заменить часть сетевых подогревателей ТЭС, а также можно существенно снизить расход топлива на ТЭС с циклом Ренкина и гибридной энергосистемой. [66].

На рисунке 1.1 приведена система ТОТЭ с устройством внешнего риформинга топлива. Установка может использоваться в качестве микро-ТЭЦ для объектов социального и жилищного сектора. ТОТЭ киловаттного класса мощности работает следующим образом: природный газ поступает на предварительный этап очистки (десульфуризации), затем в риформатор топлива для превращения в синтез-газ и далее в стек ТОТЭ для выработки электрической и тепловой энергии. Выходящие с анода и катода ТОТЭ газы содержат непрореагировавшие остатки воздуха и топлива и направляются в камеру сгорания для дожига. После камеры сгорания газы имеют температуру 900 – 1000 °С и направляются для предварительного подогрева входных топливных и воздушных потоков, производства пара и подогрева реакции риформинга топлива [104].

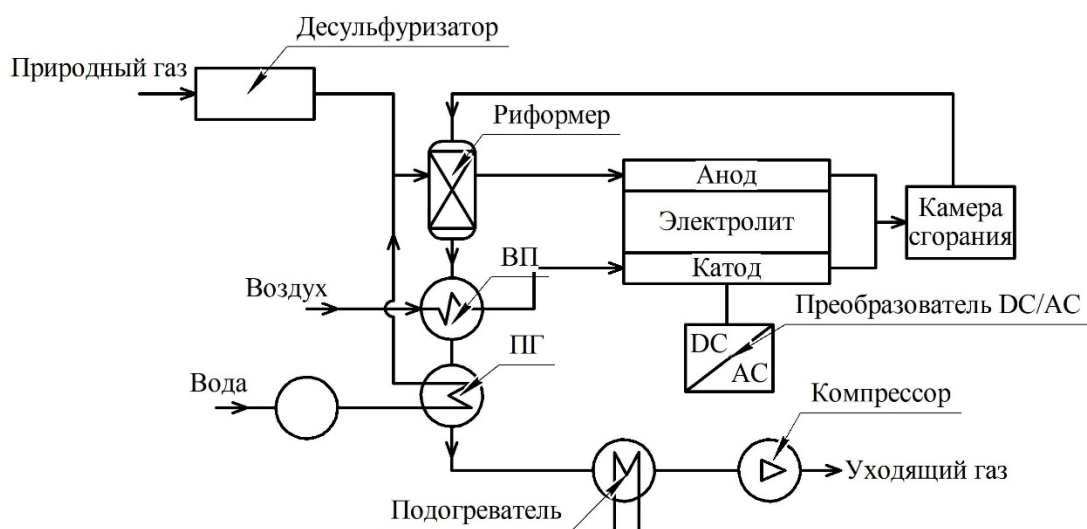


Рисунок 1.1 – Система ТОТЭ, работающая на природном газе, в конфигурации микро-ТЭЦ.

После совершения работы на нагрев входных газовых потоков и парогенератора отходящие газы отдают тепло в отопительную сеть с уровнем температуры 30–60°C для отопления жилых помещений и 80–130°C для промышленных тепловых сетей. Теплообменник на конце системы охлаждает отходящие газы, после чего нагнетательный вентилятор создает разницу давлений в холодных отходящих газах для всасывания газового потока через всю систему.

Температура газов на выходе из электрохимической системы не превышает 300°C. Этот результат препятствует воплощению идеи использования ТОТЭ в качестве источника тепла для вторичного термодинамического процесса. Исследователи предложили ряд решений объединения топливного элемента и газовой турбины тепловыми газовыми потоками. Таким образом тепло, вырабатываемое обеими установками эффективно используется на подогрев топлива, воздуха, для риформинга топлива и др. Так, например, производительность ТОТЭ может быть повышена за счет использования газовой турбины в качестве поставщика катодного газа (воздуха) вместо типичного воздушного компрессора с выходным предпусковым подогревателем [105].

При выборе рабочего давления для топливного элемента необходимо учитывать его эффективную и надежную работу. Эксплуатация топливного

элемента при атмосферном давлении характеризуется простотой и надежностью системы. Такой режим позволяет ТОТЭ быть независимым от газовой турбины за счет связи только через теплообменники. При данной связке обеспечивается надежность и безопасность работы топливного элемента, так и газовой турбины.

При эксплуатации топливного элемента в условиях высокого давления увеличивается выходная мощность топливного элемента и происходит снижение различных электрохимических потерь, что приводит к большей достижимой эффективности (в первую очередь к улучшению электрохимической кинетики). В этом случае ТОТЭ выступает в качестве камеры сгорания ГТ, что еще больше ограничивает область эксплуатации систем ТОТЭ-ГТ [87].

В состав технологической схемы гибридной установки включено вспомогательное оборудование в различных вариантах исполнения для обеспечения соединения между аппаратами и эффективной передачи тепловых потоков: компрессоры, эжектор, теплообменники, рекуператор, камера сгорания, вентиляторы.

Эффективность газовых турбин варьируется от 29-45%, в зависимости от модели турбины, свойств топлива и условий эксплуатации. В работе [102] предлагается интеграция ТОТЭ в работу электростанции с ГТ эффективностью 30% для повышения общего энергопроизводства и экономичности системы. Суммарная электрическая мощность системы составляет 18,9 МВт, из которой 9,3 МВт – это мощность ТОТЭ. Установки в гибридной системе предлагается соединять следующим образом: отработавшие в ГТ газы используются для предварительного нагрева реагентов ТОТЭ; отработавшие газы из стека ТОТЭ, направляются для предварительного нагрева сжатых газов, поступающих в турбину. Предварительный нагрев питающих топливный элемент газов повышает его рабочую температуру и, следовательно, ведет к лучшей производительности. Предварительный нагрев газов помогает увеличить эффективность ГТ и уменьшить количество необходимого топлива для сгорания. Такая схема позволяет значительно повысить производительность ТОТЭ и ГТ в совместной работе (рисунок 1.2).

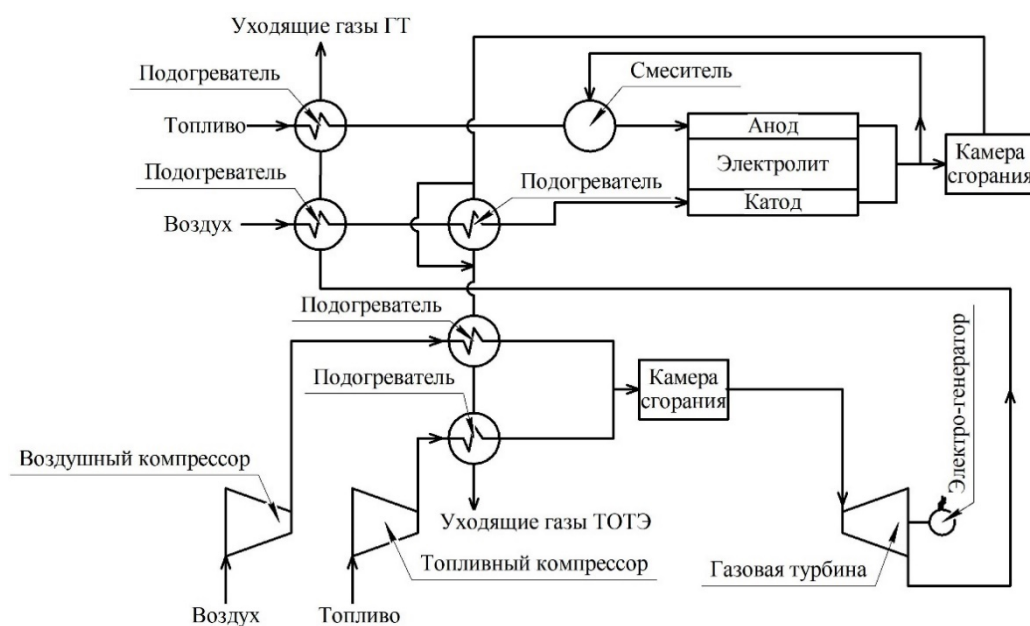


Рисунок 1.2 – Гибридная система ТОТЭ-ГТ мощностью 18,9 МВт.

Результаты показывают, что общая эффективность системы при объединении увеличивается с 30% до 48,5%, а затраты на производство электроэнергии снижаются с 5,46 до 4,54 единиц за кВт*ч.

Возможность создания крупной энергетической системы для использования на тепловых электрических станциях и для энергоснабжения социальных объектов была исследована A.S. Arsalis [72]. Технологическая схема комбинированного производства тепла и электроэнергии представляет собой тригенерационный цикл, который целесообразен для больших мощностей и может использоваться на тепловых электрических станциях. Гибридная система состоит из последовательно соединенных тепловыми потоками установок ТОТЭ, газовой турбины и паровой турбины (ПТ). ТОТЭ представлен трубчатой конфигурацией Siemens. В состав электрохимической установки входит риформер топлива и осуществляется рециркуляция анодных выхлопных газов (рисунок 1.3). В работе исследованы три различных электрических мощности установки: 1,5 МВт, 5 МВт и 10 МВт. По мнению авторов, гибридная конфигурация ТОТЭ-ГТ-ПТ может быть использована для сверхэффективного производства электроэнергии и тепла. В частности, в установке 10 МВт показатель КПД достигает 73,7%. Для системы мощностью 1,5 МВт цикл ТОТЭ-ГТ-ПТ не так привлекателен и эффективен, как 5 МВт или 10

МВт, потому что газовая турбина и особенно паровая турбина малоэффективны при небольших размерах, что приводит к снижению общей эффективности системы.

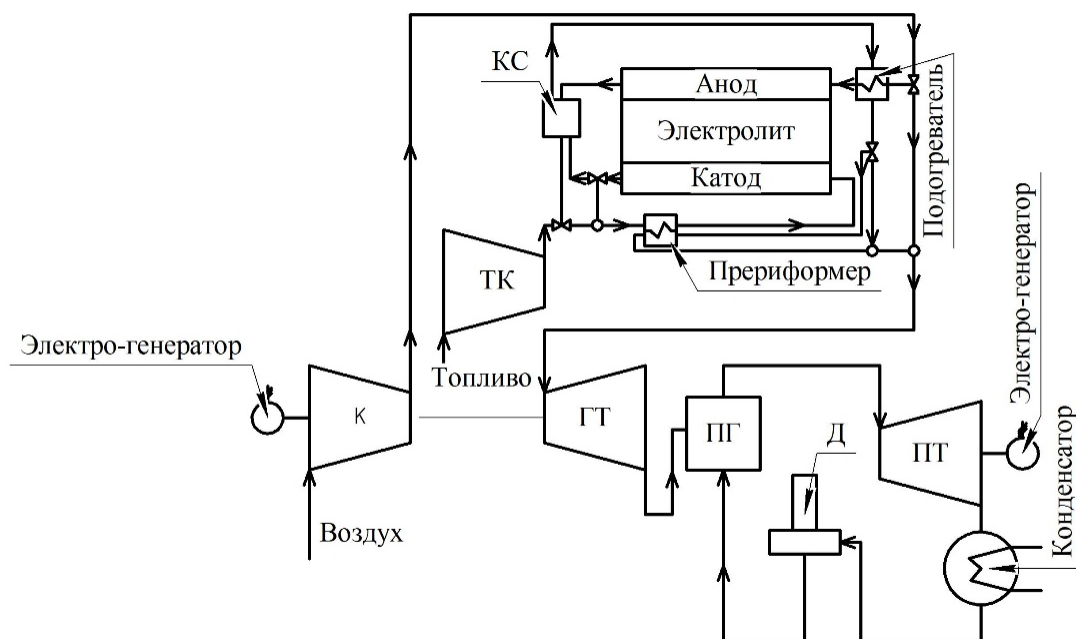


Рисунок 1.3 – Принципиальная схема гибридной системы ТОТЭ-ГТ-ПТ.

Таким образом, можно сделать выводы, что на эффективность и производительность систем комбинированного производства тепловой и электроэнергии с использованием высокотемпературного твердооксидного топливного элемента влияет архитектура, размеры и мощность входящих в состав установок, направление тепловых связей рассматриваемой компоновки, наличие дополнительной камеры сгорания и др. параметры. Для гибридной системы киловаттного класса мощности в диапазоне от 250 кВт до 1 МВт эффективность составляет 55 – 60%. В гибридной системе ТОТЭ-ГТ мощностью 5 – 10 МВт электрическая эффективность достигает 68%. Тепловая и электрическая общая эффективность находится на уровне 85 – 90%. Выбросы оксидов азота в значительной степени зависят от наличия в гибридной системе камеры сгорания, однако в этом случаях они значительно ниже, чем у газовой турбины в моноварианте [84].

Обобщающая информация на основе анализа литературных данных о существующих технологических схемах комбинированного производства

тепловой и электроэнергии с использованием высокотемпературного твердооксидного топливного элемента, их особенностях, архитектуре, условиях эксплуатации и эффективности представлены в таблице 1 (Приложение 1).

Только в компоновке с газовыми турбинами были разработаны и промышленно опробованы гибридные системы для производства энергии.

Самым известным опытно-промышленным образцом является энергосистема ТОТЭ-ГТ мощностью 220 кВт компании Siemens Westinghouse, установленная в Калифорнийском университете. Эта система стала первым демонстрационным объектом гибридной технологии ТОТЭ-ГТ. Другая аналогичная по составу разработка Siemens-Westinghouse достигла диапазона мощности 300–1000 кВт с электрической эффективностью 55 – 60% и общей эффективностью выше 75% [113].

Еще одно важное испытание гибридной системы ТОТЭ-ГТ было проведено компанией Mistubishi Heavy Industries. Принцип работы системы был в основном аналогичен тому, который использовался для проекта Siemens. Гибридная установка с трубчатым ТОТЭ с рабочей температурой около 1000°C, общей мощностью системы 200 кВт работала под давлением [164].

Имеются разработки у компании Rolls-Royce Fuel Cell Systems. Концепция стационарной системы твердооксидных топливных элементов RRFCFS мощностью 1 МВт была спроектирована, испытана и введена в эксплуатацию в 2008 году. Эта система состоит из генераторного модуля (который включает в себя стек топливных элементов), турбогенератор, топливный процессор и подсистему силовой электроники.

Аналогичный проект был также проведен компанией Allison Engine Company, с созданием и исследованием работы стека ТОТЭ и ГТ под давлением. В расчетной точке коэффициент давления составляет 7,0, показывая электрический КПД 67,0%. В дальнейшем улучшении компоновки системы можно увеличить эффективность на 3,0%. Выбросы NO_x составляли менее 1 ppm.

Mc Dermott Technology также разработала концептуальный проект гибридной системы на основе атмосферного планарного стека ТОТЭ. Компания

прогнозировала выработку электроэнергии в 700 кВт с электрическим КПД 70% [182]. К сожалению, экспериментальные данные по проектам Rolls Royce, Allison Engine Company, Mc Dermott Technology не опубликованы.

Еще один прототип ТОТЭ-ГТ с меньшей мощностью был испытан в Корее [143]. Исследователи KIER спроектировали и сконструировали систему выработки электроэнергии на планарном твердооксидном топливном элементе под давлением мощностью 5 кВт с предварительным риформатором для гибридной системы топливных элементов и газовых турбин. Стек ТОТЭ был изготовлен компанией Forschungszentrum Jülich в Германии, в то время как гибридная система была собрана и установлена в KIER. Авторы данного исследования сравнили производительность стека ТОТЭ в двух режимах работы: атмосферный, без интеграции с ГТ; под давлением, интегрированный с ГТ. При атмосферном давлении мощность установки ТОТЭ составляла 8,1 кВт с водородным топливом и 4,7 кВт для предварительно риформированного газа.

Таким образом, в литературе существует значительный задел по проектированию и оптимизации решений использования ТОТЭ, гибридных систем на основе интеграции твердооксидных топливных элементов и газовых турбин, а также других циклов когенерации и тригенерации для создания комбинированных систем производства тепла и электроэнергии. Экспериментальные исследования на лабораторных и пилотных моделях гибридных силовых установок не так подробно описаны в научной литературе. Это связано с высокими капитальными затратами, необходимыми для создания прототипов даже в лабораторных масштабах.

Переходу от теоретических расчетов конструкций гибридных систем к промышленному воплощению мешает ряд нерешенных проблем, связанных с соединением ТОТЭ с газовой/паровой турбиной, вариантами риформинга топлива, аспектами системы управления и расходами на оборудование, строительство и эксплуатацию.

1.2 Численные методы моделирования и программные пакеты расчета топливных элементов и гибридных энергоустановок

В настоящее время процесс создания промышленных установок, а в особенности объединения разных по свойствам, функциям и принципу работы установок в единую систему требует неразрывной связи с цифровыми технологиями и должен проходить через этап создания цифровых моделей, в идеале с предиктивным моделированием и созданием «цифровых двойников».

Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) относится к перспективным энергоресурсоэффективным технологиям. Однако проведение экспериментальных исследований для различных условий эксплуатации не всегда возможно с технической и экономической точек зрения. Зачастую бывает невозможно измерить все характеристики потоков, такие как температура, давление или распределение скоростей потока через ячейку, используя экспериментальные методы. Гораздо больше возможностей предлагает численное моделирование ТОТЭ [70, 126, 127]. Точное моделирование ТОТЭ - очень сложная задача, поскольку уравнения массы, импульса, энергии, заряда, переноса электронов и электрохимии нужно рассчитывать одновременно на границах жидкости, твердых тел и пористой среды. Эту физико-электрохимическую задачу с использованием большого количества задействованных параметров решают в коммерческих программных пакетах методом численного моделирования [69, 128].

Вычислительная гидродинамика (ВГ) известна как один из самых мощных инструментов для прогнозирования производительности новых конструкций еще до их изготовления, а также визуальной характеристики поля потока, что позволяет избежать дорогостоящих экспериментов. В литературе сообщается о многочисленных преимуществах внедрения методов ВГ, таких как: оценка геометрических изменений за очень короткое время по сравнению с лабораторными испытаниями, сокращение проблем масштабирования, способность изучать явления, происходящие в экстремальных условиях, и анализ первопричины, а не только эффектов [148, 177].

Задачи, решаемые численными методами, для топливного элемента сводятся к моделированию электрохимических процессов, конструкции коллекторов, моделированию производительности, влиянию микроструктуры электродов, анализу тепловых напряжений, разработке новых конструктивных элементов и материалов [158].

ANSYS Fluent/CFX и COMSOL Multiphysics были признаны наиболее мощными программными пакетами, способными решать высокосвязанные управляющие уравнения внутри высокотемпературных ТОТЭ. ANSYS/CFX, основанный на FVM, полезен при изучении каналов потока и моделировании различных конструкций коллекторов. ANSYS также может быть использован для проведения анализа механических напряжений-деформаций методами конечных элементов. С другой стороны, COMSOL Multiphysics является эффективным инструментом в изучении электролита или проведении анализа механических напряжений в микроструктуре ячейки [131, 132, 152].

На основе литературных данных можно выделить восемь тематических областей, связанных с моделированием и имитацией твердооксидных топливных элементов: (I) моделирование отдельных уровней, (II) альтернативные виды топлива для элементов, стеков и полных систем, (III) риформинг, (IV) влияние параметров работы, (V) тепловые эффекты, (VI) архитектура системы, (VII) деградация, (VIII) моделирование на уровне энергоблока (таблица 2. Приложение 1).

Таким образом, задачи, решаемые численными методами, сводятся преимущественно к моделированию электрохимических процессов, конструкции коллекторов, моделированию производительности, влиянию микроструктуры электродов, анализу тепловых напряжений, разработке новых конструктивных элементов ТОТЭ.

1.2.1 Математическое моделирование гибридных систем ТОТЭ-газовая турбина

В течение десятилетий многие исследователи проводили теоретический анализ и моделирование возможной конфигурации гибридной системы [78, 91, 100, 153, 173, 175], в том числе предлагались различные схемы в зависимости от конфигурации рекуператоров, анодной, катодной рециркуляции, внешнего и внутреннего риформинга [99]. Например, кафедра теплоэнергетики Лундского университета в Швеции реализовала проект, который был частью шведской национальной программы [151]. Общей целью была объективная оценка перспектив производительности и эксплуатационного поведения гибридных систем.

Значимые научные школы, занимающиеся разработкой гибридных топливных систем, находятся в Японии, Европе, США. В Российской Федерации численным моделированием гибридных установок занимаются в Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Национальном исследовательском университете «МЭИ», Ивановском государственном энергетическом университете им. В.И. Ленина, МГТУ им. Н.Э. Баумана, госкорпорации Росатом.

В отечественной литературе есть несколько исследований, связанных с термодинамическим анализом, проектированием и моделями производительности [3, 11, 15].

Основными задачами, поставленными перед исследователями, является изучение воздействия на работу твердооксидных топливных элементов термодинамических параметров электрохимических превращений в топливном элементе, состава топлива и образующихся продуктов реакции [60]. Всестороннее исследование было проведено A.F. Massardo, F. Lubello [144], которые исследовали производительность внутреннего риформинга твердооксидных топливных элементов и комбинированных циклов с газовой турбиной. Они разработали математическую модель, имитирующую стационарную работу топливного элемента. В работах D. Cocco, V. Tola [98] был проведен сравнительный анализ

производительности систем ТОТЭ-микротурбина, работающих на метане и метаноле. Был разработан полезный набор корреляций, позволяющих непосредственно оценивать напряжение стека ТОТЭ в известных условиях эксплуатации [77].

Не менее актуальным является вопрос риформинга подаваемого топлива, разрабатываются катализаторы и различные технические решения для осуществления внешнего или внутреннего риформинга с обсуждением возможных преимуществ [12, 47, 58, 61, 97].

Объединенные модели рассматривают топливные элементы и другие компоненты как единую сгруппированную систему. Такой способ имеет более простой процесс решения, что позволяет снизить время вычислений. Существует большое количество экспериментальных данных и математических расчетов для таких компонентов, как компрессоры, турбины и теплообменники, поэтому они могут быть смоделированы довольно точно, несмотря на сгруппированный подход. Кластерный подход в моделях ТОТЭ также облегчает расчет несложных изменений между различными геометриями системы. Соответственно, сгруппированные модели легче сравнивать с результатами эксперимента. Недостатком сгруппированных моделей ТОТЭ является учет только средних значений параметров, и из этого следует, что для проверки нежелательных эффектов, таких как термический крекинг, коксование или локальное превышение температурных пределов, необходимо более детальное исследование ячейки. Этой проблемы можно частично избежать, используя сгруппированную модель для системных вычислений и подробную модель для проверки достоверности результатов [94].

Всесторонний обзор литературы выявил лишь несколько научных статей, в которых изучалась необратимость комбинированного цикла ТОТЭ-газовая турбина с применением второго закона термодинамики. Коллектив авторов [87] смоделировал гибридную систему ТОТЭ-газовая турбина с внутренним риформингом с подачей метана на основе первого и второго закона термодинамики. Анализ эксергии был использован для поиска термодинамических потерь в каждом элементе и оценки рабочих потенциалов потоков и тепловых

взаимодействий. Показано влияние рабочих параметров на балансы первого и второго закона [96].

Хотя моделирование топливного элемента является трехмерной (3-D) и зависящей от времени задачей, используя соответствующие допущения, оно может быть уменьшено по сложности до стационарной, 2-D, 1-D или 0-D задачи для конкретных приложений и целей. Большинство симуляций гибридных систем в открытой литературе являются 0-D моделями. В таком типе моделирования для определения выходных переменных на основе входных значений используется ряд математических формулировок. Топливный элемент обрабатывается как безразмерная коробка, отсюда и термин «коробочное моделирование», используемый некоторыми авторами [110]. Несмотря на большое количество допущений и упрощений в этом методе, крайне важно изучить влияние различных эксплуатационных параметров на производительность цикла в целом, выполнить анализ чувствительности и сравнить различные конфигурации.

Различные программные пакеты и языки программирования были использованы в моделировании ТОТЭ-газовая турбина [99]. Коммерческие модели для гибридных систем пока недоступны, и поэтому все моделисты обычно разрабатывают свой собственный инструмент с надлежащими деталями и допущениями. Обычно их можно сгруппировать в два начальных класса. В первой категории комплексные модели используют языки программирования, такие как FORTRAN, или высокоуровневого программного обеспечения, такого как платформа MATLAB / Simulink, для решения управляющих уравнений системы, в то время как второй подход позволяет разработчикам моделей использовать коммерческое программное обеспечение, такое как Aspen Plus, для моделирования обычных компонентов цикла.

Основные направления для математического моделирования процессов в гибридной системе ТОТЭ-ГТ по результатам анализа литературных данных сформированы в таблице 3 (Приложение 1).

1.3 Подготовка топлива для энергетических установок

Миллионы тонн твердых, жидких, газообразных отходов производятся в результате различных бытовых, сельскохозяйственных и промышленных видов деятельности по всему миру каждый год. Если не принимать комплекс организационных мер на уровне государства по управлению и утилизации отходов, то человечество может столкнуться с серьезными проблемами воздействия на здоровье и экологию. В то же время по всему миру ежедневно сжигается огромное количество угля, нефти и природного газа для выработки тепловой и электроэнергии. Чрезмерное и нерегулируемое использование ископаемых видов топлива не только оказывает давление на и без того ограниченные ресурсы, но и является основным источником загрязнения окружающей среды. В связи с этим научное сообщество постоянно ищет возобновляемые и альтернативные источники топлива, с одной стороны, и экологичные способы управления отходами, с другой стороны [79]. Эти две большие проблемы, стоящие перед мировой общественностью в настоящее время, можно объединить и решить разработкой и внедрением технологий утилизации отходов в циклах производства чистой возобновляемой энергии. Технологии утилизации предлагают преобразование отходов в формы топлива, такие как биоэтанол, биобутанол, биогаз, биогитан, СПГ и синтез-газ с помощью процессов сжигания, пиролиза, газификации или биологической обработки, например, анаэробного сбраживания и ферментации, а также комбинации различных технологий, которые могут быть использованы для удовлетворения растущего спроса на энергию. Одновременно с сохранением окружающей среды технологии утилизации отходов обеспечивают устойчивые поставки топлива. Выбор соответствующего сырья и эффективной технологии производства биотоплива имеет огромное значение для производства высококачественного продукта со снижением воздействия на окружающую среду. Различные аспекты утилизации отходов через чистые возобновляемые источники энергии для устойчивого развития общества имеют первостепенное значение в современных условиях и относятся к приоритетным направлениям развития науки, техники и технологий в России и мире.

Интерес к использованию промышленных отходов в качестве топлива в значительной степени обусловлен высоким содержанием метана, высокой теплотворной способностью, постоянным производством, относительно низкой стоимостью сырья и увеличением ресурсного потенциала (из-за роста спроса и населения), необходимостью улучшения экологии и переработки отходов.

Альтернативным вариантом использования отходов нефтепроизводства может явиться переработка их в качестве топлива в термодинамическом цикле газо-поршневой установки, газовой турбины, электрохимическом цикле высокотемпературного топливного элемента или в гибридном цикле топливный элемент-газовая турбина.

На примере биогаза, полученного переработкой сточных вод, в таблице 4 (Приложение 1) представлено сравнение различных технологий, которые можно использовать для утилизации промышленных отходов [171].

Поршневые двигатели и топливные элементы обеспечивают высокую электрическую эффективность и хорошо подходят для малых и средних потребителей мощности. Газовые турбины, рассчитаны на высокую производительность. Поршневые двигатели надежны, экономичны, оптимизированы для биогазового топлива, следовательно, могут использоваться и на промышленных отходах, коммерчески доступны. В отличие от газо-поршневых установок у газовых турбин ниже электрическая эффективность и высокая чувствительность к условиям окружающей среды. Кроме того, газовые турбины требуют высокого давления топлива на входе, а компримирование топлива является дорогостоящей и энергоемкой процедурой. Топливные элементы очень эффективны и предлагают относительно низкие выбросы загрязняющих веществ по сравнению с другими технологиями, благодаря прямому преобразованию химической энергии в электричество вместо сжигания. Тем не менее, как относительно новая технология, они очень капиталоемкие. Общая стоимость проекта системы топливных элементов на нефтегазовых отходах еще больше увеличивается из-за необходимости чрезвычайно высокой чистоты топлива, что требует эффективной системы предварительной подготовки промышленных

газовых отходов. Гибридная система ТОТЭ-ГТ, сочетающая электрохимический и термодинамический циклы, позволяет достичь электрическую эффективность более 60%, но сама система насыщена установками, потоками между ними, сложная в управлении и обслуживании. Кроме того, гибридные системы представлены в виде опытно-промышленных образцов только для малой мощности, не более 250 кВт. Более производительные системы рассчитаны теоретически в коммерческих программных пакетах численного моделирования.

1.3.1 Влияние состава топлива на энергетические характеристики системы ТОТЭ-ГТ

За последние годы представлено множество работ по применению различных видов топлива в гибридной системе ТОТЭ-ГТ и другом оборудовании [103]. Биотопливо является экологически чистым и возобновляемым источником и имеет большую долю в производстве энергии из возобновляемых источников. Энергоустановки на биотопливе экологичны и их использование имеет много положительных аспектов [83].

В литературе имеются исследования и разработки в области ТОТЭ для биогаза по оценке производительности системы с акцентом на установление допустимых условий эксплуатации [137], методах риформинга биогаза [157], влиянии загрязняющих веществ на активность никелевого катализатора [167, 184], и экспериментальных исследованиях малой мощности [119]. Промышленные усилия по коммерциализации технологии ТОТЭ для применения с биогазом варьировались от эксплуатации пилотной установки мощностью 20 кВт на свалочном газе до установки мощностью 6 МВт, запланированной для центра обработки данных [171].

Термодинамические эффекты гибридной системы ТОТЭ-ГТ на топливе из биомассы были изучены [75] С. Bang-Møller, М. Rokni (2010). Смоделировали три типа систем: газовая турбина, топливный элемент и гибридная система с топливным элементом. Все установки питались топливом из биомассы. При изучении производительности КПД газотурбинной установки составил 28%, а КПД

топливного элемента составил 36% за счет производства электроэнергии. Объединив топливный элемент и газовую турбину, авторы достигли КПД 50% и изучили эксплуатационные параметры, такие как давление и температура на производительность системы.

S. Wongchanapai и соавторы (2013) [176] исследовали гибридную систему ТОТЭ-ГТ на биогазе. В работе анализировались коэффициенты использования топлива, входная температура и давление топлива для газовой турбины и их влияние на общую эффективность гибридной системы. Также рассматривались такие параметры, как соотношение тепла и мощности установок, соотношение мощности газовой турбины и мощности топливных элементов, и производительность топливных элементов.

A. Nagen и соавторы (2017) [119] изучали производительность твердооксидного топливного элемента на биотопливе. Биотопливо перерабатывалось в системе парового риформинга. Авторы обнаружили влияние биотоплива на повышение эффективности системы и показали возможность работы такой установки в течение 3500 часов.

D. Saebea и соавторы (2017) [160] использовали паровой риформинг этанола для гибридной системы ТОТЭ-ГТ. В работе были исследованы такие параметры как давление, коэффициент утилизации топлива, эффективность турбины и компрессора, а также их влияние на общую производительность системы.

J.J. Ramírez-Minguela и соавторы (2018) [156] изучили работу ТОТЭ на различных видах топлива, включая биотопливо, произведенное из сельскохозяйственных и промышленных отходов, и возможность их применения в гибридных энергоустановках. С помощью термодинамического анализа топливного элемента авторы обнаружили, что около 40% генерации энтропии в топливном элементе было связано с падением напряжения в топливном элементе, а 30% общей генерируемой энтропии связано с риформингом и паровым сдвигом метана. Был сделан вывод, что максимальное количество генерации энтропии связано с метаном.

Z. Ghaffarpour и соавторы (2018) [114] провели термодинамический и экономический анализ интегрированной системы, состоящей из ТОТЭ, ГТ и цикла Ренкина с продуктом газификации биомассы. Изучая термодинамические параметры, такие как рабочее давление и рабочая температура системы, расход топлива, плотность тока и степень сжатия в компрессоре на производительность системы и общую стоимость всей системы, было обнаружено, что топливо из опилок имеет лучшие экономические и термодинамические характеристики, чем топливо, произведенное из твердых городских отходов и остатков пищи.

O.J. Ogorure и соавторы (2018) [149] работали над интегрированной системой, включающей газификатор биомассы, твердооксидный топливный элемент, газовую турбину, парогенератор, абсорбционный чиллер и цикл Ренкина, работающих на сельскохозяйственных отходах и отходах животноводства. Проектный цикл имел общую производственную мощность 5,26 МВт и энергоэффективность 63,62%. Проводился технический, экологический и экономический анализ этой системы. Результаты показали, что количество выделяемого углекислого газа составило 141,2 кг на мегаватт-час произведенной электроэнергии.

K. Yang и соавторы (2019) [180] провели термодинамическое и экономическое исследование системы производства электроэнергии, отопления и охлаждения, питаемой комбинацией ископаемого топлива и биотоплива, полученного из отходов отеля. Изучив производительность этой системы в летний и зимний сезоны, авторы обнаружили, что эффективность эксплуатации системы была равна 8,06% и 12,23%, соответственно. Также себестоимость продукции зимой была значительно выше, чем летом.

В целях повышения эффективности выработки электроэнергии для установки водоподготовки M. Gandiglio и соавторы (2019) [111] использовали твердооксидный топливный элемент, работающий на биогазе, в котором дополнительная тепловая мощность от топливного элемента использовалась для установки анаэробного реактора.

А. Habibollahzade и соавторы (2019) [118] работали над твердооксидным топливным элементом, системой газификации биомассы с различными газификационными агентами и твердооксидным электролизером, который получает электроэнергию от выходной мощности газовой турбины. Как указано в результатах, использование углекислого газа в качестве газифицирующего агента приводит к меньшим выбросам углекислого газа и более высокому производству водорода.

В работе [77] рассматривали влияние различных видов топлива, включая природный газ, биотопливо, топливо из сельскохозяйственных отходов и промышленных отходов, синтез-газ, биогаз сточных вод, газифицированную биомассу на производительность системы. Было показано, что природный газ с содержанием метана 97,5% имел самую высокую производственную мощность в 879,3 кВт. Самая низкая производственная мощность была у газифицированной биомассы (45,44 кВт), а синтез-газ с низким содержанием метана (1,5%) давал более высокую мощность (237,88 кВт), чем другие виды биотоплива из-за высокого уровня CO в его составе (60,2%). Анализ работы гибридных циклов ТОТЭ–ГТ с рециркуляцией анодных газов и с внешним риформингом показал значительную разницу в эффективности работы всей гибридной системы. Хотя эффективность и выходная мощность двух циклов были схожи, удельная работа цикла с анодной рециркуляцией была намного выше, чем в цикле с внешним риформингом, что означает более низкие капитальные затраты на первую конфигурацию для той же выходной мощности. Также была выше выходная мощность ТОТЭ в цикле с анодной рециркуляцией, тогда как выходная мощность газовой турбины была выше в цикле без анодной рециркуляции. Диапазон КПД гибридной системы с рециркуляцией анодных выхлопных газов и без нее составляет 59,8–74,6% и 58,6–75,1%, соответственно. Диапазон для КПД ТОТЭ составляет 20,1–58,2% и 19,3–50,3%, соответственно.

Х. Lv и соавторы [142] исследовали влияние состава топлива на термодинамические характеристики гибридной системы. Результаты показали, что эффективность гибридной системы составила 61,7% при использовании метана в

качестве расчетного топлива, и снизилась до 53,5% и 49,2%, соответственно, при использовании синтетического газа и газа из биомассы.

M. Santin и соавторы [162] использовали метан (CH_4) в качестве расчетного топлива, а метанол и керосин в качестве неконструкционных топлив для исследования термодинамических и экономических характеристик гибридной системы мощностью 500 кВт. Результаты показали, что эффективность системы снижалась в разной степени при использовании неконструкционных топлив. Однако в случае с метанолом были получены хорошие экономические показатели.

F. Zabihian и соавторы [181] сравнили выходную мощность гибридной системы, эффективность, удельную энергию и другие характеристики при использовании различных видов газов из биомассы и метана в качестве топлива. Результаты показали, что эффективность системы варьировала от 59% до 75% при использовании газа из биомассы в качестве топлива.

M. Sucipta и соавторы [169] создали математическую модель гибридной системы ТОТЭ-ГТ для исследования влияния различной концентрации H_2 , CO , CO_2 , H_2O и N_2 . Результаты показали, что изменения содержания водорода и воды не оказали явного влияния на производительность системы, изменение концентрации азота может привести к снижению эффективности системы на 2%, повышение уровня CO и CO_2 оказало аналогичное азоту влияние на производительность системы.

Результаты исследования [109] показывают, что при подаче в топливный элемент биогаза с эквимолярным количеством метана и углекислого газа предотвращается осаждение углерода и достигается максимальная удельная мощность. Однако удельная мощность ТОТЭ на биогазовом топливе примерно на 19% меньше, чем на водородном топливе, и это следует учитывать при проектировании биогазовой системы ТОТЭ.

Сравнение производительности системы при заправке синтез-газом и метаном показало, что выходная мощность, удельная работа и эффективность системы увеличиваются при замене синтез-газа метаном. При проведении анализа работы системы при заправке широким спектром видов топлива было обнаружено,

что КПД гибридного цикла ТОТЭ-ГТ может составлять от 59% до 75%, в зависимости от типа топлива на входе. На все остальные характеристики и эксплуатационные параметры циклов также значительно повлиял тип топлива на входе, что подчеркивает важность оценки возможных вариаций состава топлива и его влияние на производительность гибридных циклов ТОТЭ-ГТ [181].

В результате, можно отметить, что изменения в составе входного потока топлива существенно воздействуют на работу гибридной системы ТОТЭ-ГТ. Когда температура реакции и состав композиции не соответствуют термодинамическим и химическим ограничениям, происходит ухудшение рабочих характеристик топливных элементов вследствие термического крекинга и образования отложений углерода. Совокупное воздействие двух предыдущих факторов способствует изменениям термодинамических характеристик других аппаратов и установок, таких как компрессор, газовая турбина. К основным проблемам, связанным с топливными потоками внутри ТОТЭ и их воздействием на производительность и эффективность всей гибридной системы, относятся: проблема истощения топлива, отложения углерода, отравление катализаторов серой. Исследование влияния колебаний состава топлива на термодинамику процесса, безопасность, и характеристики нагрузки гибридной системы являются не только дополнением к текущим исследованиям, но и создают теоретическую базу для разработки будущих стратегий управления и противодействия изменениям в работе гибридной энергоустановки от состава топлива.

Исследования по производительности и техническим характеристикам гибридных систем на промышленных отходах нефтепроизводства в литературе представлены в недостаточном количестве.

1.3.2 Очистка и кондиционирование топлива

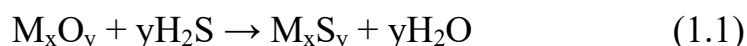
Серосодержащие соединения необходимо удалять перед использованием на энергетическом оборудовании из-за их коррозионной природы. Кроме того, в процессе горения образует оксиды серы (SO_x), которые загрязняют экологию. В ТОТЭ соединения серы связываются с никелевым катализатором и блокируют его.

Большинство используемых углеводородных топлив, таких как природный газ, синтез-газ, полученный из углей и биогаз содержат определенное количество серы, которая отравляет анодный катализатор [174]. Соединения серы в топливе блокируют активные реакционные участки и ухудшают каталитическую и электрохимическую активность анодных материалов. Топливо из биомассы содержит меньше серы, чем ископаемое топливо. Содержание сероводорода в биосингазе может варьироваться от 20 ppm до 200 ppm [61]. Хотя адсорбция серы на Ni обратима при низких концентрациях (0,2 ppm), при более высоких концентрациях может произойти массовое превращение материала анода в сульфид никеля и вызвать необратимое повреждение катализатора [120]. Поэтому без надлежащей предочистки топлива от серосодержащих агентов ТОТЭ не будут готовы к практическому использованию углеводородного топлива.

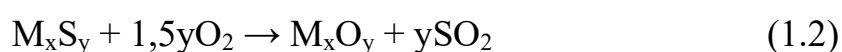
Существует несколько возможных способов уменьшения содержания серы в топливном газе или смягчения ее воздействия на материал анода. В первую очередь это добавление априорной стадии десульфуризации для удаления сернистых веществ из топливного газа перед его отправкой в ТОТЭ [80]. Однако такой этап увеличивает стоимость процесса и усложняет систему. Следующим мероприятием является разработка каталитических материалов для анодов ТОТЭ, нейтральных по отношению к сере. Это актуально для практического применения различных углеводородных топливных газов в ТОТЭ и для снижения капитальных и эксплуатационных расходов таких систем без дорогостоящих предочистных сооружений [90, 136, 174].

Один из критериев работы ТОТЭ на углеводородном топливе - это регулирование содержания сернистых соединений. Для поддержания минимально-допустимой концентрации применяют способ адсорбционной десульфуризации, например, с использованием следующих составов: оксид цинка, титанат цинка, цинк-феррит, на основе меди или на основе церия, цеолитов, угля и др. Использование смешанных сорбентов для удаления соединений серы было предложено P.V. Aravind et al. [71].

Удаление H_2S обычно производится оксидами металлов. В общем виде, уравнение реакции десульфуризации выглядит следующим образом:



Адсорбенты на основе оксидов металлов могут быть разделены на регенерируемые и одноразовые. Одноразовые адсорбенты обычно включают кальций и впрыскиваются в газификатор. Регенерируемые адсорбенты в основном используются в отдельном реакторе с неподвижным слоем после газификатора, что облегчает регенерацию используемого адсорбента. В общем виде, оксид металла может быть регенерирован с помощью следующей реакции:



Существует несколько оксидов металлов, которые могут быть использованы для десульфуризации топливного газа. R.E. Ayala, V. Venkataramani [73] показали, что только сорбенты на основе цинка, цезия или оксида меди способны снижать H_2S ниже 1 ppm. В литературе отмечены исследования с сопоставимыми результатами [106].

В целом, очищающая способность различных оксидов выглядит следующим образом:



причем оксиды молибдена и далее способны очищать до уровня менее 1 ppm.

Преимущества и недостатки адсорбентов, наиболее часто применяющихся для очистки топлива от соединений серы, представлены в таблице 5 (Приложение 1).

Другие методы десульфуризации включают биодесульфурацию с использованием бактерий для содействия деградации H_2S , мембранную десульфурацию с использованием мембраны для селективного отделения загрязняющих веществ от топлива и окислительную десульфурацию [135]. Стоимость и сложность зависят от конкретных требований к десульфуризации, которые определяют давление и температуру, необходимые для снижения уровня серы для безопасной эксплуатации системы ТОТЭ [82].

Для регенерации адсорбентов используют термическую обработку в диапазоне 150-700°C, а также промывку органическими растворителями.

Некоторые методы, используемые для регенерации традиционных катализаторов, отравленных серой, могут быть непосредственно применены для регенерации анодных материалов ТОТЭ, отравленных серой. К таким методам относится термическая обработка в кислороде, водороде, парах воды, а также других восстановителях или окислителях для удаления серы на анодах [124, 139, 140, 155, 183]. Сообщалось также, что электрохимические методы повторного окисления [138, 168] или смещения электродного потенциала [49, 50] восстанавливают отравленные серой аноды ТОТЭ.

Таким образом, сера, присутствующая в нефтяных фракциях, токсична и крайне опасна для окружающей среды и оборудования. Адсорбционная десульфуризация - это многообещающий недорогой метод удаления соединений серы путем адсорбции в условиях окружающей среды. Для этих целей используются следующие адсорбенты: оксиды металлов, цеолиты, металлоорганические каркасы, модификации углерода, биомасса и адсорбенты на основе промышленных отходов. Цеолиты являются перспективными из-за однородных пор, высокой стабильности и способности к ионному обмену. Металлоорганические каркасы также обеспечивают сорбционную способность благодаря своей сверхвысокой пористости. При включении ионов металлов в структуру цеолитов и металлоорганических каркасов адсорбционная способность увеличивается.

Разработка недорогих селективных адсорбентов серосодержащих соединений является актуальной и насущной областью исследований. Параметры процесса, такие как время контакта между адсорбатом и адсорбентом, начальная концентрация серы, количество адсорбента и рабочая температура, оказывают значительное влияние на эффективность процесса десульфуризации.

1.3.3 Технологии декарбонизации производства тепловой и электрической энергии

Для улучшения благосостояния и защиты нашей планеты был разработан призыв к действию, исходящий от всех стран — бедных, богатых и среднеразвитых — цели устойчивого развития (ЦУР) до 2030 г. Организации Объединенных Наций. Мировое сообщество предпринимает значительные усилия в вопросах повышения экономического роста и сокращения уровня бедности, развивая сферы образования, здравоохранения, социальной поддержки и занятости. Также решаются вопросы изменения климата и охраны окружающей среды. Управление выбросами парниковых газов относится к ЦУР 13 – Принятие срочных мер по борьбе с изменением климата и его последствиями и предполагает достижение «чистого нулевого уровня выбросов парниковых газов к 2050 году». В Российской Федерации разработано распоряжение Правительства от 29.10.2021 г. «Об утверждении стратегии социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года», предусматривающее реализацию мер по ограничению выбросов парниковых газов.

Применение технологий улавливания углекислого газа в энергетических установках и системах повышает среднюю стоимость процесса на 35%, в зависимости от метода производства энергии [172]. Сейчас актуальным становится разработка стратегий улавливания и систем с последующей утилизацией CO₂, которые могут снизить экономические затраты и будут иметь более высокую эффективность выработки энергии.

Снизить негативное воздействие выбросов CO₂ можно с помощью разработки и внедрения технологий улавливания и хранения углерода (CCS) и улавливания, и использования углерода (CCU).

В настоящее время в России не реализуются ни один из CCS/CCU проектов, однако по ряду причин их внедрение является перспективным и может привести к экономическим и значительным общественным эффектам. По мнению экспертов, ископаемое топливо будет играть важную роль в удовлетворении энергетических потребностей России на протяжении ближайших десятилетий. Дальнейшая

ориентация на традиционные источники энергии поддержит спрос на технологии защиты окружающей среды, включая CCS/CCU технологии. В проекте CCS/CCU затраты на производство, эксплуатацию и обслуживание являются основным барьером для их широкого внедрения. Результатом таких технологий могут стать дополнительные объемы нефтепродуктов, метана и других минеральных ресурсов, которые могут частично или полностью не только возместить затраты на технологии по улавливанию и транспортировке углекислого газа, но и в некоторых случаях получить коммерческий эффект. Экологическое законодательство характеризуется достаточно низкими штрафами за негативное воздействие компаний на окружающую среду, что является одной из причин для препятствия развития CCS/CCU технологий в России. На данный момент законодательство не содержит поправок, которые могли бы стимулировать крупные компании активно использовать природоохранные технологии. Финансирование, выделяемое компаниям на природоохранные проекты, весьма ограничено. Основным направлением является создание установок альтернативной энергетики, разработка технологий по рекультивации земель, утилизации отходов промышленности, что тормозит развитие CCS/CCU технологий.

Серьезный вопрос в отношении перспективы реализации проектов CCUS вызывает незрелость применяемых технологий, однако многие страны имеют большой опыт их выполнения.

В целом, технологии CCS можно разделить на три категории, в зависимости от места их применения в процессе:

1. Предварительная конверсия - обработка и разделение оксидов углерода в топливе перед его конверсией (например, отделение CO_2 от H_2 или CH_4);
2. Использование топлива:
 - а) Технологии низкоуглеродного производства энергии, например, топливные элементы;
 - б) Кислородное сгорание: сжигание топлива с использованием O_2 , а не воздуха для создания чистого потока CO_2 с последующей утилизацией;

3. После конверсии: выделение CO_2 из смеси дымовых газов после конверсии топлива.

Предварительная конверсия предполагает подготовку топлива до момента использования с удалением из него углекислого газа, который будет представлять собой негорючий «балласт» при сжигании или другом виде получения энергии из топлива. Также в эту группу относятся процессы удаления углекислого газа при получении топлива, например, при газификации угля и др. Технологии обработки топлива и выделения из него оксидов углерода включают методы адсорбции, абсорбции, мембранной сепарации и др. и представлены ниже.

Технологии низкоуглеродного производства энергии основаны на использовании топлива, при переработке которого образуются мало- или безуглеродные выбросы, а также энергетических установок с низкими выбросами парниковых газов. Водородное топливо и различные технологии топливных элементов способствуют достижению этих целей. Низкотемпературные топливные элементы используют в качестве топлива чистый водород и, следовательно, не поставляют в атмосферу CO_2 . Однако, такие топливные элементы не подходят для выработки электроэнергии в промышленных масштабах. Для промышленных целей используются высокотемпературные топливные элементы – твердооксидные и на расплавленных карбонатах. Такие топливные элементы кроме водорода могут потреблять природный газ и другие виды углеводородного топлива. Но даже в этом случае выбросы углекислого газа ниже. Так при сгорании метана в газовой турбине по реакции на 1 моль метана выделяется 1 моль углекислого газа:



При электрохимической переработке метана в твердооксидном высокотемпературном топливном элементе на 1 моль метана также образуется 1 моль углекислого газа:



Однако, газовая турбина расходует в 1,7 раза больше топлива, чем топливный элемент по данным производителей [123, 146]. Следовательно, выбросов

парниковых газов у газовой турбины на метане будет в 1,7 раз больше в сравнении с высокотемпературным топливным элементом на метане.

Для осуществления стратегии «нулевого выброса» парниковых газов гибридные системы с высокотемпературным твердооксидным топливным элементом предлагается оснащать модулем улавливания CO_2 . В работе [95] авторов J.H. Choi и др. были изучены направления по повышению уровня декарбонизации гибридной установки с помощью технологий улавливания углекислого газа. В систему входит газовая турбина, внешний парогенератор, паровая турбина и блок улавливания углекислого газа на основе абсорбции и процесса разделения, рисунок 1.4. В схеме применен способ рециркуляции анодных газов установки, где исходное топливо подается в ТОТЭ, а в камере сгорания ГТ происходит смешивание рециркулирующего газа и исходного топлива. Уходящий газ газовой турбины передает свое тепло парогенератору, в котором происходит генерация пара. Установка системы на основе процесса моноэтаноламина и установки разделения углекислого газа осуществляется после внешнего парогенератора. Но такая система требует дополнительные затраты электрической энергии. Анализ авторов показал, что энергоэффективность гибридной установки составляет 70% в случае улавливания углерода и 65% без улавливания. В заключении авторов было отмечено, что турбина класса F может достигать 70% эффективности цикла системы совместно с определенными показателями производительности ТОТЭ, а использование более высоких температур, например, в газовых турбинах J класса, не дает положительного эффекта системы.

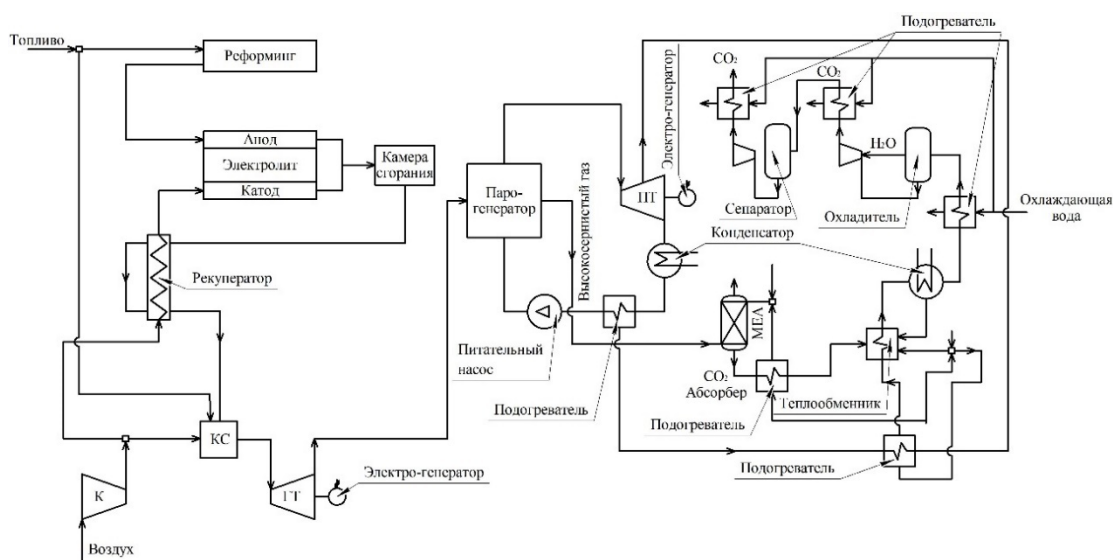


Рисунок 1.4 – Гибридная система ТОТЭ-ГТ-ПП с блоком улавливания CO₂.

В [121] показано, что в связи со сложными операционными условиями работы ТОТЭ (низкий уровень CO₂ и высокое содержание пара, высокие температуры и низкие давления (в зависимости от типа системы) отходящих газов) подходящими считаются только две технологии CCS: кислородное дожигание выходящих газов и мембранная сепарация.

Проведение мембранной сепарации предлагается на основе полимерных мембран или мембранных контакторов для постконверсионного выделения CO₂ из сухих и низкотемпературных дымовых газов после конденсатора.

Кислородное дожигание позволяет получить только пар и углекислый газ, который можно выделить из этой смеси с помощью конденсатора пара. На рисунке 1.5 представлена технологическая схема гибридной энергоустановки с топливным элементом и газовой турбиной, использующей кислородный дожиг отходящих с топливного элемента газов для отделения CO₂ [121].

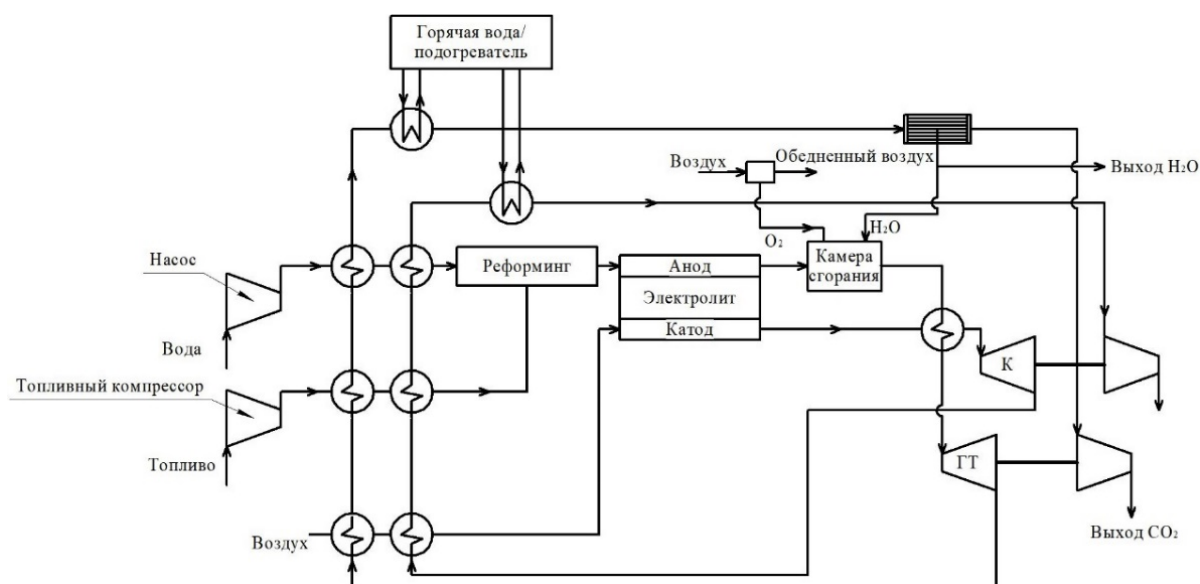


Рисунок 1.5 – Технологическая схема ТОТЭ-ГТ с разделением и улавливанием CO₂ на основе кислородного дожигания.

Еще один тип высокотемпературных топливных элементов - топливный элемент на расплавленных карбонатах (ТЭРК) - дополнительно утилизируют углекислый газ и существуют предложения по улавливанию CO₂ из дымовых газов промышленных предприятий с помощью ТЭРК. В ТЭРК вместе с кислородом подается оксид углерода на катод, где CO₂ реагирует с O₂, формируя CO₃²⁻. Таким образом, на катод возможно подавать рециркулированный анодный газ или дымовые выбросы электростанций или энергетических установок, содержащие углекислый газ, кислород, пары воды, и др. [159]. В такой системе разделение CO₂ из дымовых газов происходит за счет мембраны топливного элемента, что позволяет использовать такие топливные элементы в качестве CO₂ сепараторов-концентраторов (рисунок 1.6).

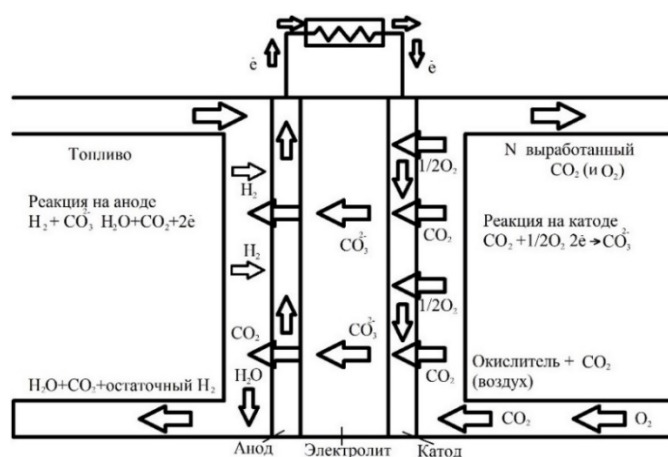


Рисунок 1.6 – Обобщенная схема работы ТЭРК.

В работе [88] авторы использовали ТЭРК в качестве сепаратора для улавливания CO_2 в комбинированном цикле энергетической установки, работающей на природном газе. Было обнаружено, что в зависимости от конфигурации ТЭРК могут улавливать до 85% CO_2 из дымовых газов [93]. Авторами [165] был проведен сравнительный анализ между технологией ТЭРК и улавливанием углекислого газа аминами. Результатом стало то, что ТЭРК более эффективна и может работать с большей производительностью по сравнению с аминами. Экспериментальный опыт с использованием технологии ТЭРК по разделению CO_2 из дымовых газов электростанции, работающей на угле, был изучен в работе [130]. Система увеличивает стоимость электроэнергии не более чем на 35%, но позволяет улавливать более 90% CO_2 . В работе [112] был проведен сравнительный анализ систем по улавливанию углекислого газа на электрической станции, работающей на природном газе. На основании сравнения, выяснилось, что цикл, комбинированный с ТЭРК, использующимся в качестве сепаратора-концентрата, показал себя экономичной и энергоэффективной технологией.

Таким образом, топливные элементы на расплавленных карбонатах могут эффективно заменить другие способы декарбонизации, например, амины или сорбенты при работе с дымовыми выбросами ТЭС. Такая технология позволяет получить чистый углекислый газ с последующей утилизацией. Углекислый газ

используется для добычи углеводородов путем закачки его в пласт и вытеснением нефти в осложненных условиях [63].

Трудности внедрения технологий, основанных на использовании ТЭРК, являются высокая стоимость и недолговечность. Режим работы топливного элемента проходит при высокой температуре, что приводит к значительному уменьшению срока работы с коррозионно-активным углекислотным электролитом.

Крупнейшая компания Fuel Cell Energy (США), которая является практически монополистом в области топливных элементов, занимается серийным производством топливных элементов с расплавленным карбонатным электролитом. Благодаря свойствам данного устройства, была предложена система улавливания CO_2 из выхлопов и утилизации недожженного топлива в виде надстройки на существующих тепловых электрических станциях [170]. Существуют каскадные установки с использованием ТОТЭ и ТЭРК [8], в которой ТЭРК используется так же для декарбонизации энергопроизводства.

Технологические решения постконверсии включают процессы улавливания уже выработанного углекислого газа от использования органических энергоносителей различными материалами. Применяемые технологии могут быть следующими:

- абсорбция;
- адсорбция;
- криогенные технологии;
- мембранные технологии;
- биотехнологии.

В таблице 6 (Приложение 1) приведены подробные характеристики технологий.

В табличном виде приведены преимущества, недостатки, объект внедрения и финансирование процесса декарбонизации применяемых способов и методов по удалению углекислого газа при производстве тепловой и электрической энергии в таблице 7 (Приложение 1).

Выводы к главе 1

Многочисленные знания и опыт накоплены в литературе по устройству проектных схем, разработке теории исследований или численному моделированию гибридных установок, включающих топливный элемент и газовую турбину. Опытные исследования резко ограничиваются ценой оборудования, а также трудностями с масштабированием систем. Экспериментальные опытно-промышленные образцы представлены в единичных экземплярах крупными промышленными компаниями Rolls-Royce Fuel Cell Systems, Mitsubishi Heavy Industries, Siemens Westinghouse и др. Несколько экспериментальных исследований по эксплуатации гибридных систем ТОТЭ-ГТ, доступных в литературе, показали, что измеренная эффективность ниже, чем ожидалось, главным образом из-за несоответствия между подсистемами ТОТЭ и ГТ. Чтобы достичь целевых показателей эффективности, важно полностью изучить взаимосвязи с элементами гибридной системы с помощью численных методов исследования.

Создание гибридных систем с ТОТЭ и ГТ, по мнению авторов, сопровождается рядом условий. Необходимо учесть тип конструкции системы реформинга исходного топлива, а именно способы реформирования и источник потребляемого тепла. Так же важен выбранный тип и количество твердооксидных топливных элементов для производства энергии, взаимосвязанных с дополнительными аппаратами, для создания когенерационных или тригенерационных циклов с учетом направления движений материальных потоков внутри системы под давлением и ее герметичности.

Наряду с этим разрабатывается «цифровое производство», т.е. точное и надежное моделирование операционного цикла гибридной энергоустановки в виртуальной среде, основанное на достоверной идентификации производительности и прогнозировании неизвестных параметров, является современным подходом мирового уровня для имитационного анализа и оптимального управления и необходимым этапом в создании и предиктивном анализе сложных систем с комбинированным механизмом получения энергии.

Моделирование гибридных систем твердооксидный топливный элемент-газовая турбина от уровня электрода до системного уровня начинается с исследования механизма электрохимической реакции и микроструктуры электрода. На следующем этапе моделируется электрохимическая ячейка, движение импульсов тепло-массо-передачи, оптимизация геометрии, вольтамперные характеристики. На уровне стека экстраполируется модель ячейки. На уровне гибридной системы ТОТЭ-ГТ анализируется модель с полной/частичной нагрузкой, оптимизация и дизайн системы, управление и контроль.

При моделировании топливного элемента основным процессом являются электрохимические превращения, для газовой турбины – движение тепло-, массопотоков, при гибридизации процесса – совокупность процессов, включая контроль и управление, а также влияние архитектуры гибридной системы.

Большинство исследователей делают много допущений при цифровом моделировании влияния различных параметров на процесс движения потоков в топливной ячейке, зачастую игнорируются электрохимические реакции. В литературе нет исследований относительно оптимизации многообразия конфигураций ТОТЭ и учета всей электрохимии, теплопередачи и массопереноса в пористых средах одновременно. Представление такого комплексного численного решения наряду с проведением экспериментальной проверки необходимо при разработке новых технических решений и конструктивных особенностей ТОТЭ, а также при гибридизации процесса с другими энергетическими установками.

Высокотемпературные топливные элементы позволяют перерабатывать углеводородное топливо со снижением выбросов парниковых газов, улавливать углекислый газ и одновременно производить электроэнергию с высокими показателями эффективности. Проведение подобных проектов в Российской Федерации на данный момент не осуществляется, некоторые из таких проектов находятся на стадии разработки. К технологиям CCS/CCU, реализуемым или предлагаемым к использованию на территории нашей страны по большей части относятся методы сорбции углекислого газа различными материалами: сорбентами, мембранами, аминами. В перспективе для снижения потребления

органических энергоносителей, а также декарбонизации экономики и промышленности, возможно использовать топливные элементы.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОЧИСТКЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ ОТХОДОВ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ДЕКАРБОНИЗАЦИИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА ГИБРИДНОЙ ЭНЕРГОСИСТЕМЕ С ТВЕРДООКСИДНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ

В связи с актуальностью проблем экологии, отходов, повторного использования ресурсов с одновременным растущим спросом на высокоэффективные источники энергии одной из поставленных задач диссертационного исследования является разработка технологии подготовки топлива из промышленных отходов нефтепереработки и утилизация его в гибридной энергосистеме ТОТЭ-ГТ, исследование технических и экономических преимуществ когенерации при использовании топливного газа с уделением особого внимания технологии твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Другой важнейшей задачей является разработка технологии декарбонизации промышленных выбросов для обеспечения без-/низкоуглеродного процесса производства энергии.

Для решения поставленных задач были проведены экспериментальные исследования по очистке газовых отходов нефтеперерабатывающих заводов и дымовых газов промышленных предприятий. На основании договора о софинансировании и дальнейшем использовании результатов научных исследований и экспериментальных разработок между ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» и ООО «Нижекамская ТЭЦ» в рамках молодежной научной лаборатории «Изучение процессов в гибридной энергетической установке топливный элемент - газовая турбина» экспериментальные исследования выполнялись на площадке индустриального партнера ООО «Нижекамская ТЭЦ» с использованием предоставленного оборудования, реактивов.

2.1 Подготовка топлива для использования на гибридной энергоустановке с твердооксидным топливным элементом

Нефтехимическое предприятие оборудовано различными сложными технологическими установками, каждая из которых завершается выпуском определенного компонента готовых топлив или других нефтепродуктов. Каждое звено технологической цепочки имеет свою функцию. Конечным звеном является смешивание компонентов в правильных пропорциях, чтобы обеспечить соответствие всем техническим и экологическим стандартам. Еще одна важная задача – при изготовлении экологически чистых топлив не оказывать вредного воздействия на природу и человека в процессе самого производства. Решение этой задачи достигается огромными капиталовложениями в совершенствование технологических процессов, снижение выбросов в атмосферу, исключение выбросов в водные бассейны и почвы. Идеальный вариант – создание полностью замкнутого производства. На схеме представлен процесс переработки нефти нефтеперерабатывающего предприятия (рисунок 2.1).

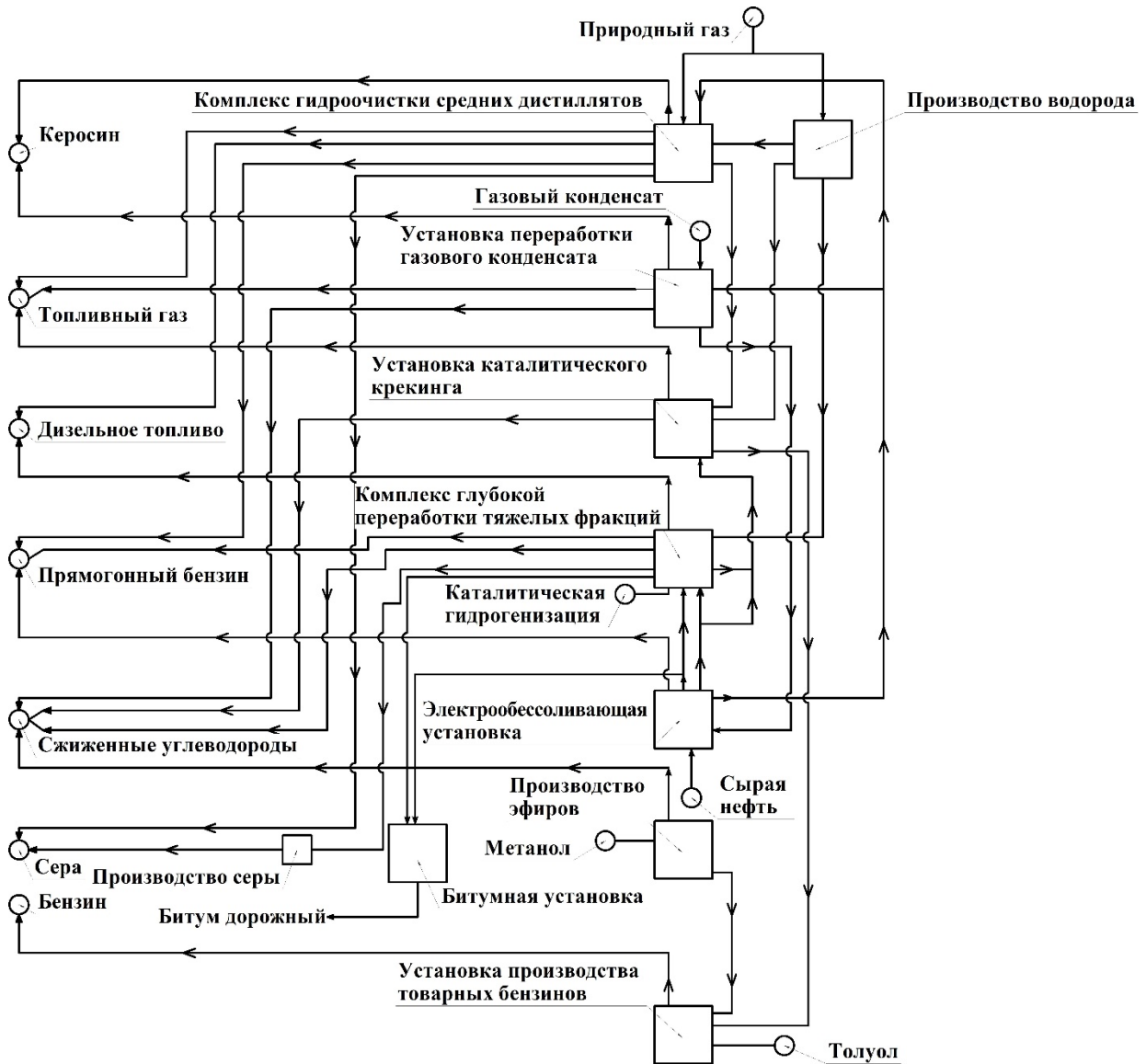


Рисунок 2.1 – Технологическая схема нефтехимического предприятия по переработке нефти.

Первичная переработка нефти осуществляется на электрообессоливающей установке с атмосферными и вакуумными ректификационными колоннами (ЭЛОУ-АВТ), где сырая нефть обессоливается, обезвоживается, нагревается с получением бензиновой и дизельной фракций. При работе ЭЛОУ-АВТ образуются побочные продукты в виде мазута, тяжелых остатков (гудрон, вакуумный газойль). Отходом служат газообразные остатки. Бензиновая и дизельная фракции направляются в установки для подготовки моторных топлив стандарта ЕВРО-5 и выше.

Газообразные остатки после установки ЭЛОУ-АВТ перерабатываются в установке газового конденсата, в которой получают дизельную фракцию и остатки - топливный газ и сжиженные углеводородные газы.

Побочный продукт с ЭЛОУ-АВТ направляется в комплекс переработки тяжелых фракций (КППТФ), в котором получают прямогонный бензин. Побочный продукт - тяжелый газойль, который направляется в установку каталитического крекинга для дальнейшей переработки. Отходом на КППТФ является сера и сжиженные углеводороды.

Установка переработки газового конденсата (УПК) используется для переработки отходов с установки ЭЛОУ-АВТ. Поступающие газовые остатки с ЭЛОУ-АВТ перерабатываются с получением дизельной фракции, керосина, и побочных продуктов - бензина газового стабильного и мазута после переработки газового конденсата. Отходы установки образуются в виде топливного газа и сжиженного углеводородного газа.

Для получения прямогонного бензина и дизельного топлива на комплексе переработки тяжелых фракций (КПТФ) используют в качестве сырья вакуумный газойль и гудрон с электрообессоливающей установки. Побочным продуктом является - кислый газ, из которого получают серу и гудрон для дорожного битума. Отход КПТФ - сжиженный углеводородный и топливный газы, которые образуются с использованием 99,99% водорода, получаемого на установке парового риформинга природного газа. Отход содержит 4,58% масс. топливного газа, 2,52% масс. пропановой фракции и 0,23% масс. бутановой фракции.

Побочный продукт КПТФ и ЭЛОУ-АВТ (гудрон, вакуумный газойль) с использованием 99,99% водорода перерабатывают на установке каталитического крекинга с получением бутилен-бутадиеновой фракции (ББФ) и легкий бензин каталитического крекинга (ЛБКК) для производства добавок товарного бензина. Побочными продуктами являются кислый газ, легкий газойль для комплекса гидроочистки средних дистиллятов и отходы - топливный газ и сжиженный углеводородный газ. Уходящие газы с установки каталитического крекинга состоят из непредельных углеводородов, в основном пропилена и бутенов и содержат в

процентах по массе H_2 - 0,04, CH_4 - 0,25, C_2H_6 - 0,36, C_3H_8 - 0,85, C_3H_6 - 2,73, бутан - 0,49, бутен - 2,5, изобутан - 4,2.

Светлые продукты - дизельное топливо, керосин, нефтя (сырье для товарного бензина) получают в комплексе гидроочистки средних дистиллятов (КГСД) при использовании 99,99% водорода. В качестве сырья использует основной продукт ЭЛОУ-АВТ и УПГК - дизельную и керосиновые фракции и побочный продукт с установки каталитического крекинга – легкий газойль и кислый газ. Побочным продуктом КГСД являются остатки водорода и сера. Отходом является уходящий газ, состоящий из массовых процентов H_2 - 0,192, CH_4 - 0,427, C_2H_6 - 0,201, C_3H_8 - 0,103, C_4H_{10} - 0,077, H_2S – 0,12 [56].

Таким образом, на нефтеперерабатывающих предприятиях после атмосферной и вакуумной переработки нефти, а также установки каталитических процессов вырабатываются углеводородные газы. Эти газы представляют собой три разновидности: сжиженные газы, используемые далее, как сырье нефтехимических производств, и топливные газы двух видов: содержащие много этана и содержащие много водорода. Одним из отходов нефтепроизводства является топливный газ. Топливный газ состоит преимущественно из водорода, легких углеводородов, оксидов углерода и соединений серы (сероводорода, меркаптанов и др.). Топливный газ используется частично на самом НПЗ для растопки печей, большая часть его сбрасывается или сжигается в атмосфере, что негативно влияет на экологию и является нерациональным использованием ресурсов.

Целесообразно выделять газовые потоки с однотипными характерными свойствами с последующей их переработкой, т.к. полезное использование этих газов является утилизацией отходов и дополнительно увеличивает глубину переработки нефти. Применения таких газов является экономически выгодным решением.

На установках действующего в Республике Татарстан нефтеперерабатывающего предприятия процесс переработки нефти производится по следующей схеме - обессоливание и обезвоживание нефти с последующим

разделением на целевые нефтяные фракции: углеводородный газ, пропан-бутановая фракция, бензиновая фракция, керосиновая фракция, дизельная фракция, вакуумный газойль и гудрон. В процессах гидрирования фракций используется водород, который получают паровой конверсией метана и очищают методом короткоциклового адсорбции. В газопроводы топливной сети собирают весь углеводородный газ. Побочными продуктами установок переработки нефти являются отходящие водородсодержащий и углеводородный газы, кислая вода, сера.

В таблице 1 (приложение 2) описаны основные процессы, происходящие в установках.

2.1.1 Определяемые характеристики

Одним из отходов нефтепроизводства является топливный газ. С целью определения возможности использования газового отхода нефтепроизводства был проведен физико-химический анализ качественного и количественного состава топливного газа.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводился на приборе Agilent 6890N/5973 производства «Agilent», США (таблица 2.1). Настройка оборудования была выполнена 18 ноября 2022 года в Институте органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Федерального исследовательского центра КазНЦ РАН.

Таблица 2.1 – Характеристики применяемого прибора для ГХ-МС

| Характеристика | Значение |
|---|-----------------------|
| Метода ионизации | электронная ионизация |
| Температура источников ионов, °С | 230 |
| Регистрация масс-спектра, атомные единицы массы | 10-200 |

Продолжение таблицы 2.1

| Характеристика | | Значение |
|--------------------------------|------------------------|----------|
| Капиллярная колонка ZEBRON: | Внутренний диаметр, мм | 0,25 |
| | Длина, м | 30 |
| | толщина пленки, мкм | 1 |
| | фаза | ZB-35 |
| Библиотека масс-спектров | | NITS-17 |
| Газ-носитель | | Гелий |

Условия проведения хроматографического анализа следующие:

- температура инжектора - 200°C;
- скорость газа-носителя в колонке - 0.5 мл/мин;
- деление потока - 1:5 и 1:30;
- начальная температура колонки - 40°C, которую поддерживают в течение 15 минут, затем начинают увеличивать со скоростью 10°C/мин до 200°C и поддерживают эту температуру в течение 10 минут;
- отсечение растворителя - 0 минут;
- в инжектор вводят 0,5 и 500 мкл образца при нормальных условиях;
- время анализа одного образца - 41 минута.

Газовая хромато-масс-спектрометрия была использована для определения качественного и количественного состава образцов. Определялось время выхода основных компонентов и их масс-спектры. Было проведено два эксперимента: первый – в режиме определения основных компонентов, второй – в режиме определения малораспространенных компонентов.

2.1.2 Результаты измерений

Результаты измерений представлены в виде хроматограмм (рисунки 2.2 и 2.3) и таблиц 2 и 3 (приложение 2), обработка хроматограмм проводилась методом внутренней нормализации для определения процентного содержания компонентов.

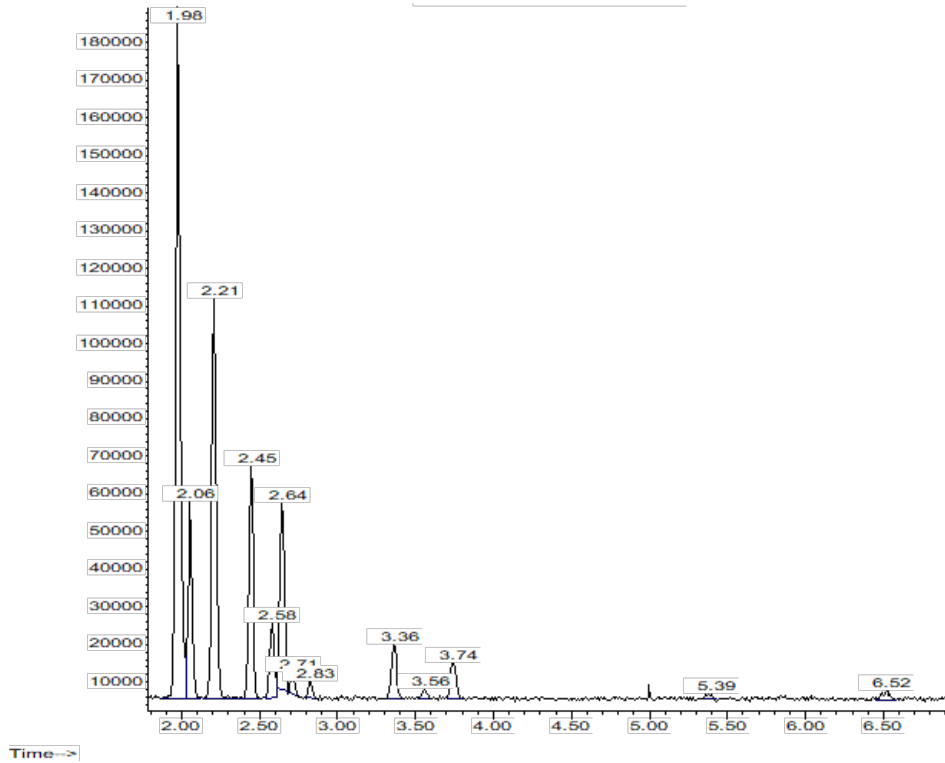


Рисунок 2.2 – Хроматограмма образца топливного газа (основные компоненты).

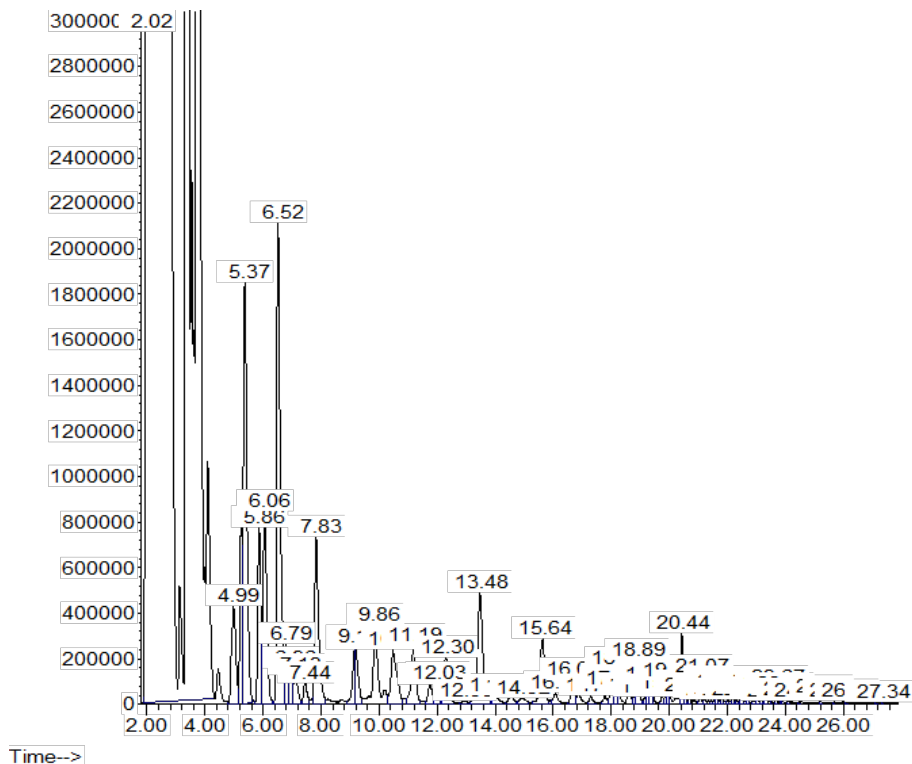


Рисунок 2.3 – Хроматограмма образца топливного газа (минорные компоненты).

По результатам проведенного анализа показано, что топливный газ представляет собой смесь метана и углеводородов C2-C7 со следовыми количествами других соединений. Часто встречающимися загрязняющими веществами являются сероводород (среднее содержание 0,634 г/м³) и меркаптаны (среднее содержание 0,1167 г/м³) по данным действующего нефтеперерабатывающего предприятия за 2022 год. Теплотворная способность топливного газа составляет 46 МДж/кг, что равноценно природному газу с теплотворной способностью 49 МДж/кг. Таким образом, топливный газ является ценным отходом, который необходимо перерабатывать после обязательной очистки от серосодержащих соединений, а не сбрасывать в атмосферу или сжигать в факелах.

В случае утилизации газовых отходов промышленности, сельского хозяйства и социальной сферы в энергетических установках необходима предварительная очистка топлива от примесей серосодержащих соединений. Без соответствующей очистки от серы можно осуществлять добавку топливного газа к природному, но в количестве, не превышающем 3% (по результатам собственных расчетов) с учетом расхода топлива и требований правил эксплуатации энергетических котлов. При повышении этого содержания возможно возникновение коррозии и негативное влияние данной смеси на техническое состояние поверхностей нагрева котлоагрегата и горелочных устройств. Так как в топливном газе не содержится полициклических ароматических и асфальтено-смолистых соединений коксуемость топливного газа должна отсутствовать. При повышенном содержании соединений серы в топливе его коксуемость увеличивается.

2.1.3 Экспериментальные исследования по десульфуризации газовых отходов глубокой переработки нефти нефтеперерабатывающих предприятий

Для успешного применения ТОТЭ концентрация H₂S в топливном газе не должна превышать 2,82 мг/м³ (2 ppm) [62, 171]. В зависимости от начальной концентрации H₂S в топливном газе, может потребоваться двухступенчатая система удаления серы для системы топливных элементов, что значительно

увеличивает как инвестиционные затраты, так и затраты на техническое обслуживание.

В дополнение к H_2S в топливном газе присутствует углекислый газ, который может быть удален вместе с серой на стадии предочистки.

На основании анализа литературных источников были выбраны основные адсорбционные материалы, обладающие высокой эффективностью улавливания соединений серы. Экспериментальная часть работы посвящена сравнению адсорбционной способности выбранных материалов по отношению к сере в топливном газе.

2.1.4 Материалы и методы

Для очистки газовых потоков используются адсорбционные процессы. В качестве сорбентов были использованы вещества с различной удельной поверхностью, различной природы происхождения, доступные для применения в промышленном масштабе. В промышленности чаще всего применяют активные угли, минеральные материалы, а также синтетические ионообменные смолы.

Для выбора адсорбционных материалов использовались качества селективности, высокой адсорбционной способности, доступности, механической прочности, химической стабильности, нетоксичности, экономичности, возможности регенерации, простота загрузки в адсорбер.

На основании данных характеристик были выбраны следующие адсорбенты:

- уголь активированный;
- цеолит природный;
- бентонит;
- силикагель;
- известь гашеная ($Ca(OH)_2$);
- натриевая щелочь ($NaOH$);
- натронная известь;
- высокоосновный анионит;
- аскарит;

- оксиды кальция, цинка, марганца

Для улучшения способности поглощения соединений серы некоторые адсорбенты выдерживали в растворе гидроксида натрия. Активированный уголь помещали в 20% раствор гидроксида натрия в течение получаса, после чего массу высушивали при температуре 90 – 100 °С, высушенный уголь использовали в качестве сорбента. Аналогичные мероприятия были произведены для бентонита и цеолита.

Высокоосновный анионит переводили в гидроксильную форму с применением 6% раствора NaOH.

Точная оценка результата адсорбции соединений серы проводилась на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 применяя норматив ГОСТ 22985-2017.

Определение сорбционной способности по улавливанию соединений серы твердыми материалами оценивалась с помощью фотометрического метода. Данный метод основывается на пропускании серосодержащего газа через раствор подкисленного уксуснокислого цинка с образованием сульфида цинка. Содержание соединений серы оценивается по интенсивности синей окраски, которая образуется в результате взаимодействия сульфида цинка с N-N-диметил-п-фенилендиамином в присутствии хлорида железа (III). Определение концентрации серы проводили спектрофотометрическим методом, на устройстве была выбрана длина волны $\lambda=670$ нм.

Перед началом работы построили линейную градуировочную зависимость, которая показывает связь между оптической плотностью исследуемого раствора и массой серных соединений. Градуировочный график был построен на основе градуировочных растворов с известной концентрацией серы (рисунок 2.4).

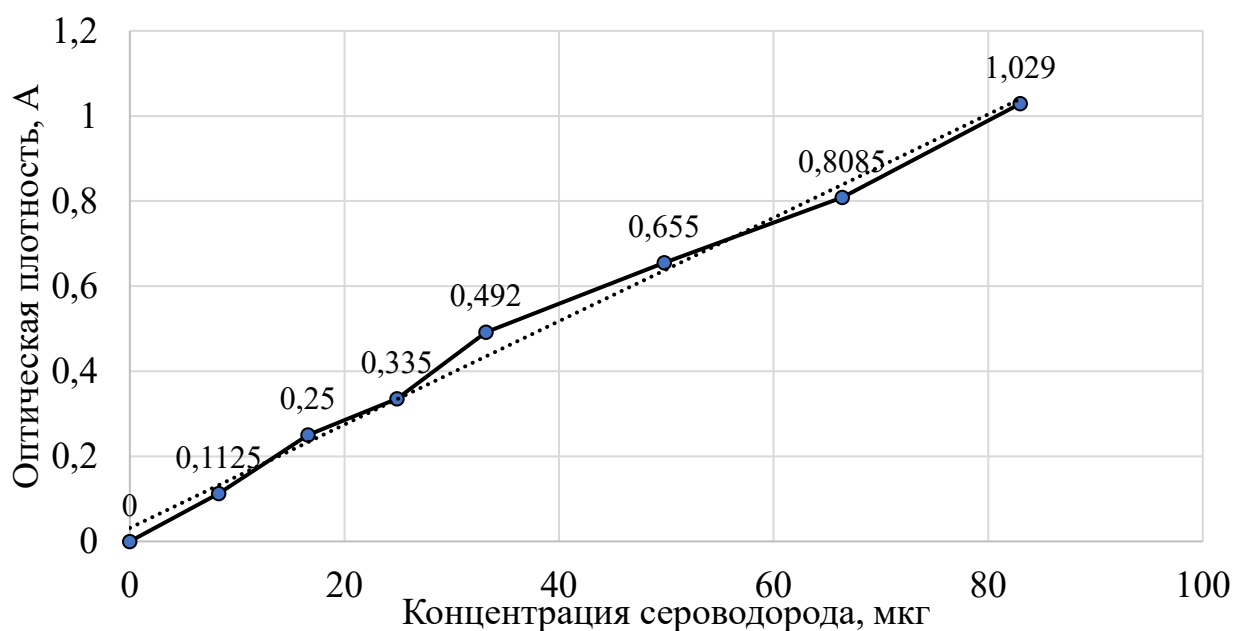


Рисунок 2.4 - Калибровочный график для спектрофотометрического определения соединений серы.

Для получения чистого сероводорода и отработки методики был взят раствор сульфида натрия 9 водного (концентрация 30 г/л), к 10 мл которого с помощью делительной воронки приливали соляную кислоту. На мешалке устанавливали скорость 210 об/мин. В результате образовывался сероводород, который отводили через адсорбер в колбу приемник с раствором цинка уксуснокислого.

Эффективность поглощения сероводорода адсорбентом оценивалась по количеству получившегося сульфида цинка в поглощающем растворе уксуснокислого цинка с помощью спектрофотометрического метода. Чем больше «проскочило» сероводорода через адсорбент, тем больше образовалось сульфида цинка.

Для апробирования различных сорбционных материалов на способность поглощения сероводорода была собрана лабораторная установка (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Общий вид установки для тестирования адсорбентов по поглощению H_2S .

Установка для тестирования адсорбентов состоит из магнитной мешалки, делительной воронки для подачи соляной кислоты, колбы с раствором сульфида натрия, отвода для сероводорода, сорбционной трубки с адсорбентом, колбы с поглощающим раствором уксуснокислого цинка.

2.1.5 Результаты экспериментальных исследований

По результатам экспериментальных данных по улавливающей способности отдельных веществ были разработаны составы композиций для повышения эффективности и создания синергизма процесса десульфуризации топливного газа.

Композиции были приготовлены на основе порошкообразных простых веществ, которые смешивались с водой в определенном процентном соотношении и строгой последовательности. В рассыпчатом порошкообразном виде в промышленном масштабе применение адсорбентов из природных материалов технически сложно осуществить. Поэтому перед использованием адсорбенты на основе природных минералов - бентониты, цеолиты смешивали с водой и

прокаливали при температуре 400°C. В результате образуются пористые частицы сложной формы. Термическая обработка необходима для создания пористой структуры, где расстояние между слоями увеличено по сравнению с исходным материалом. Такая технология позволяет достичь наибольшую сорбционную способность.

Далее из разных адсорбентов (физических и химических) формировали композитные материалы в виде сферических форм с помощью силиконового молда диаметром от 5 до 8 мм. Затем молд с составом помещали в сушильный шкаф и высушивали при температуре 105°C, в течение 2-х часов (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Внешний вид готового адсорбента для улавливания соединений серы.

Для определения и сравнения улавливающей способности по отношению к сероводороду были выбраны различные адсорбенты: древесный активированный уголь БАУ, кокосовый уголь, натронная известь, бентонит гранулированный, бентонит пористый прокаленный, силикагель, аскарит, составы на основе бентонита. Данные сорбенты отличаются по пористости, массе, удельной поверхности. Далее составы композиций проверяли по представленной выше методике на эффективность улавливания соединений серы. В таблице 5 (приложение 2) показана эффективность исследуемых адсорбентов по улавливанию сероводорода.

Кроме того, адсорбенты анализировали на прочностные характеристики на испытательной машине Shimadzu AG-50kNX.

Коэффициент разрушающего напряжения при сжатии рассчитывали следующим образом:

- для отдельной гранулы адсорбента:

$$\sigma_0 = \frac{P_{max}}{S_0}, \quad (2.1)$$

где P_{max} - максимальная сила, выдерживаемой отдельной гранулой адсорбента до разрушения, Н; S_0 - площадь контакта отдельной гранулы адсорбента, мм².

- для загруженного объема адсорбента в кювету:

$$\sigma_{nc} = \frac{P_p}{S_0}, \quad (2.2)$$

$$P_p = P_y + P_r + P_{об}, \quad (2.3)$$

где P_p - максимальная сила, действующая на весь объем адсорбента в кювете, Н; P_y - максимальная сила, приложенная устройством до разрушения, на весь объем загруженного адсорбента, Н; P_r - сила, действующая на весь объем загруженного адсорбента от гири, Н; $P_{об}$ - сила, действующая на нижний слой адсорбента от массы засыпанного адсорбента, Н; S_0 - площадь контакта всей площади контакта с объемом загруженного адсорбента, мм².

Машинные диаграммы сжатия исследуемых адсорбентов на испытательной машине показаны на рисунках 1-9 (приложение 2), в таблице 7 (приложение 2) по результатам эксперимента рассчитаны механические (прочностные) характеристики.

По результатам экспериментального исследования лучшей адсорбционной способностью, а также физическими и химическими характеристиками обладают цеолиты и составы на основе бентонита. Таким образом, разработанные композиционные составы по прочностным характеристикам сравнимы с эталонными адсорбентами, такими как, например, уголь.

Наиболее доступный материал из исследуемых адсорбентов - бентонит и составы на его основе, которые являются природными материалами. Для настоящего исследования был выбран композитный материал бентонит, полученный в виде частиц сложной формы с высокой пористостью, в связи с

низкой стоимостью, доступностью, высокой улавливающей способностью, экологичностью материалов и простой регенерации паром.

На графике (рисунок 2.7) показаны результаты экспериментальных исследований по десульфуризации топливного газа с помощью предлагаемого адсорбента.

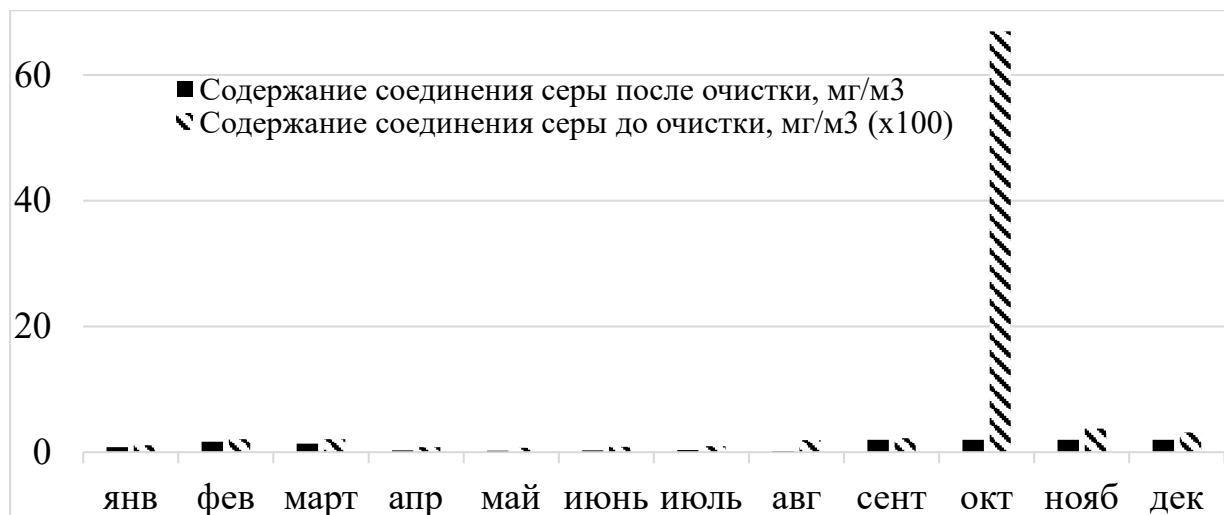


Рисунок 2.7 – Концентрация соединений серы в топливном газе до и после проведения адсорбции по месяцам

Остаточное содержание соединений серы в топливном газе после адсорбционной очистки данным материалом не превышает в среднем 2 мг/м^3 ($1,5 \text{ ppm}$) и соответствует требованиям ГОСТ 5542-2022 «Газ природный промышленного и коммунально-бытового назначения» для газообразного топлива энергетических установок.

Для индикации загрязненности адсорбента разработан композиционный материал из отходов блока декарбонизации (карбоната кальция) в качестве подложки с добавлением уксуснокислого кадмия. Материал имеет развитую поверхность, высокую пористость, сформован в гранулы диаметром $0,5 \text{ см}$ белого цвета. При «проскоке» соединений серы через адсорбер, например, в случае повышенного содержания сероводорода в поступающих отходах нефтепроизводства, цвет индикаторного материала меняется на оранжевый и свидетельствует о необходимости замены загрузки адсорбера.

После десульфуризации топливный газ планируется направлять на риформер топливного элемента гибридной энергосистемы для осуществления паровой или паровоздушной конверсии с переводом высших и непредельных углеводородов в метан и синтез-газ.

2.2 Экспериментальные исследования по улавливанию углекислого газа из дымовых выбросов энергетических установок методом абсорбции

Для очистки дымовых газов от оксида углерода в наибольшей степени подходят абсорбционные методы в связи с возможностью сорбции до 99% целевого газа и высокой пропускной способностью, что важно в промышленных масштабах. Процесс абсорбции позволяет утилизировать углекислый газ всем объемом жидкости, при этом образуя соединение углекислого газа с абсорбентом.

2.2.1 Материалы и методы

Особенностью процесса абсорбции является поглощения газового потока всем объемом абсорбента-жидкости с образованием раствора. Проведение лабораторного эксперимента осуществлялась на собранной установке (рисунок 2.8).

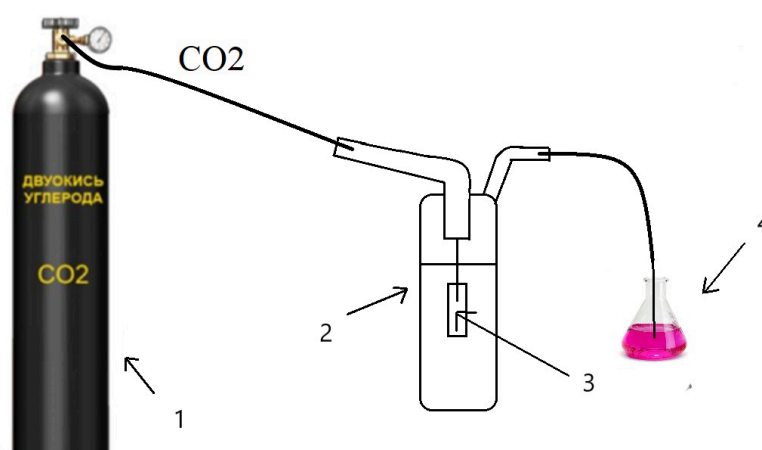


Рисунок 2.8 – Состав лабораторной установки по улавливанию CO₂.

1-газовый баллон с CO₂ с редуктором, 2- абсорбер, 3-воздушный камень, 4- коническая колба с щелочным раствором (раствор приемник).

В данной схеме в качестве источника углекислого газа использовался баллон с редуктором и игольчатым клапаном для тонкого регулирования расхода. Углекислый газ подавался с расходом 0,032 л/мин и давлением 0,04 МПа. Время продувки составило 8 мин. Равномерное распределение подачи газа в абсорбер обеспечивалось за счет воздушного камня, который разбивал пузырьки газа. Использование такого барботера дает максимальный контакт газовой фазы и абсорбента. После абсорбера уходящий газ подается в раствор натриевой щелочи (рисунок 2.9). Концентрация раствора гидроксида натрия составляет 0,05 моль-экв/л. Объем пробы $V_{пр}$ составил 0,1 л. Холостую пробу проводили 3 раза без абсорбента для проверки сходимости результатов, погрешность составила не более 3%.



Рисунок 2.9 – Лабораторная установка улавливания углекислого газа.

Данная методика опирается на двойное поглощение: первым поглощающим раствором является раствор абсорбента, а вторым - раствор натриевой щелочи. Углекислый газ, прошедший через абсорбент, переходит в раствор гидроксида натрия, вступает в реакцию и в качестве продуктов реакции образуются соли угольной кислоты, количественное определение которых осуществляется с помощью титрования раствором соляной кислоты (HCl 1 моль экв/л). Точная оценка результата абсорбции углекислого газа осуществлялась с помощью титриметрического анализа, определения щелочности свободной и общей.

Титрование выполнено с использованием нормативной методики определения [4]. По результатам проведения абсорбции углекислого газа различными химическими веществами, можно рассчитать общую щелочность и массовую образовавшихся карбонатов и гидрокарбонатов.

На основе литературного и патентного поиска были отобраны абсорбенты, которые обладают четко выраженной эффективностью в улавливании CO_2 , являются доступными и экономически целесообразными. В качестве абсорбентов использовали амины (моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, диметилэтанолламин), основания (NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$), основные оксиды и др. реагенты, например, шламовую воду, которая является отходом предварительной очистки водоподготовительной установки. В зависимости от химического состава сырой воды в водоподготовительных установках образуется шлам, который состоит из смеси природных компонентов. Обычно, 80% шлама представляет собой в основном карбонат кальция, а оставшиеся 20% являются сульфаты, гидроксиды, силикаты.

В растворе приемнике определяли титриметрическим способом щелочности (гидратную, карбонатную и гидрокарбонатную) после продувки углекислым газом через раствор абсорбента. Свойства по поглощающей способности по отношению к CO_2 исследуемых абсорбентов указаны в таблице 6 (Приложение 2).

«Проскок» углекислого газа через абсорбент можно оценить по карбонатной и гидрокарбонатной щелочности: чем выше эти значения, тем больше углекислого газа было поглощено абсорбентом. С другой стороны, если гидратная щелочность высока, значит, в раствор-приемник попало мало углекислого газа.

На основании полученных экспериментальных данных были проведены расчеты по выражению эффективности используемых абсорбентов. Для расчета необходимо определить количество углекислого газа, подаваемого в абсорбер за 8 минут продувки, объем газа составил 0,256 л (11,43 ммоль).

Исходя из соотношения образующихся карбонатов и гидрокарбонатов, и расхода щелочи на этот процесс, количество углекислого газа, непоглотившегося абсорбентом, рассчитывается по следующей формуле:

$$\left(\frac{\text{Ш}_k}{2} + \text{Ш}_{6/k} \right) \cdot V_{\text{пр, ммоль}} \quad (2.4)$$

Для определения количества поглотившегося углекислого газа абсорбентом необходимо из общего числа молей поданного на установку углекислого газа вычесть количество молей прореагировавшего с раствором гидроксида натрия.

По полученным результатам лучшей поглощающей способностью обладают следующие растворы абсорбентов: моноэтаноламин (МЭА)-15%, раствор аммиака-15%, раствор гидроксида натрия - 15%.

Технологические особенности использования моноэтаноламина предполагают применение оборудования для регенерации. При регенерации аминов стоит учитывать, что они подвергаются деструкции, особенно негативно на МЭА влияют сернистые и азотистые соединения. Кроме того, применение аминов в промышленных масштабах связано с высокими затратами. По расчётам, при использовании аминов для декарбонизации газовых выбросов стоимость производства энергии возрастает на 8-11%.

Использование раствора аммиака также сопровождается сложностями в регенерационном процессе, но еще и сопровождается сильным, резким запахом.

По эффективности улавливания раствор гидроксида натрия обладает аналогичной эффективностью с аминсодержащими растворами. Использование раствора гидроксида натрия в технологическом процессе декарбонизации позволяет упростить конструкцию и облегчить обслуживание, обеспечивая высокую экономическую эффективность, цикличность (возможность многократного использования) и безопасность для персонала и окружающей среды. На основании вышесказанного и полученных результатов экспериментов предлагается использовать раствор щелочи для удаления углекислого газа из дымовых выбросов с последующей его регенерацией.

Выводы к главе 2

Были проведены экспериментальные исследования по удалению соединений серы из топливного газа и улавливанию углекислого газа абсорбционными материалами.

Соединения серы из топливного газа удаляли методом адсорбции с помощью разработанных композиций химических и физических адсорбентов по определенной методике. Для промышленного использования наиболее актуальны природные сорбционные материалы, которые имеют небольшую стоимость, доступны и просты в регенерации. Среди природных адсорбентов высокую поглощающую способность показал бентонит. Бентонит представляет собой глинистый минерал, который является природным материалом и используется в промышленности, строительстве и других сферах применения. Для повышения сорбционной способности бентонит перевели в частицы сложной формы растворением, формованием и прокаливанием при 400°C. Полученный материал имеет высокую пористость, легко регенерируется паром и обеспечивает десульфуризацию топливного газа ниже 1,5 ppm.

С помощью лабораторного исследования по улавливанию углекислого газа методом абсорбции было выявлено, что наибольшей эффективностью обладают раствор гидроксида натрия, аммиака и негашеной извести. Использование данных адсорбентов снижает стоимость процесса декарбонизации, а также они имеют схожие характеристики по улавливающей способности в сравнении с аминами.

Для индикации «проскока» соединений серы в топливном газе после адсорбции был разработан индикаторный материал из отходов декарбонизации (карбоната кальция) и уксуснокислого кадмия, позволяющий по изменению окраски устанавливать необходимость замены адсорбента.

ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ГИБРИДНОЙ ЭНЕРГОСИСТЕМЫ С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ ДЛЯ ДЕКАРБОНИЗОВАННОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Создание гибридной системы зависит от выбранных режимов работы и параметров установок. Необходимо учитывать входные параметры на ТОТЭ, это вид топлива, давление и рабочую температуру. В зависимости от выбранного топлива прорабатывается система парового риформинга (внутренний/внешний, прямой/косвенный; парциальное окисление, автотермический риформинг и др.) для подготовки топлива. Для обеспечения работы риформинга необходимо выбрать источник производства пара, рециркуляция анодных выхлопных газов или внешний парогенератор, тип цикла Брайтона: основной, с промежуточным охлаждением и/или повторным нагревом и др. [6, 50, 150].

При моделировании гибридных систем имеется ряд особенностей, которые необходимо учитывать, включая преимущества и недостатки компоновочных решений, которые были отмечены в литературе [16-22, 24, 25, 28, 32-35, 37, 41, 42, 44, 48-51, 53, 54]. Результат анализа сведены в общей таблице 1 (Приложение 3).

В состав автономной гибридной электрохимической-механической системы входит несколько обязательных блоков: очистка и риформинг топлива, электрохимическая конверсия, дожигание, механический цикл в газовой/паровой турбине. Выбор архитектуры гибридной системы с твердооксидным топливным элементом зависит от многих проектных параметров, таких как вид топлива, рабочая температура и давление в ТОТЭ, тип взаимосвязей между ТОТЭ и ГТ, варианты утилизации тепла и др. [83].

Для настоящего исследования процесса утилизации нефтегазовых отходов была спроектирована и рассчитана гибридная энергосистема с ТОТЭ мощностью 30 кВт, внутренним риформингом топлива, прериформатором топливного газа, газовой микротурбиной мощностью 29 кВт и блоком декарбонизации газовых

выбросов, упрощенная технологическая схема которой представлена на рисунке 3.4.

Экспериментальная гибридная энергосистема состоит из:

- I. Система подготовки топлива (десульфуризатор).
- II. Прериформер газообразных углеводородов с буферной ёмкостью под H_2 ресивер и камерой сгорания.
- III. Блок ТОТЭ с рециркуляцией анодных газов, силовой электроникой и управлением.
- IV. Газовая микротурбина, дополненная теплообменником (рекуператором) с силовой электроникой и системой управления.
- V. Блок-накопитель электроэнергии с аккумуляторными батареями и контроллером.
- VI. Блок-контейнер с системой безопасности.
- VII. Блок когенерации газовой микротурбины - дистилляционная установка (парогенератор) с баком химически обессоленной воды и баком хранения дистиллята.
- VIII. Блок отделения и фиксации CO_2 (декарбонизатор газовых выбросов).
- IX. Блок хранения водородного и углеводородного топлива.

3.1 Блок десульфуризации

На первой стадии в блоке подготовки топлива топливный газ проходит стадию десульфуризации. По результатам экспериментального исследования лучшей адсорбционной способностью, а также физическими и химическими характеристиками обладает составы на основе бентонита, например, бентонит, приготовленный в виде гранул. Более 98,3% сероводорода улавливается в установке. Таким образом в топливном газе остается менее $1,5 \text{ мг/м}^3$ соединений серы, что соответствует нормативам по ГОСТ для газообразного топлива энергоустановок.

3.2 Блок риформинга топлива

Десульфурованное топливо разделяется на две подающие линии, одна линия направляется на ТОТЭ, а другая на предпусковой подогрев риформера. После смешения с паром из парогенератора, с воздухом и предварительного подогрева по линии ТОТЭ топливо подается с помощью эжектирующего устройства на блок риформинга топлива. Риформатор топлива подогревается теплом из камеры сгорания при пуске установки из холодного состояния. Дальнейшая работа риформера происходит за счет подачи в смеситель отработанного топлива и воздуха с ТОТЭ.

Топливный газ содержит значительное количество углеводородов до C_7 , которые необходимо предварительно риформировать в синтез-газ путем автотермического или парового риформинга газа над никелевым катализатором.

Количество пара, подаваемого в процесс риформинга, имеет решающее значение для предотвращения осаждения углерода (что приводит к дезактивации никелевого катализатора) и достижения высокого выхода водорода. Минимальное количество пара, необходимое для риформинга углеводородного газа в предлагаемых условиях эксплуатации, определяется с помощью моделирующей программы для нефтяной и газовой промышленности Aspen Plus V.11. Согласно расчетам химического равновесия, при рабочей температуре 973 К и заданном составе топливного газа минимальное отношение пара к углероду составляет 2,0. Состав газа на выходе из риформатора топлива рассчитан при заданных условиях. В таблице 3.1. указан входящий состав газа после десульфуризации и выходящий состав синтез-газа после предварительного риформинга.

Таблица 3.1 – Мольный состав газа до и после риформинга топлива

| Мольный состав топливного газа в среднем за 2022 г. | | Состав синтез-газа после десульфуризации и парового риформинга |
|---|--------------|--|
| Элемент | Мольная доля | Мольная доля |
| H ₂ | 0,054442 | 0,28396 |

Продолжение таблицы 3.1

| Мольный состав топливного газа в среднем за 2022 г. | | Состав синтез-газа после десульфуризации и парового риформинга |
|---|----------|--|
| H ₂ O | 0,379952 | 0,272785 |
| CO | 0 | 0,080447 |
| CO ₂ | 4,80E-04 | 0,061382 |
| CH ₄ | 3,77E-02 | 0,000115 |
| C ₂ H ₆ | 1,80E-02 | н/о |
| C ₂ H ₄ | 3,25E-03 | н/о |
| C ₃ H ₈ | 1,50E-02 | н/о |
| C ₃ H ₆ | 2,43E-03 | н/о |
| C ₄ H ₁₀ | 8,46E-03 | н/о |
| C ₅ H ₁₂ | 1,39E-03 | н/о |
| C ₆ H ₁₄ | 3,03E-04 | н/о |
| C ₇ H ₁₆ | 6,23E-05 | н/о |
| N ₂ | 3,74E-01 | 0,301311 |
| O ₂ | 1,05E-01 | н/о |

3.3 Блок ТОТЭ

ТОТЭ используется планарного типа. После риформирования топливо поступает в анодный отсек ТОТЭ. Повышение давления атмосферного воздуха происходит в компрессоре, далее поднимают температуру до рабочих параметров в теплообменнике, и подогретый воздух под давлением направляется в катодный отсек ТОТЭ. Далее происходит электрохимическая реакция с образованием электрического тока в преобразователь на блок силовой электроники. В ТОТЭ электрохимически преобразуется не все подаваемое топливо (60-80%). Выходящие анодные газы с высокой температурой отправляются на эжектор и топливоподогреватель. С помощью эжектирующего устройства происходит смешение и продвижение топливной смеси и рециркулирующих анодных газов в прериформер. Оставшаяся часть рециркулирующих анодных газов подогревает топливо через теплообменник и направляется далее на подогрев риформера, где смешивается или сжигаются (в зависимости от условий эксплуатации) с

- 1) Топливо газовой турбины (метан) смешивается в эжекторе с синтез-газом с ТОТЭ;
- 2) Топливо газовой турбины нагревается с помощью теплообменника обедненным синтез-газом с ТОТЭ.

В камеру сгорания подается топливо метан или смесь метана с отработавшим синтез-газом в зависимости от предлагаемого режима и сжатый рекуперированный воздух. Горение смеси топлива с воздухом проходит при низких рабочих температурах с постоянным давлением. Такой способ сжигания позволяет снизить токсичные выбросы в атмосферу и осуществить экологичный режим работы турбины. Устройство камеры сгорания и колесо микротурбины сконструированы с использованием устойчивых к высоким температурам материалов, что обеспечивает возможность работы на различных видах топлива с широким диапазоном теплотворной способности. Система для подачи топлива в камеру сгорания к форсункам, состоит из антикоррозийных материалов, специально разработанных для работы на высокосернистом топливе с содержанием сероводорода (H_2S) до 5-8%. Режим работы газовой турбины позволяет функционировать при условно низких температурах сгорания топлива (510–954°C), что дает возможность использовать высокосернистый газ. Температура выхлопных газов (260–309°C) не вызывает образование конденсата серной кислоты в турбине, что предотвращает быстрый износ деталей. Часть мощности, получаемой от микротурбины должна быть потрачена на привод компрессора, а оставшаяся часть может учитываться в качестве полезной выходной мощности. Принципиальная технологическая схема блока МГТ изображена на рисунке 3.2.

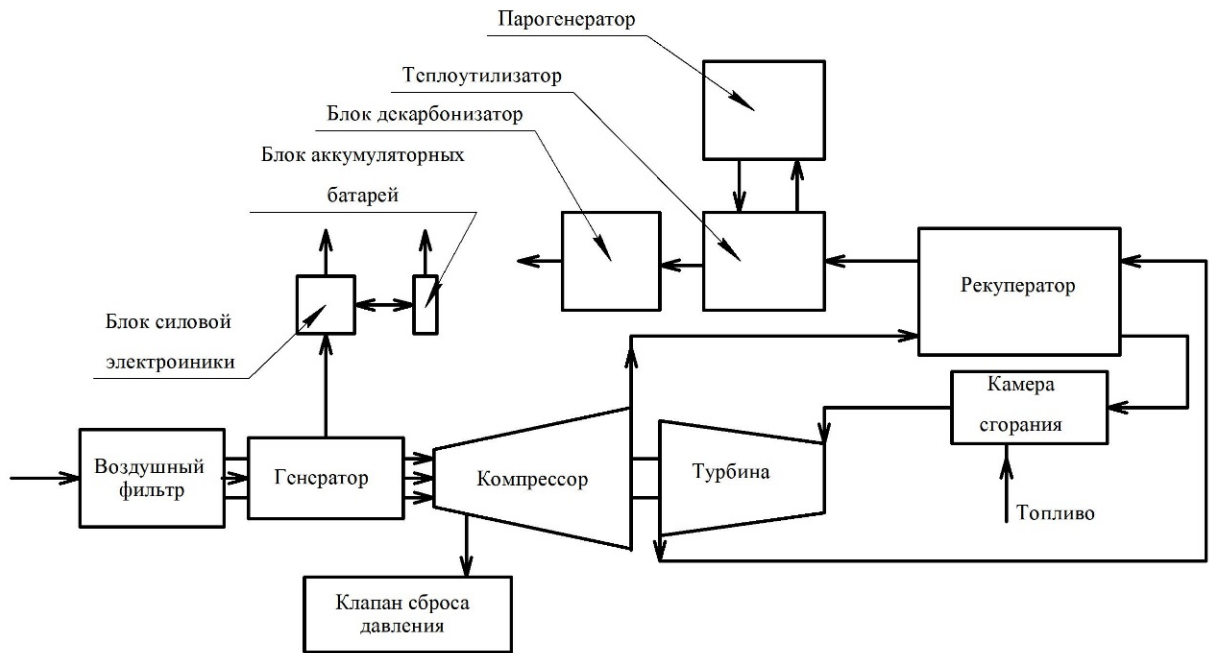


Рисунок 3.2 – Принципиальная схема блока газовой микротурбины.

3.5 Блок силовой электроники

Работа микротурбины, ТОТЭ и всех вспомогательных систем осуществляется силовой цифровой электроникой. Также данный блок конвертирует с МГТ и ТОТЭ электричество в переменный ток постоянной частоты промышленной сети - 50 Гц, 380 В.

3.6 Блок силовых батарей

Для запуска микротурбинной установки и ТОТЭ используется блок литий-ионных аккумуляторных батарей с контроллером, которые подзаряжаются выходной электроэнергией от энергетической системы.

3.7 Блок когенерации гибридной системы

Блок микротурбины оборудован системой когенерации - утилизации тепла выхлопных газов в виде дистилляционной установки (парогенератора) с баком химически обессоленной воды и баком хранения дистиллята.

Выхлопные газы из рекуператора проходят через теплообменник. Тепло выхлопных газов нагревает циркулирующую воду, которая может быть направлена в промышленные и коммунальные системы горячего водоснабжения, на обогрев помещений или другие нужды. Благодаря этому общий КПД турбины (электрический и тепловой) возрастает, соответственно, значительно экономится топливо, что приводит к снижению себестоимости получения энергии. На блок когенерации подается водопроводная вода, которая проходит стадию водоподготовки обратным осмосом и поступает на бак умягченной воды. Из подготовленной воды в парогенераторе происходит получение горячей воды или дистиллята для внешних потребителей. Часть пара с помощью смесителя потока отделяется и направляется на прериформер ТОТЭ. Альтернативно перед прериформером ТОТЭ установлен собственный парогенератор для получения пара из умягченной воды. После теплоутилизатора выхлопные газы, содержащие углекислый газ направляются в блок отделения и фиксации CO_2 (декарбонизатор газовых выбросов).

Работа энергосистемы для парогенерации при отключенной МГТ происходит за счет ТОТЭ.

3.8 Блок хранения топлива

Предусмотрена система хранения топлива в виде баллонов различного давления и назначения для топливного газа с нефтеперерабатывающего завода, десульфурованного топливного газа, метана, природного газа, пропана, водорода.

3.9 Блок декарбонизации газовых выбросов гибридной энергоустановки

При использовании метана или углеводородного топлива для питания гибридной энергоустановки весь поступивший углерод превращается в конечном итоге в углекислый газ, который является парниковым газом и оказывает негативное влияние на экологию. Если выделяющийся углекислый газ не собирать,

то положительные эффекты от работы высокоэффективных энергетических систем, к которым относится гибридная энергетическая установка с ТОТЭ и микрогазовой турбиной, снижаются в связи со значительными выбросами CO_2 , сопоставимыми с выбросами от традиционных установок получения электроэнергии на ископаемом топливе.

Известно, что включение в схему гибридной установки блока улавливания углекислого газа влияет на конечную стоимость и энергоэффективность всей системы. В связи с этим предлагается использование дешевых, доступных и нетоксичных реагентов в составе технологии улавливания выделяющегося углекислого газа.

В блок декарбонизации направляются уходящие газы после МГТ, отработавшие газы ТОТЭ после подогрева топлива для МГТ и отработавшие газы ТОТЭ после парогенератора в случае работы гибридной системы при отключенной МГТ.

Предлагается технологическая схема по снижению уровня углекислого газа, производимого энергосистемой, на основе полученных данных из эксперимента (рисунок 3.3).

По результатам опытных данных технология предусматривает использование растворов натриевой щелочи 6% и гашеной извести 6%. Технологическая схема включает абсорбер, контактную емкость, фильтр-пресс и реагентное хозяйство, которое представлено в виде баков для приготовления растворов.

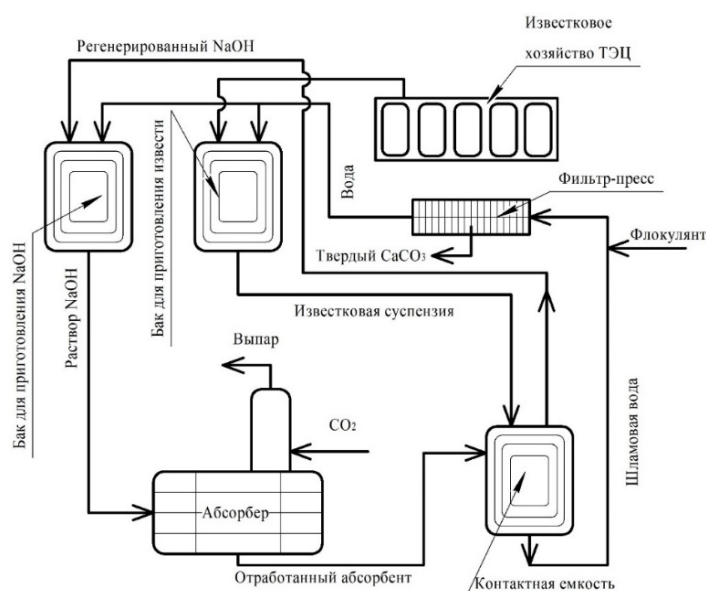


Рисунок 3.3 – Технологическая схема блока сорбции углекислого газа.

Щелочь NaOH поступает в виде товарного продукта и разводится до нужной концентрации в баке.

Известь используют для обработки сырой воды и очистки стока на станции, поскольку она обладает невысокой стоимостью. Его готовят в виде известкового молока (суспензии гидроксида кальция) или раствора. Так как предлагаемая гибридная система территориально находится в цехе ТЭЦ производство известкового молока происходит централизованно и предполагает получение исходного раствора 30% известкового теста. В этом случае технологическая схема известкового хозяйства значительно упрощается и состоит из емкостей-накопителей поступающего продукта и системы устройств для перемешивания и разбавления известки до нужной концентрации, а также дозирования. По мере расходования известкового молока оно перекачивается в циркуляционную мешалку, представляющую собой питающую емкость, где путем добавления воды создается необходимая концентрация, а перемешивание обеспечивается циркуляцией насосом. Этот же насос подает раствор в дозатор, в котором одна часть реагента (дозированная) направляется по трубопроводу к месту закачки, а другая часть возвращается по трубопроводу в циркуляционный смеситель.

В верхней части аппарата располагается распределительное устройство для

разбрызгивания раствора гидроксида натрия 6%, что позволяет получить большую эффективность смешивания между жидкой и газовой фазой в абсорбере. Движение потока углекислого газа осуществляют противоположно движению абсорбента по принципу противотока система для лучшего протекания химической реакции между ними. В результате этого в растворе абсорбента повышается содержание карбоната и гидрокарбоната натрия. Насыщенный отработанный абсорбент регенерируется в контактной емкости путем добавления известкового молока. Результатом такой реакции является регенерированный раствор гидроксида натрия и твердая фаза в виде карбоната кальция. Образуется осадок, который удаляется с нижней части аппарата в виде шлама. Применение флокулянта на основе полиакриламида перед фильтр-прессом дает возможность значительно ускорить и улучшить процесс флокуляции в установке. Для обеспечения замкнутого цикла процесса декарбонизации применяется схема со смешиванием потоков воды после обезвоживания шлама и регенерированным раствором гидроксида натрия после контактной емкости. На данный момент такая технология позволяет улавливать и утилизировать весь поступающий объем углекислого газа. Оставшийся обезвоженный шлам может использоваться в создании индикатора проскока сероводорода для установки десульфуризации или для строительной сферы. Реагенты, использующиеся для утилизации, имеются в наличии на любой ТЭЦ. Предлагаемый способ прост в техническом исполнении и экономически доступен, позволяет сорбировать 98% выделяющегося углекислого газа без сброса токсичных продуктов в окружающую среду.

Общие технологические схемы гибридной системы для разных режимов работы представлены на рисунках 3.4 – 3.6. Характеристики и комплектность аппаратов гибридной системы представлены в таблице 3.2.

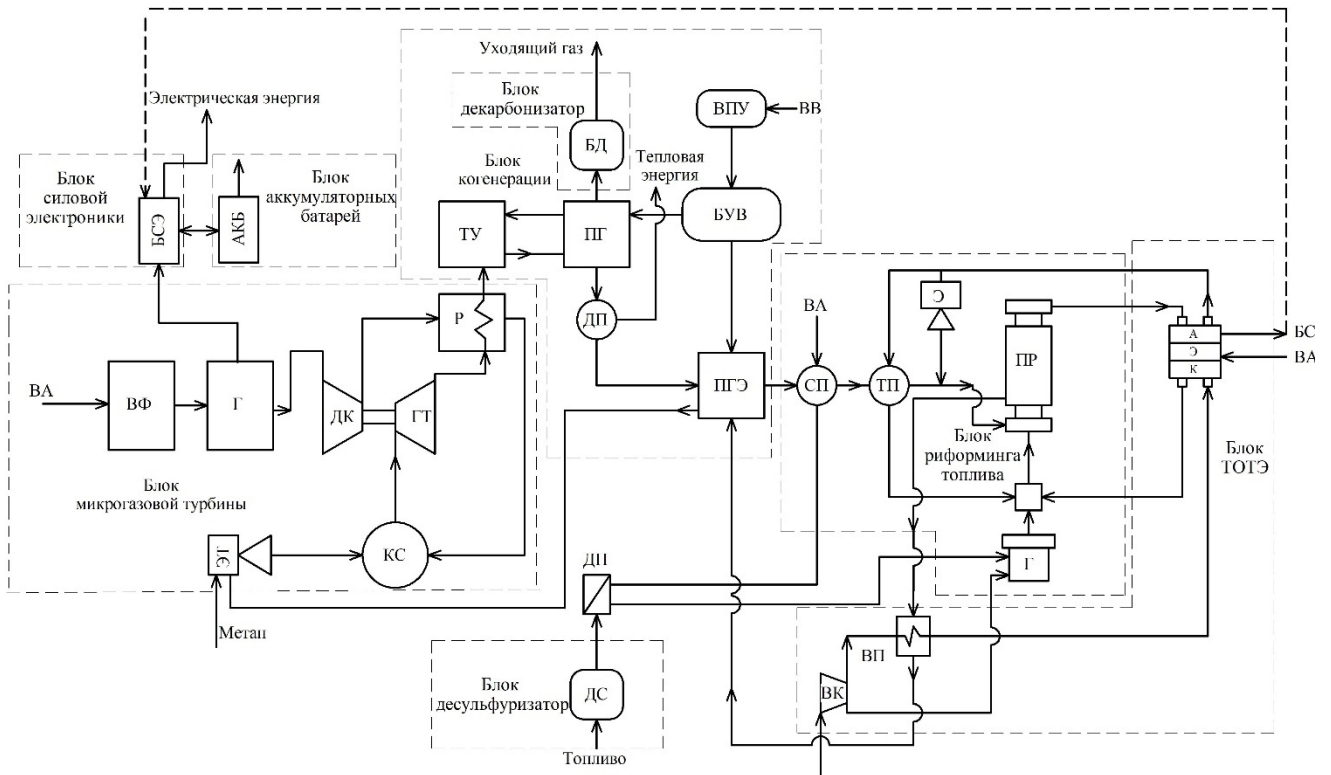


Рисунок 3.4 – Принципиальная схема гибридной энергоустановки твердооксидный топливный элемент-газовая турбина при смешивании потоков.

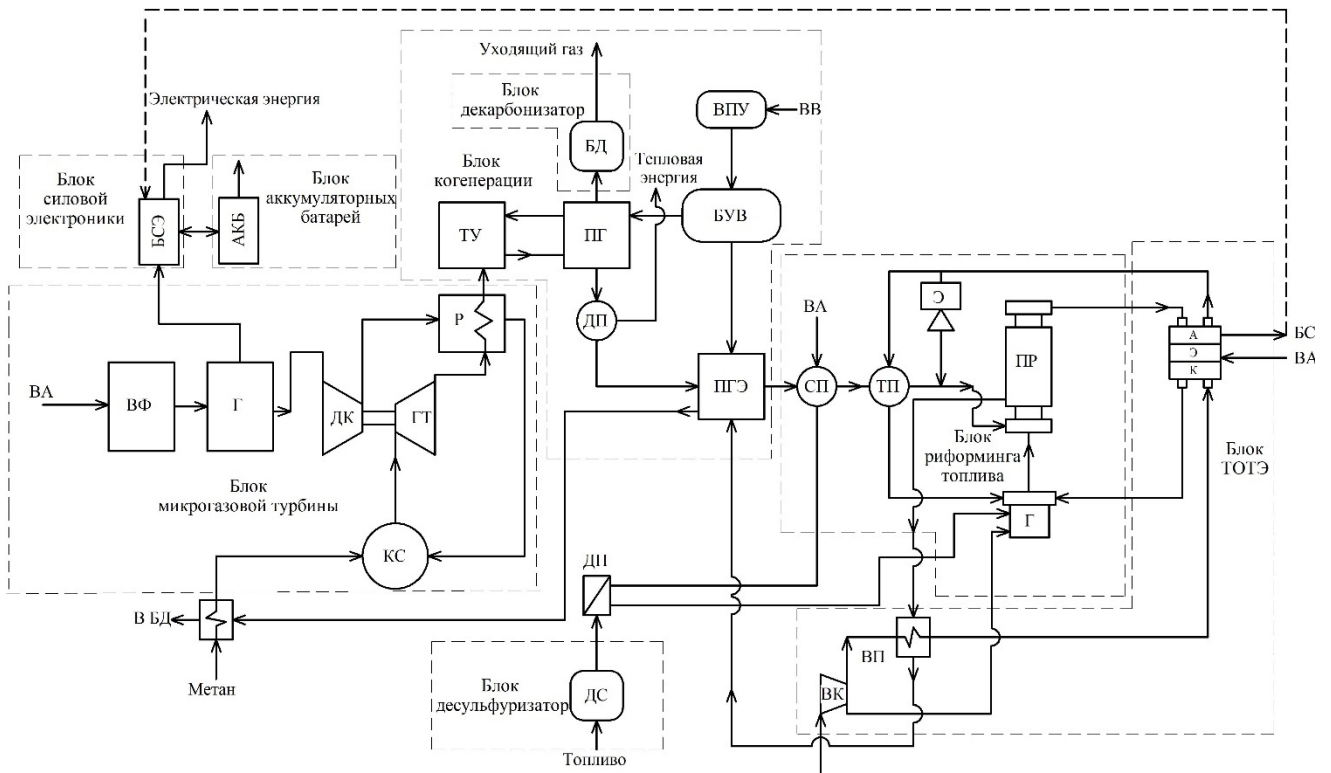


Рисунок 3.5 – Схема с подогревом топлива для МГТ при сжигании потоков от ТОГЭ.

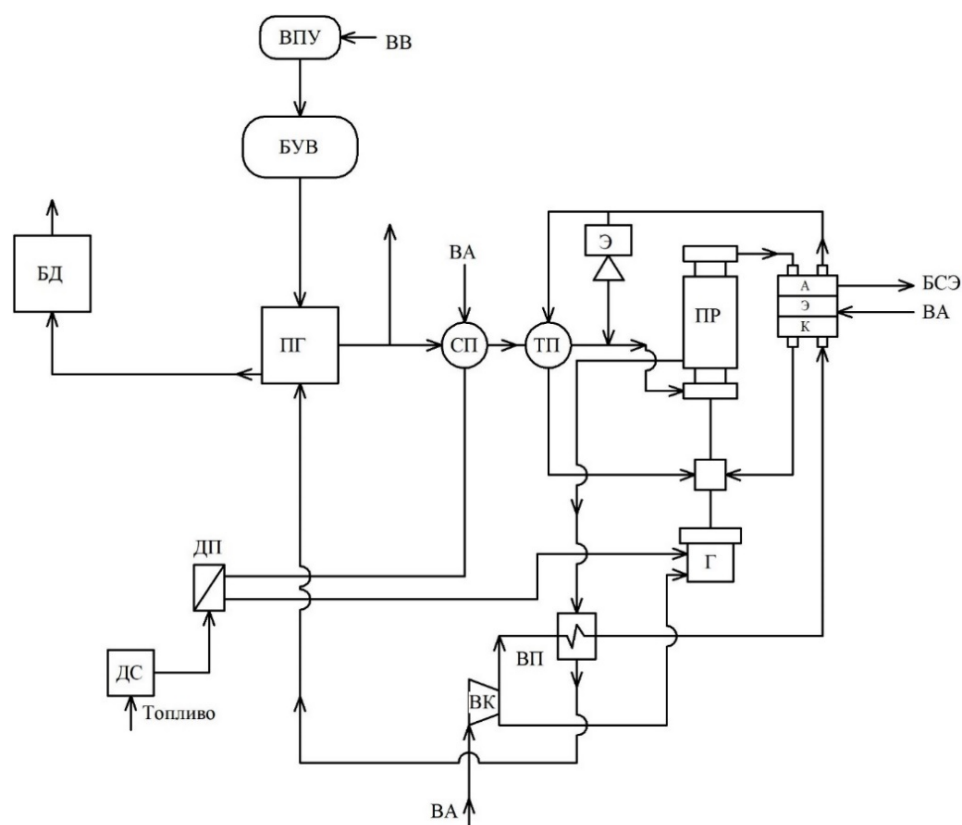


Рисунок 3.6 – Работа гибридной установки при отключенной МГТ.
 ДП – делитель потока, СП – смеситель потока, ВК – воздушный компрессор, КС – камера сгорания, ТП – топливоподогреватель, Г – горелка, ПР – прериформер, ПГ – парогенератор, ВПУ – водоподготовка, БУВ – бак умягченной воды, ГБ – газовый баллон, ЭТ – эжектор, ГТ – газовая турбина, ВФ – воздушный фильтр, ЭГ – электрогенератор, ТУ – теплоутилизатор, ДК – дожимной компрессор, Р – рекуператор, БСЭ – блок силовой электроники, БАБ – блок аккумуляторных батарей, ВА - воздух атмосферный, БД – блок декарбонизации

Таблица 3.2 – Технические параметры энергетических установок в составе гибридной системы

| Установка | Характеристики/комплектность | Значение |
|-------------|--|---------------------------|
| Прериформер | Объем | 300 мл |
| | Давление | 1 МПа |
| | Температура | 725°C |
| | Керамический нагреватель | 2-зонный |
| Микро-ГТ | Газотурбинный двигатель | 1 шт |
| | Дожимной компрессор воздуха | 1 шт |
| | Электрогенератор | $N_{\text{ном}} = 29$ кВт |
| | Метан/пропан, природный газ, керосин, дизель, газовые отходы | - |
| | Температура выхлопа | 295°C |
| | Диапазон рабочего напряжения | 380-480 В |

Продолжение таблицы 3.2

| Установка | Характеристики/комплектность | Значение |
|--------------------------------|--|--------------------------|
| Микро-ГТ | Система автоматического управления установки | 1 шт |
| | Расход топлива | 12 м ³ /ч |
| АС/DC – преобразователь 30 кВт | Система охлаждения с вентиляторами | 1 шт |
| | Способность работать от постоянного тока | 320-460 В или 450-800 В |
| | Способность работать от трехфазных сетей переменного тока | 3 × 400 В или 3 × 480 В |
| | Выход 10 стандартных напряжений в диапазоне | от 24 до 800 В. |
| | Рабочие температуры | от -20 до +75°С |
| ТОТЭ | Ячеек в системе | 30 |
| | Расход топлива | 0,24 м ³ /ч |
| | Используемое топливо - метан, метанол, природный газ, газовые отходы | - |
| | Воздух | азот, кислород |
| | Номинальная электрическая мощность | N _{ном} = 1 кВт |
| | Рабочее давление | 0,113 МПа |
| | Водяной насос для системы испарительного риформинга | 0,117 МПа |
| | Стэк модуль | 10*10 см |
| | Напряжение одной ячейки | 0,7 В |
| | Система автоматического управления ТОТЭ | |
| | Средняя температура ТОТЭ | 750°С |
| | Температура на входе в анод/риформинга | 725°С |
| | Температура на входе в катод | 725°С |
| Насос для парогенератора | Нагнетаемое давление питающей воды | 0,23 МПа |
| Парогенератор | Давление пара | 0,07 МПа |
| | Производительность | 0,1 т/ч |
| | Поверхность нагрева | 2,7м ² |
| | Расход топлива | 1-5 м ³ /ч |
| | Температура пара | 135°С |
| | КПД | 90% |
| Установка | Характеристики/комплектность | Значение |
| Баллон водородный | Объем баллона | 100 дм ³ |
| | Номинальное давление | 19,6 МПа |
| | Понижающий редуктор | от 0 до 13 МПа |

Продолжение таблицы 3.2

| Установка | Характеристики/комплектность | Значение |
|--|--|---|
| Метановые баллоны | Объем баллона | 100 дм ³ |
| | Номинальное давление | 19,6 МПа |
| | Понижающий редуктор | от 0 до 13 МПа |
| Блок декарбонизатор | Улавливание CO ₂ | 98% |
| | Температура газа на входе | 75°С |
| | Абсорбент | натриевая щелочь |
| | Регенерирующий раствор - | известь |
| Воздушный теплообменник | Входное давление | 0,3 МПа |
| | Температура на входе | 15°С |
| | Температура на выходе | 725°С |
| Топливный теплообменник | Входное давление | 0,1-0,3 МПа |
| | Температура на входе | 15°С |
| | Температура на выходе | 164°С |
| Бак дистиллированной воды | Объем бака | 1 м ³ |
| Система автоматизированного управления | Контроллеры, мониторы, программное обеспечение | Обеспечение автоматического управления и поддержания работоспособности заданных показателей устройств, удаленный мониторинг и сбор данных |

Выводы к главе 3

Для утилизации топливного газа с нефтехимических предприятий представлена технологическая схема гибридной энергосистемы, включающая микрогазовую турбину с рекуперацией тепла, высокотемпературный топливный элемент и систему улавливания углекислых газов. Гибридная энергосистема является безуглеродной мини тепловой электрической станцией с комплексной генерацией электрической и тепловой энергии, пара и горячей воды. Представленная гибридная система с электрической мощностью на 30 кВт

является пилотной установкой и одним из этапов инженерно-конструкторского воплощения результатов гибридной системы промышленного уровня, что стало возможно благодаря подробному расчету и выбору всех основных блоков системы. Для промышленной реализации на ТЭС разработаны технологические схемы гибридной энергетической системы мегаватного класса мощности для выработки энергии при использовании водородсодержащих газообразных отходов с нефтехимических предприятий в качестве топлива.

Гибридные энергосистемы с твердооксидным топливным элементом предлагается использовать для распределенной энергетики, для энергоснабжения объектов социальной сферы и индивидуального тепло-, электроснабжения жилых домов, а также в системах собственных нужд тепловых газомазутных и газовых электростанций. Может достигаться экономия топлива на ТЭС за счет использования тепла горячих уходящих газов гибридной энергосистемы в части действующих сетевых подогревателей, а также за счет производства дополнительной электроэнергии.

Гибридная система показывает высокие экологические характеристики и электрическую эффективность. Нужно отметить, что такие параметры являются на сегодняшний день самыми высокими среди всех типов энергетических установок.

Для разработанной опытно-промышленной гибридной энергосистемы с ТОТЭ мощностью 30 кВт, был предложен блок удаления CO_2 из дымовых газов абсорбционным методом. Углекислый газ взаимодействует со щелочным раствором, затем щелочь регенерируется известью, обезвоживается на фильтр-прессе, с образованием экологически безопасного отхода твердого карбоната кальция - мела. Технология позволяет полное удаление CO_2 из дымовых газов. Твёрдый гипсовый продукт, образующийся в процессе регенерации, может использоваться в качестве товарного продукта или в промышленности. Данный способ улавливания и утилизации углекислого газа прост и экономически доступен.

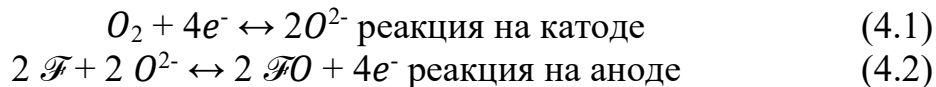
ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В ГИБРИДНОЙ ЭНЕРГОСИСТЕМЕ С ТВЕРДООКСИДНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ

Важным преимуществом ТОТЭ является возможность внутреннего риформирования углеводородного топлива в водород. В связи с этим возможно подавать на него в качестве питательной смеси метан и синтез-газ.

В связи с актуальностью темы экологизации промышленности и снижения негативного воздействия газовых выбросов на окружающую среду актуальной задачей работы является изучение возможности работы гибридной энергоустановки с высокотемпературным топливным элементом (ТОТЭ) на различных видах риформированного топлива и сравнительная характеристика параметров работы на водороде и синтез-газе из отходов нефтепереработки с одновременным учетом термодинамических и электрохимических эффектов.

4.1 Инженерная термодинамическая модель топливных элементов и гибридной энергосистемы в целом

Твердооксидный электрохимический топливный элемент состоит из двух электродов, на которых происходят реакции окисления и восстановления. Ионы кислорода с катода переходят на анод, где соединяются с топливом с получением электронов.



Здесь \mathcal{F} обозначает эквивалент топлива и в принципе может быть любым окисляемым топливом, в частности водородом, оксидом углерода или высшими углеводородами (с небольшими адаптациями стехиометрии).

Термодинамически топливный элемент представляет собой открытую систему с обменов массы m вещества i , теплоты Q и работы A (в данном случае

электрической работы) с окружающей средой (рисунок 4.1). Реакции обратимы, и производят электроэнергию.

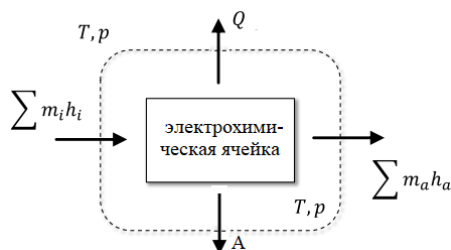


Рисунок 4.1 – Баланс энергии топливной ячейки

Уравнение баланса работы топливного элемента:

$$\sum m_i h_i = Q + A + \sum m_a h_a \quad (4.4)$$

где m_i – расход, кг/с;

h_i – удельный коэффициент теплопередачи вещества, Вт/(м²К);

T – температура, К;

p – давление;

Q – теплота, Дж;

A – электрическая работа, Вт.

Энергетический баланс электрохимической ячейки описывается первым и вторым законами термодинамики:

$$A + Q = \Delta H \quad (4.5)$$

$$\Delta S - Q/T = 0 \quad (4.6)$$

где ΔH – энтальпия реакции, кДж/моль;

ΔS – энтропия реакции, Дж/мольК;

A – электрическая работа, Вт;

Q – теплота, кДж;

T – температура, К.

Получается, что, как и в других термодинамических процессах, только часть химической энергии может превратиться в работу A . Эта часть представляет собой энергию Гиббса (ΔG).

$$A = \Delta H - T\Delta S = \Delta G \quad (4.7)$$

Электрохимическая ячейка производит работу A в виде электрического тока. Для бесконечно малой скорости реакции dn и, следовательно, поток электрических зарядов dq , фактическое напряжение ячейки $V_{\text{факт}}$ составляет:

$$\delta A = \Delta G \cdot dn = V \cdot dq = V_{\text{факт}} \cdot (z \cdot dn) \quad (4.8)$$

где z – заряд.

Напряжение Нернста (напряжение разомкнутой цепи) рассчитывается следующим образом:

$$V_N = - \Delta G / (z \cdot F) \quad (4.9)$$

где F – постоянная Фарадея.

Теоретическое напряжение в соответствии с энтальпией реакции с газообразными продуктами можно определить через низшую теплотворную способность (НТС) топлива:

$$V_H = - \Delta H / (z \cdot F) = -\text{НТС} / (z \cdot F) \quad (4.10)$$

V_H представляет собой теоретический максимум напряжения Нернста электрохимической ячейки при любом условии ($T \rightarrow 0$).

Максимальная термодинамическая эффективность η_T идеального топливного элемента или реального элемента близка к термодинамической эффективности разомкнутой цепи, поскольку:

$$\eta_T = \Delta G / \Delta H = V_N / V_H \quad (4.11)$$

Настоящие твердооксидные элементы подвержены нескольким необратимым явлениям, которые снижают электрический КПД. При работе с плотностями тока $i \neq 0$ дополнительных перенапряжений ΔV_i за счет энергии активации на реактивных участках, омических потерь в основном в электролите и газе возникают диффузионные эффекты в электродах. При работе топливного элемента эти потери приводят к снижению фактического напряжения элемента $V_{\text{факт}}$ ниже напряжения Нернста и вызывают необратимое выделение тепла $Q_{\text{необ}}$:

$$Q_{\text{необ}} = (V_N - V_{\text{факт}}) \cdot z \cdot F \quad (4.12)$$

Эта теплопродукция, эквивалентная обратимому тепловому балансу, выделяется непосредственно на месте реакции внутри ячейки.

Можно определить КПД по напряжению, чтобы привести напряжение Нернста и рабочее напряжение $V_{\text{факт}}$ в следующую взаимосвязь:

$$\eta_V = V_{\text{факт}} / V_N \quad (4.13)$$

Дальнейшие потери по сравнению с теоретическим оптимумом происходят в реальной эксплуатации, поскольку обычно конверсия топлива не полная, т.е. 10 - 30% топлива остается неиспользованным в анодных отходящих газах. Неполная конверсия топлива обязательна для защиты катализатора топливного электрода (при высоком содержании кислорода происходит окисление никеля) и для поддержания высокой плотности тока, в том числе на выходе топливных газов. Таким образом, выход по току η_i , часто называемый фарадеевской эффективностью, показывает, что не все топливо преобразуется в поток электронов.

$$\eta_i = i / i_{\text{max}} = UT \quad (4.14)$$

где UT – использование топлива на аноде.

Неиспользованное топливо в основном окисляется в дожигателе вне стека, создавая дополнительный тепловой поток $Q_{\text{УТ}}$:

$$Q_{\text{УТ}} = (1-UT) \cdot \Delta H \cdot n_f \quad (4.15)$$

где $Q_{\text{УТ}}$ - передаваемая тепловая мощность, Вт;

n_f – число молей топлива, моль.

Поскольку камера дожигания обычно размещается за пределами стека, это тепло дополняет энергетический баланс стека.

В некоторых конфигурациях ТОТЭ для увеличения общего использования топлива применяется его частичная рециркуляция. Таким образом, полная эффективность использования топлива η_{el} топливного элемента может быть рассчитана по формуле умножения трех заранее определенных коэффициентов полезного действия.

$$\eta_{el} = \eta_T \cdot \eta_V \cdot \eta_i = -V \cdot i / (n_f \cdot \Delta H) \quad (4.16)$$

Для типичных современных систем ТОТЭ, работающих при напряжении от 0,75 до 0,8 В на элемент, чистая электрическая КПД (на основе НТС) от 0,35 (1 кВт,

Nexis AG) и максимальное 0,6 (2,5 кВт, СолидПауэр; 250 кВт Блум Энерджи) достигается, в основном, в зависимости от риформинга топлива.

Тепловой КПД системы ТОТЭ определяется следующим уравнением:

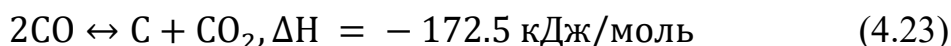
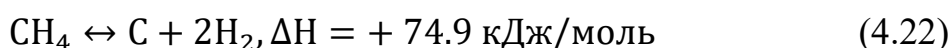
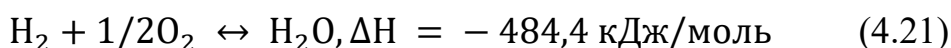
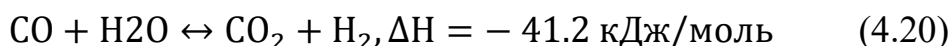
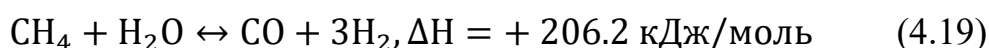
$$\eta_{\text{тепл}} = Q/(n_f \cdot \Delta H) \quad (4.17)$$

исходя из полезного количества тепла Q , которое зависит от конфигурации системы и уровня температуры.

Отношение воздуха λ определяется как количество кислорода на входе превышающего кислородный баланс ячейки/блока, включая дожигание.

$$\lambda = n_{O_2, \text{вх}}/n_{O_2, \text{исп}} \quad (4.18)$$

Гомогенная реакция риформинга происходит на аноде.



Выход веществ по реакциям 4.19-4.23 определяется при определенной температуре с использованием констант равновесия и коэффициента использования топлива. Утилизация воздуха (УВ), утилизация топлива (УТ), отношения кислорода к углероду (О/С) или пара к углероду (П/С) и коэффициент рециркуляции (r) являются характерными параметрами, которые необходимо контролировать и регулировать, чтобы поддерживать ТОТЭ в оптимальном рабочем состоянии без риска усиленной деградации или необратимого повреждения топливных ячеек.

Анализ этих химических процессов может быть значительно упрощен, с вычислительной точки зрения, предполагая, что реакция парового риформинга метана доведена до завершения. Такое упрощение можно использовать потому, что водород, образующийся в результате реакций риформинга, расходуется электрохимической реакцией и из-за высокого значения его константы равновесия. Фактически, несколько исследований показали, что при типичных условиях эксплуатации ТОТЭ молярная фракция анодного метана ниже 1 отн. %.

Благодаря высокой кинетике реакции риформинга тепловой баланс ячеек $Q_{\text{общ}}$ подразделяется на эндотермическую и экзотермическую области.

$$Q_{\text{общ}} = Q_{\text{риф}} + Q_{\text{э/х}} = -(z\Delta H_{\text{э/х}} + y\Delta H_{\text{сдвиг}} + x\Delta H_{\text{пр}}) \quad (4.24)$$

где $Q_{\text{общ}}$ - количество теплоты, выделяемое при реакции, Дж;

$Q_{\text{риф}}$ - количество теплоты, выделенное в результате риформинга, Дж;

$Q_{\text{э/х}}$ - количество теплоты при электрохимической реакции, Дж;

ΔH - стандартная энтальпия реакции, Дж/моль;

x, y, z - число молей веществ, образующихся в результате соответствующих реакций

На входе топлива паровой риформинг быстро превращает метан в синтез-газ, и общий тепловой баланс является сильно эндотермическим. Далее остаточная активность риформинга очень низка, а экзотермическая реакция начинает преобладать за счет электрохимических превращений. Суммарный тепловой баланс ТОТЭ с полным внутренним риформингом остается экзотермическим.

Энергетический баланс ТОТЭ определяется как:

$$E_{\text{реакции}} + E_{\text{вх}} = E_{\text{вых}} + V_{\text{ячейки}} \times I \quad (4.25)$$

где E - расход энергии, кВт.

Расход энергии на входе составляет

$$E_{\text{вх}} = \sum_i m_{iA} c_{piA} \times (T_{\text{вхA}} - T_0) + n_{\text{H}_2\text{O}} \times \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + \sum_i m_{iC} c_{piK} \times (T_{\text{вхK}} - T_0) \quad (4.26)$$

где m_i - масса i -го компонента;

$T_{\text{вх}}$ - температура на входе, К;

T_0 - начальная температура, К;

$n_{\text{H}_2\text{O}}$ - количество молекул воды на единицу объема;

$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$ - теплота образования воды, Дж/кг;

C_p - теплоемкость, Дж/кг×К.

Значение постоянного тока топливного элемента может быть получено с помощью стехиометрического баланса полуреакции на аноде:

$$I = 2\dot{n}_{\text{H}_2} F \quad (4.27)$$

где \dot{n}_{H_2} - скорость потока молекул водорода, моль/с.

Энергия на выходе топливного элемента составляет

$$E_{\text{вых}} = \sum_i m_i c_{pi} \times (T_{\text{вых}} - T_0) + n_{H_2O, \text{вых}} \times \Delta H_{H_2O} + V_{\text{ячейки}} I \quad (4.28)$$

где $T_{\text{вых}}$ - температура на выходе, К

Энергобаланс гибридной энергоустановки выглядит следующим образом:

$$m_{\text{возд}} \times h_{\text{возд}} + m_{\text{т,ТОТЭ}} \times \beta_{\text{т}} \times L_{\text{т}} + \int \frac{dQ_{\text{КС}}}{dt} - m_{\text{выхл}} \times h_{\text{выхл}} - \int \frac{dQ_{\text{потерь}}}{dt} - P_{\text{ТОТЭ,dc}} - P_{\text{ГТ}} = 0 \quad (4.29)$$

где m - массовые потоки, кг/ч;

h - энтальпия потоков, Дж/кг;

$\beta_{\text{т}}$ - коэффициент использования топлива в ТОТЭ;

$L_{\text{т}}$ - низшая удельная теплота сгорания топлива, МДж/кг;

P - мощность, кВт;

T - топливо;

КС - камера сгорания;

ГТ - газовая турбина;

dc - постоянный ток

Электрическая эффективность гибридной установки рассчитывается следующим образом:

$$\eta_{\text{эл}} = \frac{P_{\text{net}}}{P_{\text{общ}}} \quad (4.30)$$

где $P_{\text{общ}}$ - общая скорость подвода энергии к системе, Вт;

P_{net} - чистая выходная электрическая работа, Вт:

$$P_{\text{net}} = \eta_{\text{инв}} \times P_{\text{ТОТЭ,dc}} + \eta_{\text{ген}} \times P_{\text{ГТ}} \quad (4.31)$$

где $\eta_{\text{инв}}$, $\eta_{\text{ген}}$ - КПД инвертора и генератора.

$$P_{\text{общ}} = m_{\text{т,ТОТЭ}} \times \beta_{\text{т}} \times L_{\text{т}} + P_{\text{КС}} \quad (4.32)$$

4.2 Тепловой расчет микрогазовой турбины

Уравнения в таблице 4.1. использовались для расчета МГТ по методике, указанной в источнике [10].

Таблица 4.1 – Уравнения расчета МГТ

| Величина | Обозначения | Расчетная формула | Единицы измерения |
|---|-------------------|--|-------------------|
| Степень повышения давления в компрессоре | π_k | Задаем | – |
| Комплекс работы сжатия компрессора | \bar{H}_k | $\pi_k^{\frac{k-1}{k}} - 1$ | – |
| Удельная работа сжатия компрессора | H_k | $c_{pk} T_B \bar{H}_k / \eta_k$ | кДж/кг |
| Температура воздуха за компрессором | T_k | $T_B + H_k / c_{pk}$ | К |
| Суммарная степень расширения в турбинах | $\pi_{t\Sigma}$ | $\pi_k (1 - \zeta_{tp})$ | – |
| Удельная работа расширения турбины компрессора | H_{t1} | $H_k / (v_1 \eta_{mex})$ | кДж/кг |
| Температура продуктов сгорания за турбиной компрессора | $T_{t1} = T_{r2}$ | $T_r - H_{t1} / c_{pr}$ | К |
| Степень расширения продуктов сгорания в турбине компрессора | π_{t1} | $[1 - H_{t1} / (c_{pr} \eta_{t1} T_{r1})]^{\frac{k}{1-k}}$ | – |
| Степень расширения продуктов сгорания в силовой турбине | π_{t2} | $\pi_{t\Sigma} / \pi_{t1}$ | – |
| Удельная работа расширения силовой турбины | H_{t2} | $c_{pr} T_{r2} (1 - \pi_{t2}^{\frac{1-k}{k}}) \eta_{t2}$ | кДж/кг |
| Удельная эффективная работа | H_e | $H_{t2} v_2 \eta_{mex}$ | кДж/кг |
| Температура продуктов сгорания за турбиной | T_t | $T_{r2} - H_e / c_{pr}$ | К |
| Нагрев воздуха в регенераторе | ΔT_p | $(T_t - T_k) r$ | К |
| Температура воздуха за регенератором | T_p | $T_k + (T_t - T_k) r$ | К |
| Количество теплоты, подведенное к воздуху в регенераторе | Q_B | $c_{pv} T_p (1 - q_{охл} - q_{ут})$ | кДж/кг |

Продолжение таблицы 4.1

| Величина | Обозначения | Расчетная формула | Единицы измерения |
|---|-------------------|---|-------------------|
| Количество теплоты, подведенное к продуктам сгорания в КС | $Q_{\text{КС}}$ | $c_{\text{ркс}} T_{\text{Г}} (1 - q_{\text{охл}}) - Q_{\text{В}}$ | кДж/кг |
| Эффективный КПД | $\eta_{\text{е}}$ | $(H_{\text{е}} \eta_{\text{КС}}) / Q_{\text{КС}}$ | — |

4.3 Численное моделирование электрохимических и тепло-массообменных процессов в твердооксидном топливном элементе

Цифровое моделирование проводилось на устройстве с центральным процессор Intel Xeon Gold, суммарным объемом оперативной памятью 512 GB и с SSD – диском объемом 1 TB для более точного и быстрого математического моделирования.

Расчеты были выполнены с использованием универсальной программной системы Ansys 2020 R2, предназначенной для анализа методом конечных элементов. (Приложение 4 - Руководство по настройке модели планарного ТОТЭ в Ansys Fluent).

Геометрическая модель построена в соответствии со спецификациями в реалистичных конструкциях стека. Модель в этом исследовании основана на ТОТЭ с поддержкой анодов, разработанной компанией Ningbo SOFCMAN, Китай. Потoki входят/выходят из стека (топливных элементов) через газовые входы/выходы (коллекторы). Каждый блок топливных элементов состоит из электролита и примыкающих к нему пористых электродов с системой газораспределительных каналов и межсоединений. Таким образом, имеется 900 повторяющихся блоков для электрохимически активной области 30-элементного стека.

В качестве топлива моделировали водород, метан/водород (CH_4 и H_2) и смесь метана, водорода, воды, угарного, углекислого газов, являющихся продуктом конверсии отходов нефтепереработки. Задаваемые условия на входе – параметры

газовых потоков, свойства геометрии ячейки, задаваемые настройки для создания 3D-модели, представлены в таблицах 3, 4 Приложение 4.

В программном обеспечении Ansys Workbench была создана сетка с тетраэдральными ячейками. (рисунок 4.1.) в количестве 55 млн. Качество сетки принимало значения 0,94. Расчётная сетка была построена с использованием математических уравнений сохранения массы и заряда, переноса вещества, теплообмена, ионного и электронного баланса заряда.

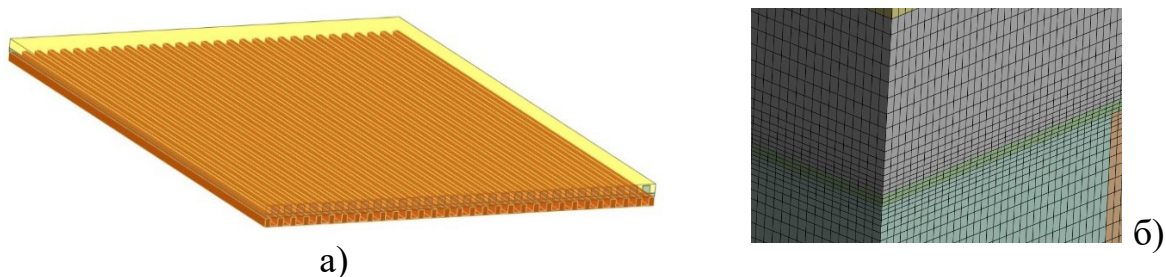


Рисунок 4.1 – а) 3-d модель 30 канального планарного ТОТЭ; б) фрагмент сетки со сгущением для 3-d-модели ячейки ТОТЭ.

4.3.1 Допущения и упрощения модели

Давление на входе атмосферное, течение потоков ламинарное, для углеродосодержащих топлив разрешены только паровая конверсия и конверсия углекислого газа, рабочий диапазон температур 700 – 1000°C, идеальное уплотнение, отсутствие эффекта утечки, потери тепла в окружающую среду основаны только на излучении, Джоулевым нагревом в модели пренебрегают, работа в стационарном режиме, химические реакции протекают в одну стадию.

Процессы в ячейке являются сочетанием переноса веществ, теплообмена, движения электронов и электрохимических реакций.

Распределение скоростей и давлений в каждой ячейке, не зависящие от времени и пространства, определяются с помощью уравнений сохранения импульса (уравнений Навье-Стокса). Процессы диффузии химических веществ в ламинарном потоке описываются законом Фика.

При моделировании течений газа в флюидных зонах применяются законы сохранения массы, импульса и энергия несжимаемых ламинарных течений. Для

конечного объема dV фундаментальные уравнения применяются в стационарных условиях $\partial/\partial t = 0$.

Масса всех химических веществ сохраняется в жидких областях, а состав меняется за счет электрохимических реакций.

$$m_{i,\text{ВХ}} + \sum_k c_{i,k} v_k = m_{i,\text{ВЫХ}} \quad (4.32)$$

где $m_{i,\text{ВХ}}$ - массовый расход веществ, $\text{кг}/\text{м}^3 \cdot \text{с}$;

$c_{i,k}$ - стехиометрический коэффициент компонента i в реакции k ;

v_k - скорость реакции k .

Уравнение сохранения массы

$$\nabla(\varepsilon \rho \vartheta) = m \quad (4.33)$$

где ε - пористость, ∇ - оператор Набла, ϑ - температура, К, m - масса вещества, $\text{кг}/\text{с}$, ρ - плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Общий расход веществ складывается из расхода

$$m = m_{\text{H}_2} + m_{\text{O}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.34)$$

где расход каждого компонента (i) рассчитывается следующим образом

$$m_i = -\left(\frac{J_a}{2F}\right) M_i \quad (4.35)$$

где M_i - молярная масса, J_a - плотность тока на аноде.

Из-за низкого числа Рейнольдса и стационарного состояния уравнение сохранения можно записать в виде:

$$\nabla(\varepsilon \rho \vartheta) = -\varepsilon \nabla \rho + \nabla[\varepsilon \mu (\nabla \vartheta + (\nabla \vartheta)^T)] + \frac{\mu \varepsilon^2}{k_g} \vartheta \quad (4.36)$$

где ∇ - оператор Набла;

k_g - проницаемость газовой фазы, м^2 ;

μ - вязкость газа, $\text{кг}/\text{м} \cdot \text{с}$.

Уравнение переноса веществ внутри ТОТЭ имеет следующий вид

$$\nabla(-\rho y_i \sum_{j \neq i}^n D_{\text{эф},ij} \nabla x_j + \rho \vartheta y_i) = m_i \quad (4.37)$$

где y_i - массовая доля вещества;

$D_{\text{эф},ij}$ - эффективный коэффициент диффузии между вещества i и j , $\text{м}^2/\text{с}$;

x_j - мольная доля вещества j .

Уравнение сохранения энергии примет вид:

$$\nabla(\varepsilon\rho c_p \vartheta T) = \nabla(k_{\text{эф}} \nabla T) + Q_v \quad (4.38)$$

где C_p – удельная теплоемкость, Дж/кг*К, $k_{\text{эф}}$ – коэффициент теплопроводности, Вт/м*К, Q_v – тепловой поток, Вт/м³.

В расчет электрического баланса вносит вклад перенос как электронов, так и ионов. Возникает электронный заряд в электродах и соединениях, в то время как ионный заряд присутствует только в электродах и электролитном расплаве.

По закону Ома электронный баланс заряда рассчитывается следующим образом:

- На аноде:

$$\nabla(\sigma_a \nabla \phi_e) = -J_a A_V \quad (4.39)$$

- На катоде:

$$\nabla(\sigma_k \nabla \phi_e) = -J_k A_V \quad (4.40)$$

По закону Ома ионный баланс заряда рассчитывается следующим образом:

- В электролите:

$$\nabla(\sigma_{\text{эл}} \nabla \phi_{\text{и}}) = 0 \quad (4.41)$$

- На аноде:

$$\nabla(\sigma_a \nabla \phi_{\text{и}}) = J_a A_V \quad (4.42)$$

- На катоде:

$$\nabla(\sigma_k \nabla \phi_{\text{и}}) = J_k A_V \quad (4.43)$$

где ϕ – обменный потенциал, и – ионный, е – электронный, эл – электролит, В;

σ_a и σ_k – электропроводность анода и катода, соответственно, См/м;

J_a и J_k – объемные плотности тока анода и катода, соответственно, А/м²;

A_V – площадь реакции на единицу объема, м²/м³.

Напряжение ячейки рассчитывается из следующего уравнения

$$V_{\text{яч}} = E_N - \eta_{\text{Ом}} - \eta_{\text{акт}} - \eta_{\text{конц}} \quad (4.44)$$

где E_N – напряжение Нернста (напряжение разомкнутой цепи), В;

$\eta_{\text{ом}}$, $\eta_{\text{акт}}$, $\eta_{\text{конц}}$ – омическое, активационное, концентрационное перенапряжение, соответственно

Значение напряжения Нернста связано с составом газа, рабочим давлением, рабочей температурой и др. и определяется уравнением

$$E_N = -\frac{\Delta G}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \times P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right) \quad (4.45)$$

где T – температура, К;

P – давление, Па;

R – газовая постоянная, Дж/моль*К;

F – постоянная Фарадея, Кул/моль;

ΔG – энергия Гиббса, Дж.

Потеря напряжения активации рассчитывается с помощью уравнения Батлера-Фольмера

$$J = J_0 \left\{ \exp \left(\frac{a_a z F \eta_{\text{акт}}}{RT} \right) - \exp \left[\frac{a_k z F \eta_{\text{акт}}}{RT} \right] \right\} \quad (4.46)$$

где I – плотность тока на электродах, А/м²,

a – коэффициент переноса заряда,

J_0 – представляет плотность обменного тока, А/м²,

z – число электронов.

Потеря напряжения концентрации выражается в виде следующего уравнения

$$\eta_{\text{конц}} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{1}{I_L} \right) \quad (4.47)$$

где I_L – предельная плотность тока, А/м².

Наконец, потери омического напряжения описываются следующим образом:

$$\eta_{\text{ом}} = \left\{ \gamma \exp \left[\delta \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\} I = r I \quad (4.48)$$

где T_0 , δ и γ представляют собой постоянные коэффициенты ТОТЭ, δ и γ определяют собственное сопротивление, r обозначает внутреннее сопротивление ТОТЭ, соответственно.

В случае углеродсодержащего топлива, такого как синтез-газ, содержащий метан или монооксид углерода отмечается довольно низкая прямая электрохимическая скорость конверсии CH_4 и быстрая реакция парового сдвига

при рабочей температуре ТОТЭ с образованием CO/H_2 и $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, которые почти мгновенно приходят в равновесие. Таким образом, электрохимическое превращение CO косвенно моделируется дополнительной электрохимической конверсией водорода и включает скорость реакции конверсии монооксида углерода.

Поскольку реакция парового риформинга метана эндотермическая, а электрохимическое окисление водорода – реакция экзотермическая, это является основной причиной градиента температуры внутри стека, модель должна включать соответствующие гомогенные газовые реакции парового риформинга метана и реакцию парового сдвига. Реакция парового риформинга реализуется как прямая объемная газовая реакция со скоростью реакции ϑCH_4 .

$$\vartheta = k \times \prod_i p_i^{a_i} \quad (4.49)$$

k – константа скорости реакции, p_i – парциальные давления CH_4 , H_2O , H_2 , CO

Потенциал Нернста в газовой смеси равновесного состава эквивалентен для каждой рассматриваемой реакции окисления, поскольку только градиент имеет значение парциальное давление кислорода между электродами.

$$V_N = -\frac{\Delta^R G(T, p_0, \{p_i\})}{n^{el} F} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}^{anode}}{p_{\text{O}_2}^{cathode}} \right) \quad (4.50)$$

Как следствие, реакция окисления водорода обеспечивает то же напряжение Нернста V_N , что и окисление монооксида углерода в газовой смеси в равновесии.

$$V_N = -\frac{\Delta^R G_0^{\text{H}_2}(T)}{z_{\text{H}_2}^{el} F} = -\frac{RT}{z_{\text{H}_2}^{el} F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_0^{0.5}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0.5}} \right) \quad (4.51)$$

$$V_N = -\frac{\Delta^R G(T, p_0, \{p_i\})}{z_{\text{CO}}^{el} F} = -\frac{RT}{z_{\text{CO}}^{el} F} \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_0^{0.5}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{0.5}} \right) \quad (4.52)$$

4.3.2 Результаты численного моделирования

Разработанная численная модель на базе коммерческого программного пакета Ansys Fluent с одновременным учетом термофизических и электрохимических эффектов для изучения производительности ТОТЭ, работающем на риформированном синтез-газе, с учетом реакций парового

риформинга метана, паровой конверсии оксида углерода и электрохимических реакций в пористом аноде.

Прогнозируемая зависимость плотности тока от напряжения для построенной численной модели показала приемлемую точность с данными, полученными от производителя, как показано на рисунке 4.2. Коэффициент корреляции равен 0,998.

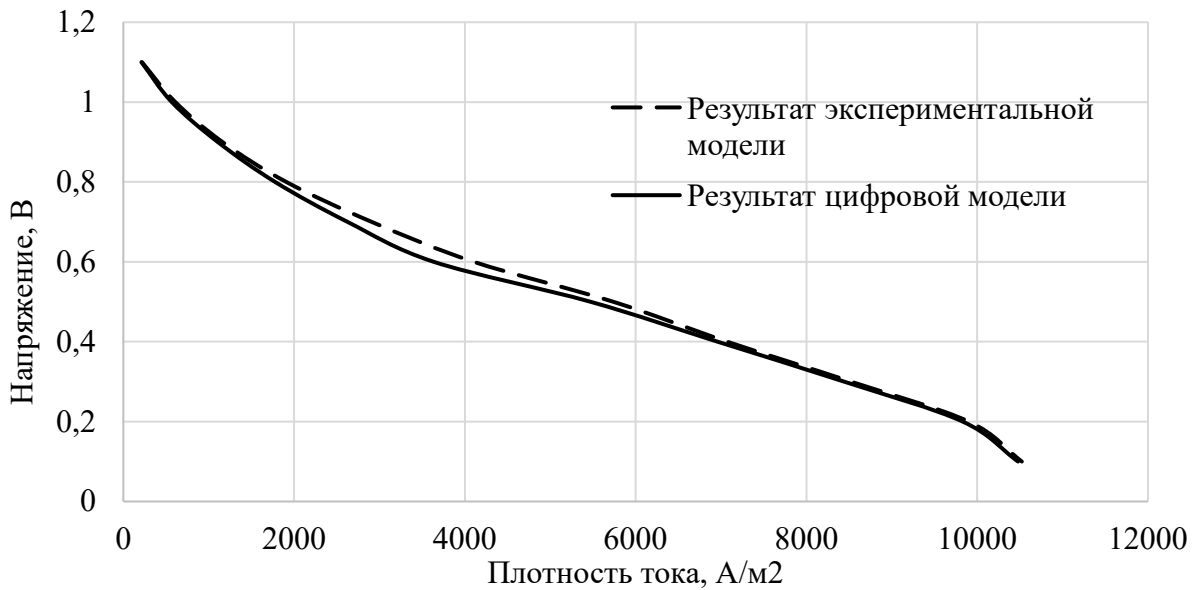


Рисунок 4.2 – Вольт-амперная характеристика для водородного топлива по результатам экспериментальных данных и численного моделирования.

Были построены вольт-амперные и ватт-амперные характеристики для трех видов топлива (водород, метан, синтез-газ) (рисунок 4.3).

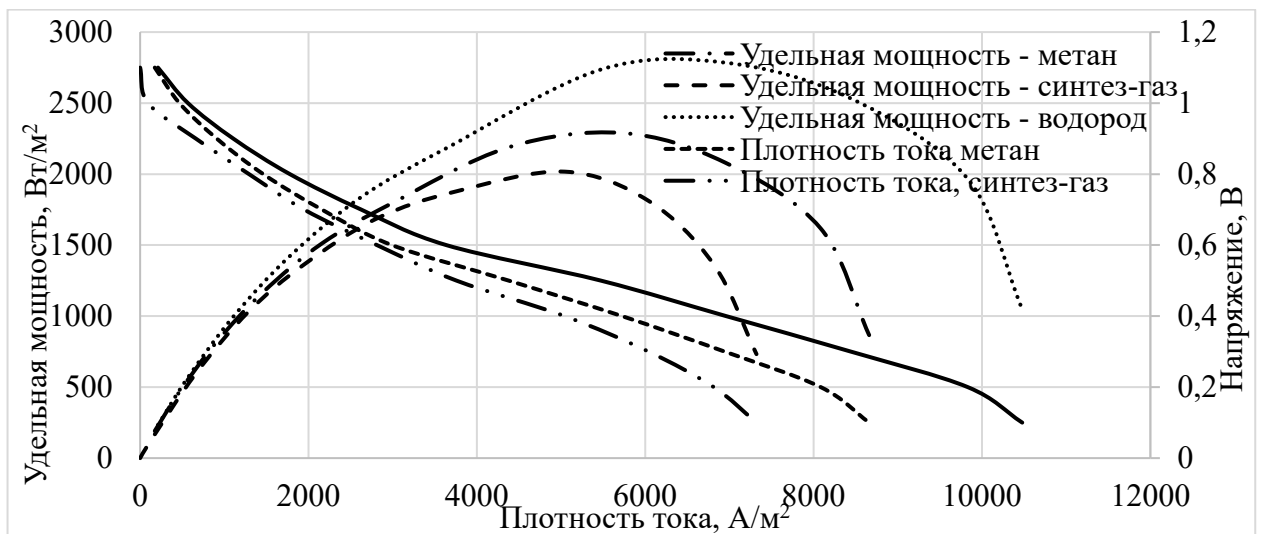


Рисунок 4.3 – Вольт-амперные и ватт-амперные кривые различных видов топлива для ТОТЭ.

Прогнозируемо, максимальную удельную мощность можно получить при работе на водородном топливе. Синтез-газ содержит большое количество водорода в своем составе и показывает высокую удельную мощность, сопоставимую с метаном.

Далее был проведен анализ термодинамических и электрических характеристик работы ТОТЭ на синтез-газе в сравнении с водородным топливом, как с эталонным. Для моделирования работы ТОТЭ в различных режимах последовательно изменяли такие характеристики как напряжение на ячейке, скорость подачи реагентов, температуру на входе топлива и воздуха.

4.3.3 Влияние изменения температуры подаваемых реагентов на электрические характеристики ячейки

Плотность тока линейно поднимается при увеличении температуры на входе анода и катода (рисунок 4.4). Это связано с тем, что высокая температура облегчает реакцию парового риформинга метана и увеличивает молярные фракции H_2 и CO (рисунок 4.5).

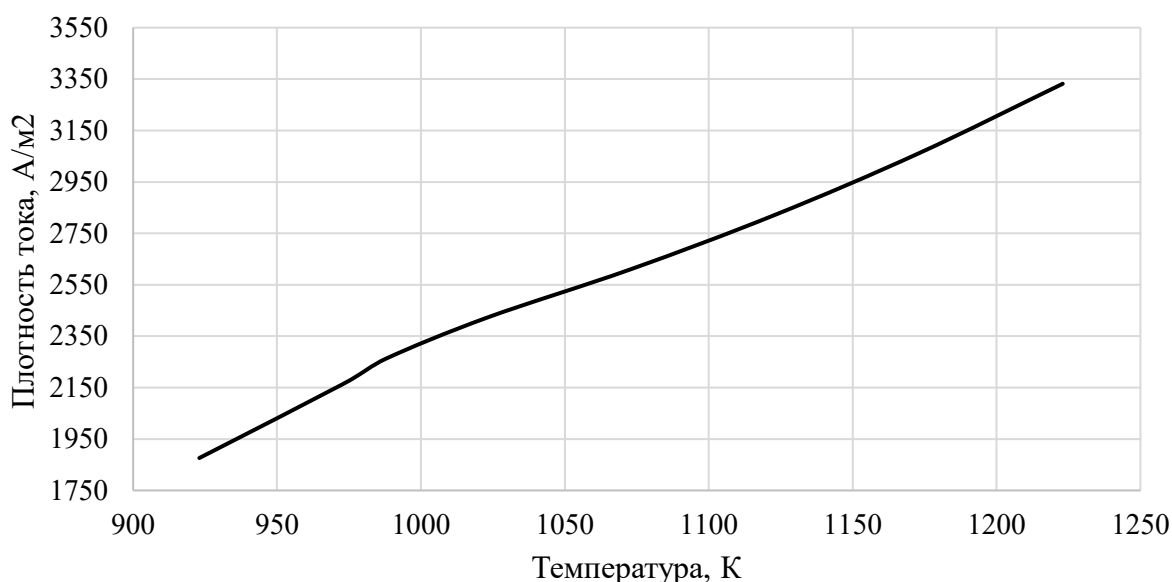


Рисунок 4.4 – Зависимость изменения плотности тока от температуры на синтез-газе.

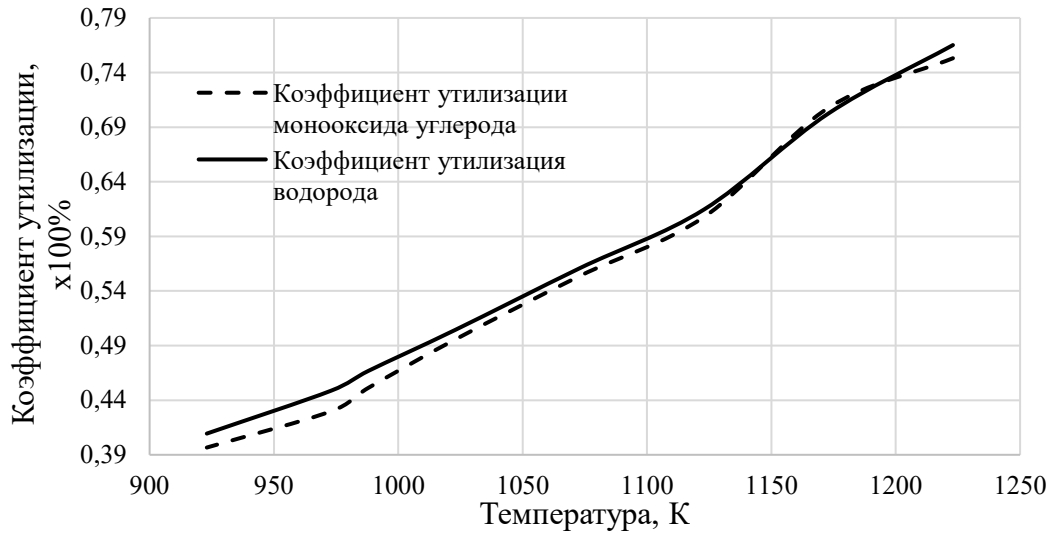


Рисунок 4.5 – Зависимость изменения утилизации реагентов от изменения температуры на синтез-газе.

4.3.4 Влияние изменения напряжения, подаваемого на ячейку на термодинамические характеристики ТОГЭ

При снижении напряжения температура на выходе анода, катода и максимальный температурный градиент повышаются, как для синтез-газа (рисунок 4.6), так и для водорода (рисунок 4.7).

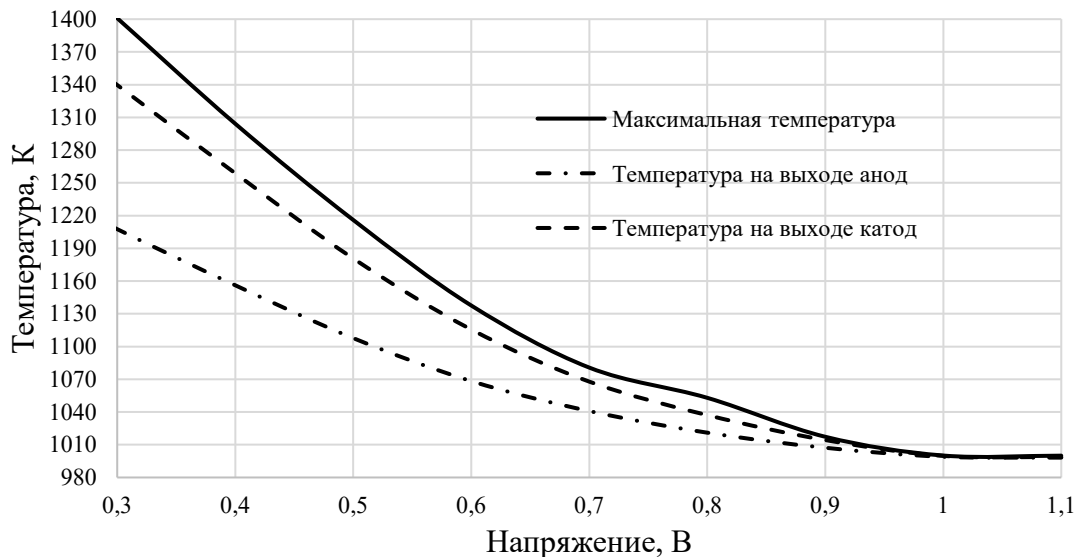


Рисунок 4.6 – Зависимость изменения температуры от напряжения при работе на синтез-газе.

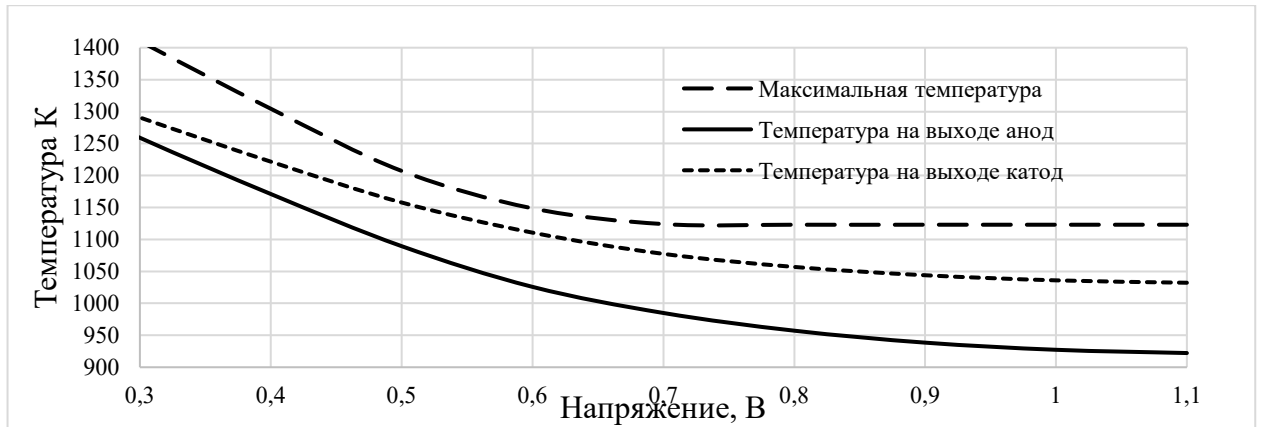


Рисунок 4.7 – Зависимость изменения температуры от напряжения при работе на водородном топливе.

Перегиб кривых отмечается при напряжении 0,6-0,7 В и составляет перепад температур на 70 К с анодного выхода, 117 К с катодного выхода для синтез-газа и 27 К с анодного, 112 К с катодного выхода для водорода, соответственно. Максимальный температурный градиент при данных напряжениях для синтез-газа составляет 139 К, для водорода – 150 К, что связано с термодинамикой реакций. Реакции окисления водорода и паровой конверсии углекислого газа – экзотермические, а паровой риформинг метана – эндотермическая, следовательно, наблюдаемый температурный градиент ниже для синтез-газа, чем для водородного топлива.

Распределение температур при работе ТОТЭ вдоль ячейки для синтез-газа и водорода показано на рисунках 4.8 (а) и (б), соответственно.

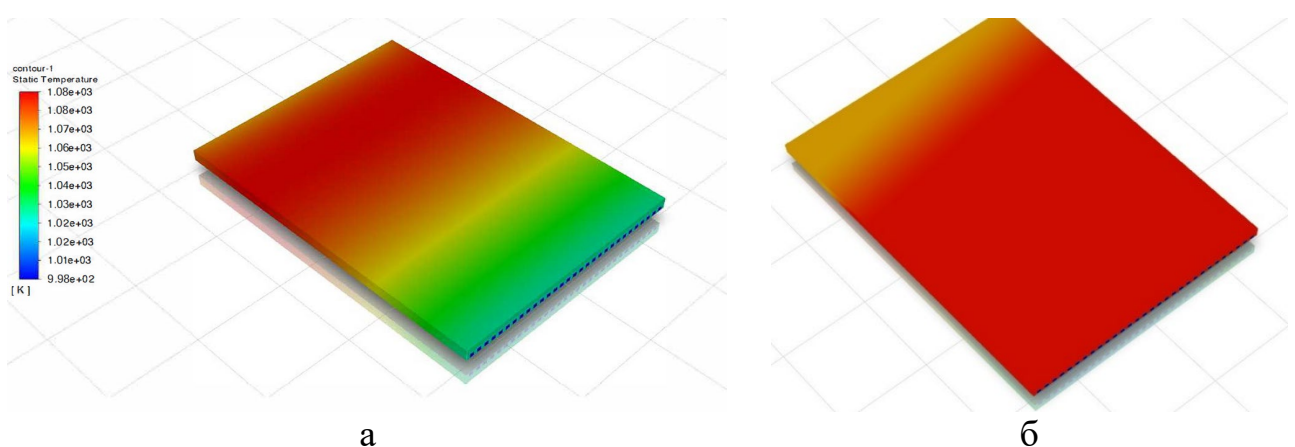


Рисунок 4.8 – Распределение температур для синтез-газа (а); водородного топлива (б) при 0,6 В. Входная температура 998 К.

4.3.5 Влияние скорости подачи топлива на электрические и термодинамические характеристики ТОТЭ

Скорость подачи реагентов оказывает значимое влияние на параметры работы электрохимической ячейки. Так, при снижении расхода воздуха отмечается рост выходной температуры с анода, катода и максимального перепада температур на ячейке (рисунок 4.9). Это связано с тем, что недостаточная подача воздуха может обеспечивать высокий температурный градиент. Следовательно, соотношение воздуха и топлива должно быть подобрано таким образом, чтобы не вызывать температурные напряжения вдоль ячейки, при этом обеспечивая достаточный коэффициент утилизации кислорода. По результатам расчетов, оптимальное мольное соотношение воздуха и топлива для синтез-газа составило 6,74.

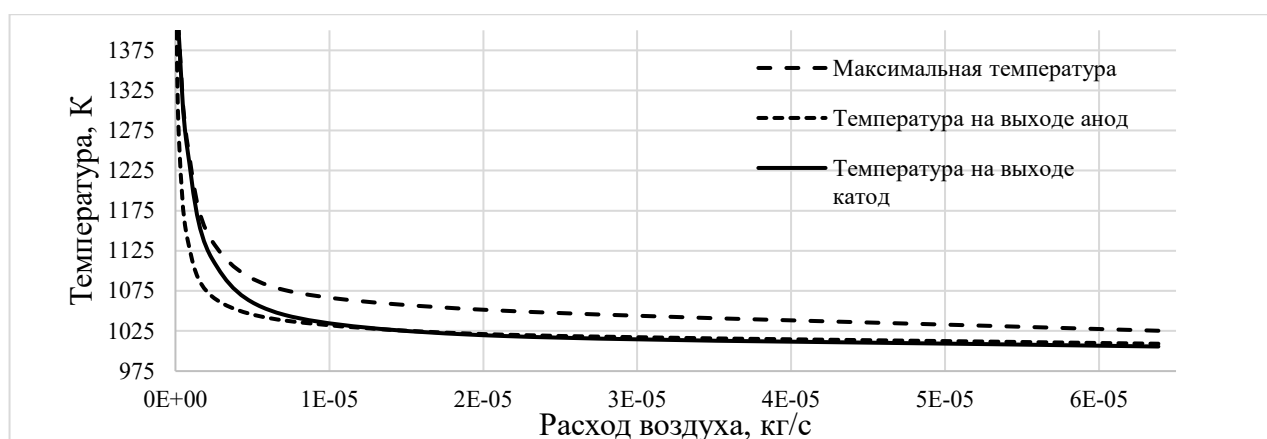


Рисунок 4.9 – Зависимость выходной температуры газов и температурного градиента вдоль ячейки от расхода подаваемого воздуха на катод.

В отличие от ТОТЭ, работающем на водороде (рисунок 4.10), настоящее исследование показывает, что коэффициент утилизации реагентов несколько снижается с увеличением скорости подачи синтез-газа (рисунок 4.11, 4.12). Это связано с тем, что высокая скорость газа ингибирует увеличение молярных фракций H_2 и CO по реакции парового риформинга метана по принципу Ле-Шателье. В то время как для ТОТЭ на водороде, высокая скорость подачи газа помогает поддерживать высокую молярную фракцию топлива, которая в противном случае уменьшится вдоль канала из-за протекания электрохимической реакции.

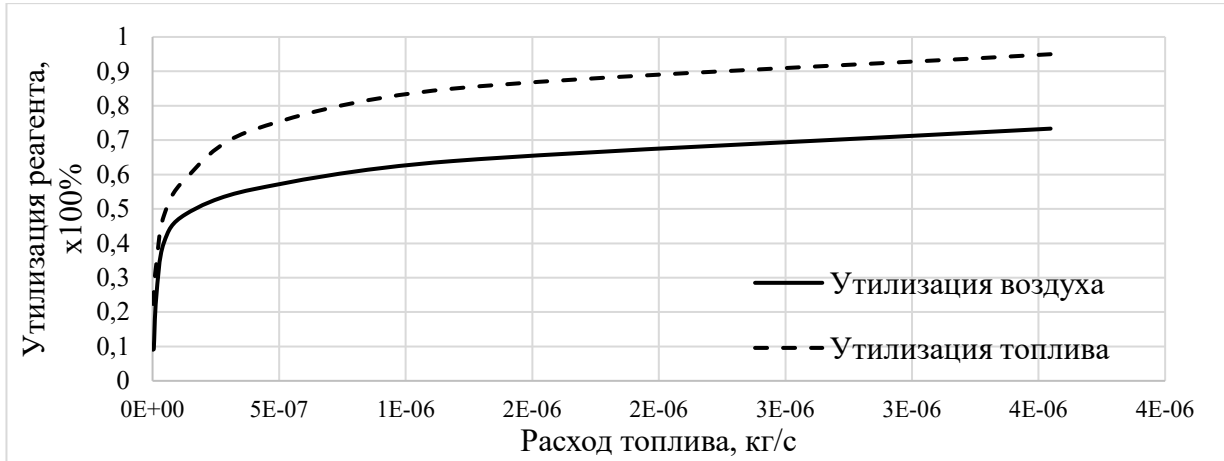


Рисунок 4.10 – Зависимость изменения утилизации реагентов при работе на водородном топливе от скорости подачи.

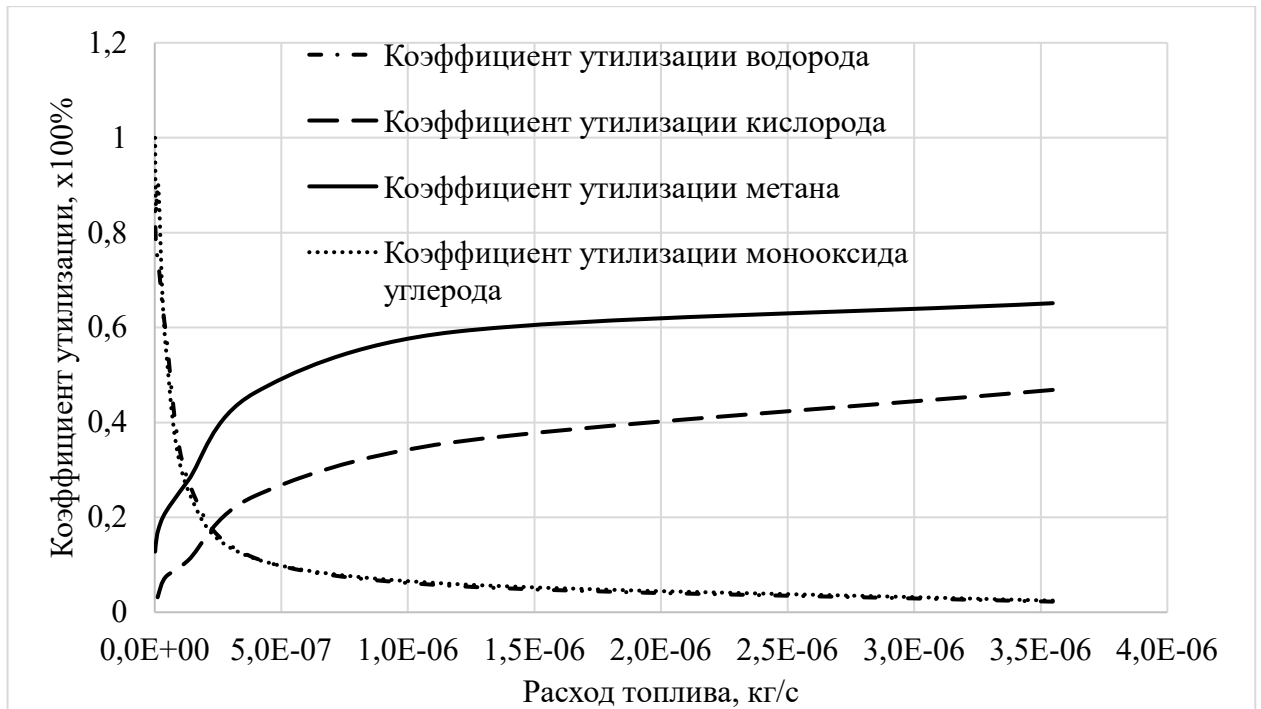


Рисунок 4.11 – Зависимость изменения утилизации реагентов при работе на синтез-газе от скорости подачи топлива.

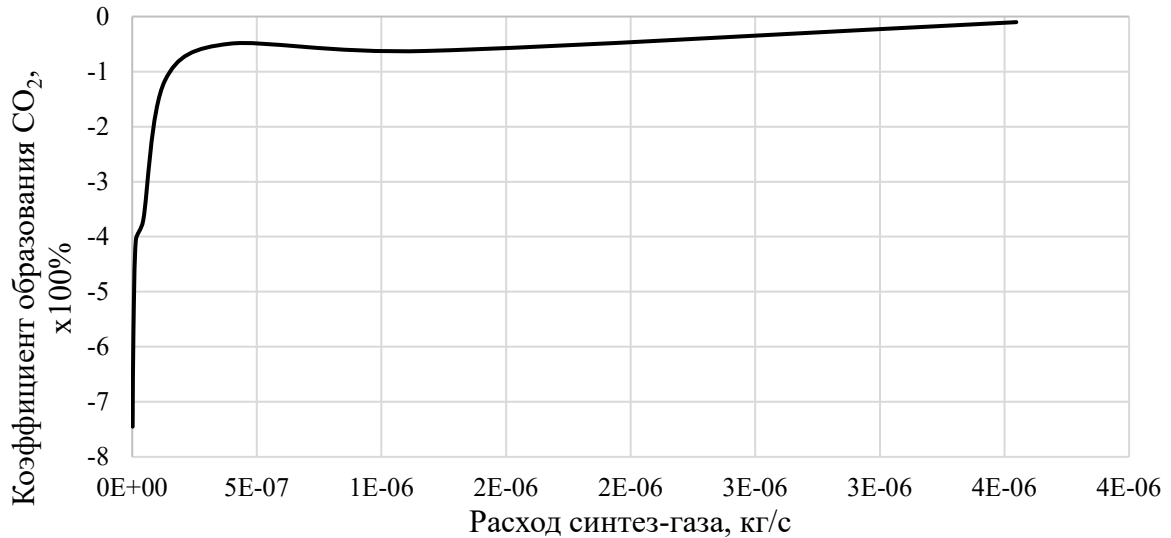


Рисунок 4.12 – Зависимость изменения образования углекислого газа при работе на синтез-газе от скорости подачи топлива.

Таким образом, высокая скорость газа способствует достижению высокой электрической мощности для ТОТЭ на водороде, но несколько снижает электрические характеристики ТОТЭ, работающих на углеводородном топливе. Тем не менее при повышении расхода топлива плотность тока увеличивается, хотя для водорода это происходит в большей степени, чем для синтез-газа (рисунок 4.13).

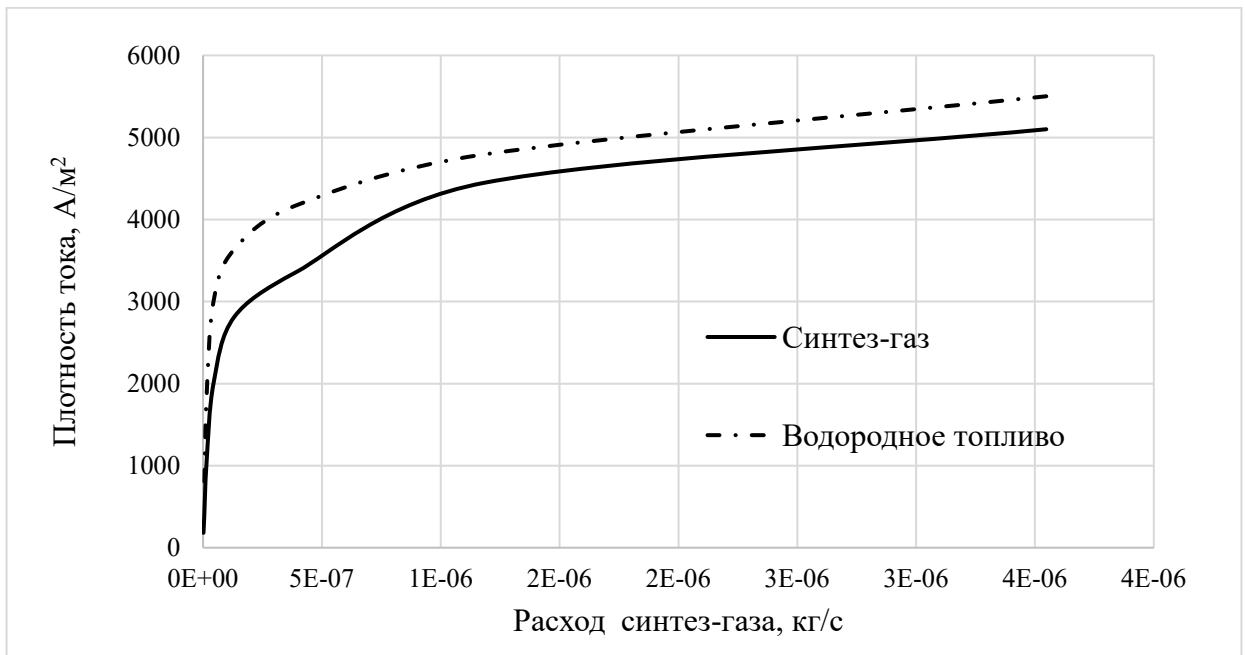


Рисунок 4.13 – Зависимость изменения плотности тока ТОТЭ на разных видах топлива от расходов.

При повышении коэффициента утилизации реагентов растет плотность тока и удельная мощность (рисунок 4.14). Для синтез-газа максимальная удельная мощность достигается при коэффициенте утилизации водорода – 0,43, метана – 0,36, монооксида углерода – 0,4 и кислорода – 0,11.

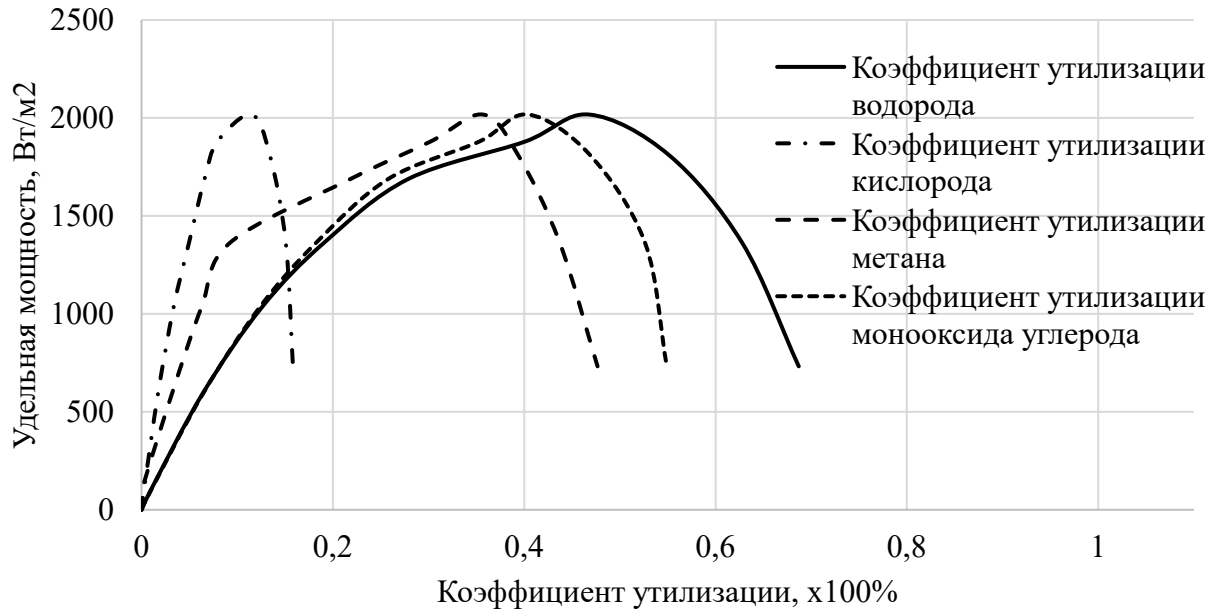


Рисунок 4.14 – Зависимость изменения удельной мощности от утилизации реагентов в синтез-газе, подаваемом на ТОТЭ.

Изменение количества реагентов вдоль ячейки при подаче синтез-газа при напряжении 0,6 В показаны на рисунке 4.15 и в Приложении 4 рисунки 23-28.

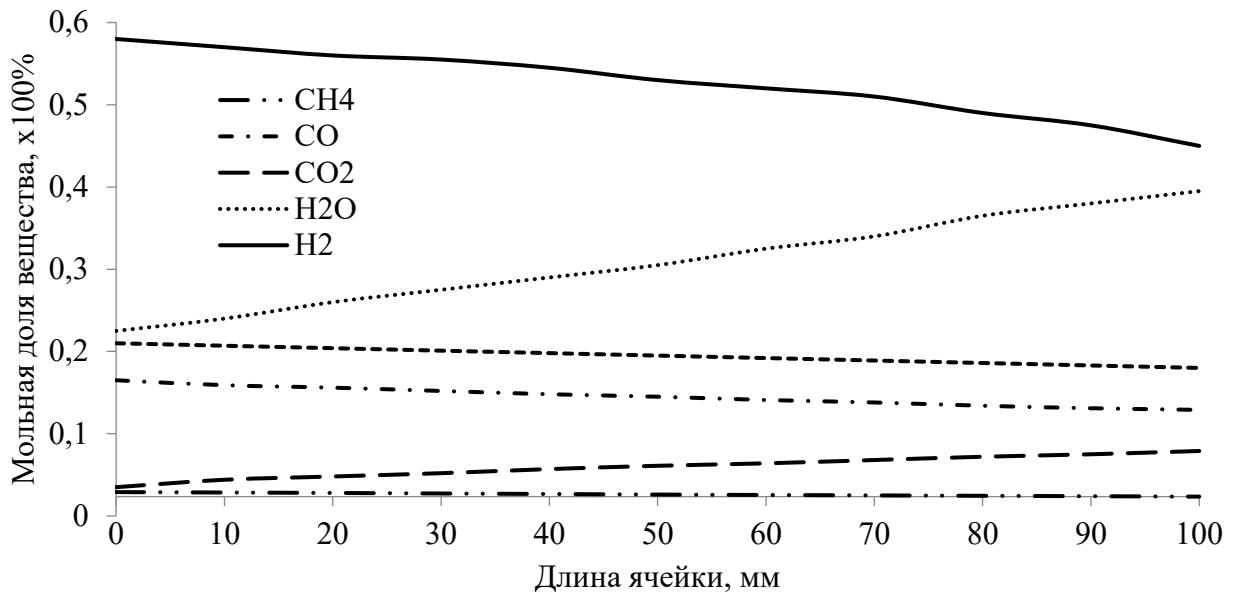


Рисунок 4.15 – Распределение реагентов по каналам вдоль ячейки.

При использовании синтез-газа в качестве топлива одновременно происходят реакции парового риформинга, окисления угарного газа и взаимодействия водорода с кислородом. Водород подается в топливной смеси в достаточно большом количестве, а также образуется в реакции парового риформинга. Поэтому его много до середины канала, далее он начинает расходоваться в электрохимической реакции. Угарный газ также поступает в составе топливной смеси и взаимодействует с кислородом воздуха с образованием углекислого газа.

Электрическая эффективность ячейки повышается более чем на 25% за счет увеличения расхода топлива с 40% до 90%. Такие резкие колебания связаны с сильной зависимостью эффективности и использования топлива от скорости потока топлива на входе. Можно видеть, что увеличение использования топлива значительно влияет на эффективность топливных элементов. Однако на практике топливные элементы, работающие при высоком использовании топлива (>95%), страдают от быстрого снижения плотности и эффективности тока.

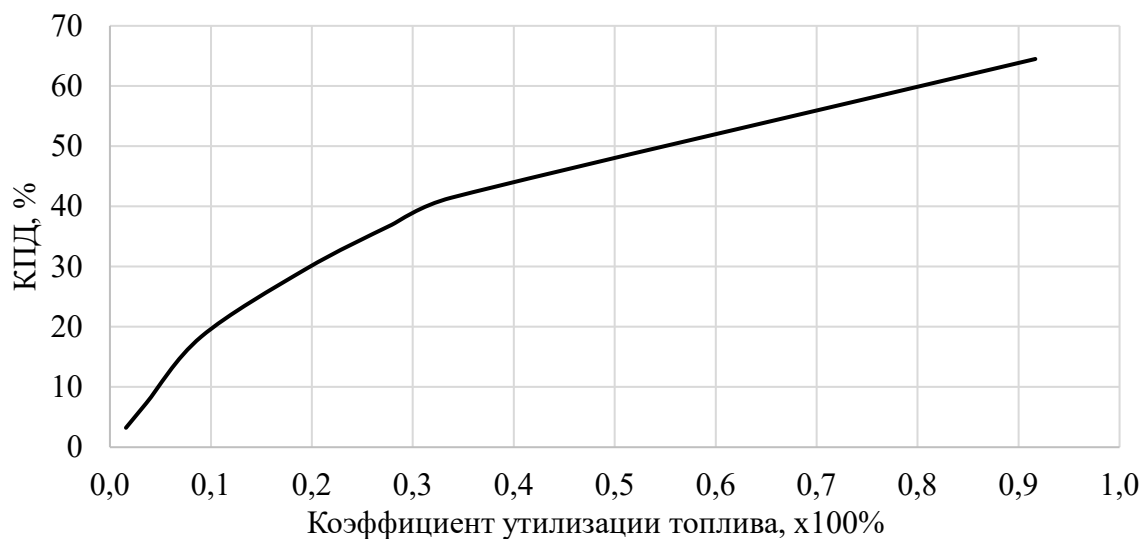


Рисунок 4.16 – Электрическая эффективность в зависимости от коэффициента использования топлива.

Результаты эффективности работы ТОТЭ на различных видах топлива, полученные численным моделированием, сведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Рассчитанные параметры эффективности работы ТОТЭ на различных видах топлива

| Показатель | Водород | Метан | Синтез-газ |
|--|--|--|--|
| Электрическая эффективность, % | 64,2 | 55 | 49,8 |
| Расход топлива на 1 Вт мощности, моль/чВт | 0,0003 | 0,024 | 0,03 |
| Мольное соотношение воды и топлива | - | 1,7 | 1 |
| Мольное соотношение воздуха и топлива | 1,24 | 10 | 6,74 |
| Коэффициент использования реагентов | 0,66 H ₂ 0,68 O ₂ | 0,71 CH ₄ 0,3 O ₂ | 0,36 CH ₄ 0,4 CO 0,43 H ₂ 0,11 O ₂ |
| Температурный градиент на канале, К при 0,6 В | 150 | 131 | 139 |
| Температурный градиент на выходе с анода, К при 0,6 В | 27 | 56 | 70 |
| Температурный градиент на выходе с катода, К при 0,6 В | 112 | 115 | 117 |
| Тепловая мощность, Вт | 98,7 | 68,5 | 54,6 |
| Низшая теплота сгорания топлива, МДж/кг | 120,9 | 50 | 46 |

По результатам исследования показано, что наибольшую электрическую эффективность можно получить при работе ТОТЭ на водороде. Синтез-газ, полученный риформингом промышленных отходов показывает также хорошие результаты по производительности, расходу топлива, коэффициенту использования реагентов в связи с высоким содержанием в нем водорода, метана и угарного газа. Соотношение пара к метану составляет 1,7 и удовлетворяет литературному диапазону данных (1,7-2,5), при котором не происходит отложения углерода. В случае использования синтез-газа происходит образование дополнительной воды в реакции водорода с кислородом, которая также может расходоваться на риформинг метана.

Тепло, выделяемое топливной ячейкой, можно полезно использовать для осуществления реакции предварительного риформинга или для гибридизации цикла с другими энергетическими установками. Максимальный температурный

градиент можно получить на выходе катодных газов при работе на синтез-газе. Однако, общая тепловая мощность ячейки выше для водородного топлива, т.к. его теплотворная способность превышает таковую для других видов топлива.

4.3.6 Расчеты гибридной энергетической системы

Гибридная энергетическая система, включающая в себя ТОТЭ мощностью 1 кВт и МГТ мощностью 29 кВт, функционирует в режиме мини-ТЭЦ по схеме комбинированной выработки электроэнергии и пара для потребителей.

На топливный элемент подаются газовые отходы нефтепереработки после предварительной десульфуризации и риформинга – синтез-газ. На газовую микротурбину – метан.

Топливный элемент и газовая микротурбина связаны между собой энергетическими потоками (пар, тепло, топливо, электроэнергия). Возможные варианты взаимодействия энергетических установок в гибридной системе могут быть следующие:

Вариант 1: высокотемпературный синтез-газ после электрохимической реакции в ТОТЭ с оставшимися в нем горючими компонентами (водород, метан, угарный газ) добавляется с помощью эжектора в камеру сгорания газовой микротурбины (рисунок 3.4)

Вариант 2: оставшиеся горючие компоненты в синтез-газе после электрохимической реакции в ТОТЭ (водород, метан, угарный газ) дожигаются в горелке риформера, после чего высокотемпературные газовые отходы с помощью теплообменника нагревают топливо (метан) для газовой микротурбины (рисунок 3.5)

Вариант 3: гибридная система работает в режиме мини-ТЭЦ без газовой микротурбины (например, во время ремонта) (рисунок 3.6)

Вариант 4: гибридная система работает в режиме мини-ТЭЦ без ТОТЭ (например, во время ремонта) (рисунок 3.2)

В работе проведен расчет теплового баланса массопотоков энергоустановок, рассчитаны расходы пара, топлива, воздуха, а также содержание компонентов в

выходных газах (Приложение 4, таблица 1). ТОТЭ мощностью 1 кВт и микротурбина мощностью 29 кВт могут быть соединены потоками пара и топлива (Приложение 4, таблица 2). Также возможна циркуляция тепловых потоков внутри ТОТЭ на систему риформинга в случае использования сложных видов топлива, требующих дополнительной переработки. Также происходит рециркуляция топлива, которая преследует две цели. Во-первых, поскольку работа ТОТЭ обычно ограничивается утилизацией топлива в диапазоне 60–80%, чтобы избежать его истощения, часть анодного выхлопа направляется на повторное использование, что повышает процент утилизации и электрическую эффективность. С другой стороны, слишком высокий коэффициент рециркуляции приводит к разбавлению топливного газа, что вызывает падение напряжения Нернста и выходной мощности системы. Поэтому 70% отработанного топлива направляется на рециркуляцию в системе.

По результатам проведенных расчётов вариантов взаимодействия энергетических установок гибридной системы полученные результаты сведены в таблицу 4.3.

Таблица 4.3 – Рассчитанные параметры эффективности различных вариантов работы гибридной системы

| Характеристика | Вариант 1 | Вариант 2 | Вариант 3 | Вариант 4 |
|---|--|-------------------------|---------------|-----------|
| Используемое топливо | метан с топливным газом | метан с топливным газом | топливный газ | метан |
| Температура топлива на входе в КС МГТ, К | 288 | 403 | - | 288 |
| Состав газов в КС МГТ, доли | отношение метана к топливному газу - 73/27 | метан - 1 | - | метан - 1 |
| Температура газов на выходе из КС (либо на входе в турбогенератор), К | 1077 | 1093 | - | 1089 |

Продолжение таблицы 4.3

| | | | | |
|--|-------|------|---------|------|
| Температура выхлопных газов гибридной системы, К | 513 | 559 | 669 | 548 |
| Расход выхлопных газов гибридной системы, кг/сек | 0,329 | 0,3 | 0,00074 | 0,3 |
| Количество пара, производимого гибридной системой, кг/ч с температурой 383 К | 76,2 | 63,9 | 0,5 | 52,4 |
| Количество утилизированной тепловой энергии, кВт | 84,6 | 85,5 | 0,56 | 84 |
| КПД электрический гибридной системы, % ГТ/ТОТЭ | 24,9 | 24,9 | 49,8 | 24,5 |
| КПД общий гибридной системы, % | 97,5 | 98,3 | 77,8 | 96,4 |

В таблице представлены результаты сравнения 4 вариантов компоновки гибридной системы, работающей в режиме мини-ТЭЦ с мощностью энергетических установок ГТ/ТОТЭ 29:1 кВт.

При работе системы по варианту 1 снижается расход метана для газовой турбины за счет подачи оставшегося высокотемпературного синтез-газа от ТОТЭ. В гибридной системе с соотношением мощностей ГТ к ТОТЭ 29:1 кВт в камеру сгорания газовой турбины будет подаваться 27% синтез-газа с температурой 663 К. Такой режим позволяет экономить топливо (метан) для газовой микротурбины и соответственно получить большее количество выхлопных газов, которые можно полезно утилизировать для нагрева воды с получением пара или дистиллированной воды. Часть пара предлагается использовать для осуществления процесса внешнего риформинга топливного газа. В случае работы гибридной системы на метане или водороде процесс происходит с использованием внутреннего риформинга в ТОТЭ. В данном режиме выход пара с температурой 383 К самый большой из всех представленных конфигураций и составляет 76,2 кг/ч в сравнении с вариантом 4, при функционировании отдельно газовой микротурбины – 52,4 кг/ч.

При нагреве топлива, поступающего в камеру сгорания газовой микротурбины, через теплообменник высокотемпературным оставшимся газом от ТОТЭ с температурой 651,8 К можно получить преимущество в виде повышения температуры на входе в турбогенератор без сжигания неконструкционного топлива в камере сгорания газовой турбины. Выход пара с температурой 383 К также больше, чем у газовой турбины в моноварианте.

Электрический КПД гибридной системы больше, чем для отдельной газовой микротурбины, но ниже ТОТЭ. При повышении мощности ТОТЭ электрический КПД гибридной системы возрастает, резкий подъем отмечается, когда мощность ТОТЭ стремится к номинальной мощности ГТ. При соотношении мощности ГТ/ТОТЭ 29/31 наблюдается максимальное значение КПД, дальнейший подъем мощности ТОТЭ снижет общий КПД, так как идет увеличение расхода топлива, которое не может быть эффективно использовано в микро-газовой турбине (рисунок 4.17).

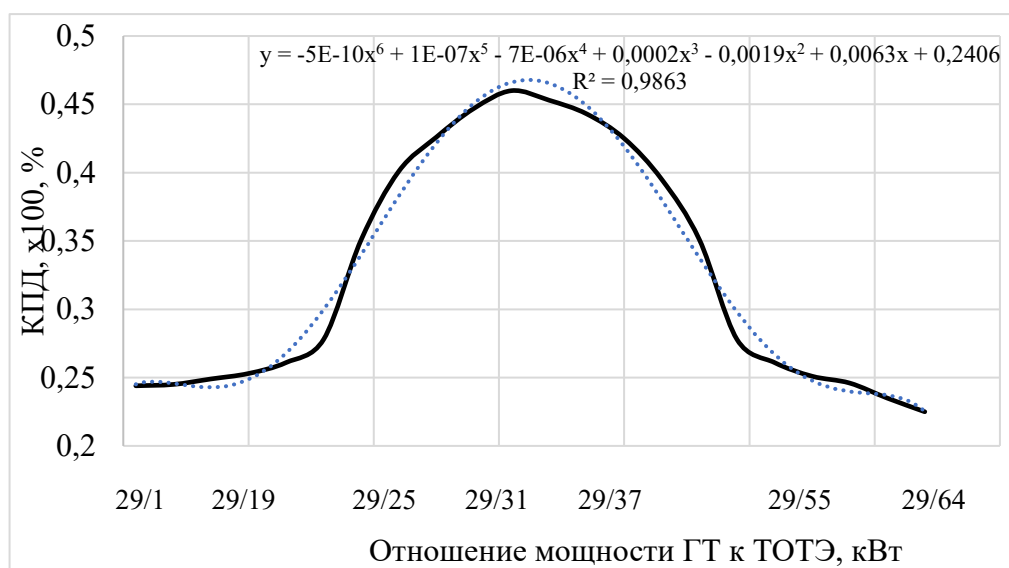


Рисунок 4.17 – Изменение КПД гибридной системы в зависимости от соотношения мощностей ГТ/ТОТЭ, кВт.

Увеличение мощности обеих установок в составе гибридной системы при соотношении их мощностей 1:1 происходит практически линейно, и при мощности 1 МВт каждой установки достигает более 61% электрической эффективности системы. Это известный факт, что КПД энергетических установок большой мощности выше, чем с малой мощностью (рисунок 4.18).

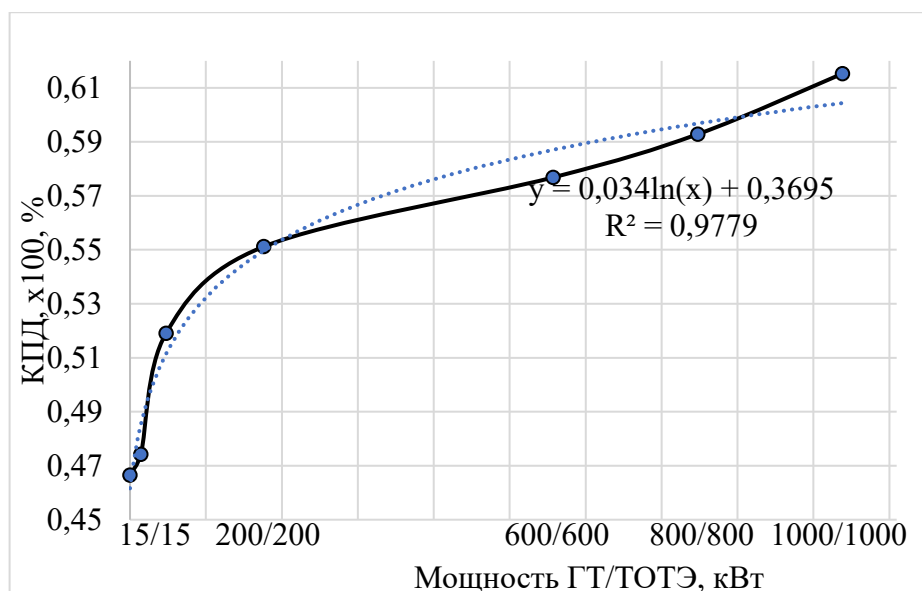


Рисунок 4.18 – Изменение КПД гибридной системы при увеличении мощности установок, кВт.

Общий КПД электрической и тепловой гибридной системы выше, чем для отдельных энергетических установок (ТОТЭ и ГТ).

Подобная система может функционировать для энергопотребителей малой мощности. Таких объектов отрасли малой промышленности и предприятий сферы услуг, относящихся к малым потребителям электроэнергии Республики Татарстан, около 330 тысяч. Средняя потребляемая мощность их составляет <100 кВт для промышленных; <10 кВт для социальных объектов. Как показывает статистика, они потребляют 60 % тепловой энергии и 40 % электрической. Таким образом, гибридная система даже при соотношении мощностей ГТ/ТОТЭ – 29/1 кВт показывает больший выход тепловой энергии, чем отдельные энергоустановки, что актуально для малых потребителей электроэнергии.

4.3.7 Расчеты блока десульфуризации

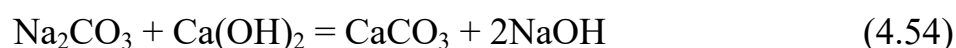
Для работы топливного элемента на номинальной мощности необходимо $0,24 \text{ м}^3/\text{ч}$ топлива, в случае рассматриваемой системы – это синтез-газ. При таком расходе топлива, необходимо 122,1 грамм выбранного композиционного материала, который поглощает 24,86 мл сероводорода. В таком случае расход

адсорбента для десульфуризации топлива с содержанием соединений серы в среднем 0,18 г/час составляет 10,394 кг адсорбента в час.

4.3.8 Расчеты блока декарбонизации

Микрогазовая турбина потребляет 10-12 м³/ч метана. Это 7-8,4 кг/ч. Топливный элемент потребляет 4 л/мин метана. Это составляет 0,168 кг/ч.

При горении и при паровом риформинге выделяется одинаковое количество углекислого газа. Поэтому суммарное количество образующегося СО₂ составит 8,5 кг/час.



То есть на проведение абсорбции такого количества углерода необходимо 15,5 кг/ч щелочи и 28,6 кг/ч извести.

4.3.9 Расчет экономических показателей гибридной энергетической системы

Для расчета экономических показателей гибридной системы мощностью 100 МВт было выбрано основное и вспомогательное оборудование (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Стоимость оборудования для гибридной энергетической системы мощностью 100 МВт

| Наименование оборудования | Стоимость оборудования, руб. | Операционные затраты на оборудование за 1 год, руб. |
|---|------------------------------|---|
| Газовая турбина - 50 МВт | 3 600 000 000 | 425 238 512,79 |
| Твердооксидный топливный элемент - 50 МВт | 7 200 000 000 | 720 023 312,32 |
| Парогенератор | 170 000 000 | 20 400 000 |

Продолжение таблицы 4.4

| Наименование оборудования | Стоимость оборудования, руб. | Операционные затраты на оборудование за 1 год, руб. |
|---------------------------------------|------------------------------|---|
| Прериформер топлива | 320 000 000 | 38 400 000 |
| Блок очистки топлива | 11 285 733 | 7 077 027 |
| Блок удаления углекислого газа | 40 000 000 | 13 642 212 |
| Блок автоматики и силовой электроники | 13 260 096 000 | 1 193 408 640 |

Газовая турбина мощностью 50 МВт потребляет 14685 м³/ч топлива (природный газ). Топливный элемент с такой же мощностью потребляет 11881 м³/ч синтез - газа. В технологической схеме предусмотрено полное замещения природного газа отходящим потоком после топливного элемента.

Работа топливного элемента связана с электрохимическим превращением водородсодержащего топлива в анодном отсеке. Поскольку не все реагенты могут быть использованы 100% в одном цикле то имеется коэффициент использования топлива, который по результатам расчетов составил: CH₄ – 0,36, CO – 0,4, H₂ – 0,43, O₂ – 0,11.

Таким образом, отработавшие газовое потоки с топливного элемента направляются согласно технологической схеме в блок газовой турбины и используется там в качестве топлива. НТС отработавшего синтез-газа составляет 30 МДж/кг.

Следовательно, расход отработавшего синтез-газа на газовую турбину для выхода заданного количества энергии расход должен составить 23 000 м³/ч. Однако, во-первых, газовая турбина рассчитана на определенный расход газа (за исключением специальных конструкций турбин), а во-вторых, топливный элемент при номинальной нагрузке заданной мощности вырабатывает только 11881 м³/ч выхлопных газов. Таким образом, синтез-газ с топливного элемента замещает в

данном случае 52% природного газа (топлива) для газовой турбины. А чтобы заместить 100% топлива для газовой турбины, мощность топливного элемента и газовой турбины должны составлять 50/32 МВт, например.

Работа оборудования составляет 10 лет. Тогда полная стоимость вырабатываемой энергии (ПСЭ) при работе системы на природном газе рассчитывается следующим способом:

ПСЭ = (капитальные затраты + операционные затраты + стоимость топлива в год) / (выработка электрической энергии в год) = $(468162,515 \text{ руб.} * 100000 \text{ кВт}/10 \text{ лет} + 2574893831 \text{ руб.} + 145763,1 * 8760 * 0,8) / (100000 \text{ кВт} * 0,8 * 8760) = 11,81 \text{ руб/кВт}$.

ПСЭ при работе на топливном газе:

ПСЭ = (Капитальные затраты + операционные затраты + стоимость топлива в год) / (выработка электрической энергии в год) = $(468162,515 \text{ руб.} * 100000 \text{ кВт}/10 \text{ лет} + 2574893831 \text{ руб.}) = 10,36 \text{ руб/кВт}$.

Также приведены расчеты для представленной схемы в диссертации, а именно, из основного оборудования – это газовая турбина мощностью 0,029 МВт, потребляет 12,48 м³/ч топлива (природный газ). Твердооксидный топливный элемент на 0,001 МВт расходует 0,24 м³/ч синтез – газа. В таблице 4.5 представлены цены на основное и вспомогательное оборудование.

Таблица 4.5 – Стоимость оборудования для гибридной энергетической системы мощностью 0,03 МВт

| Наименование оборудования | Стоимость оборудования, руб. | Операционные затраты на оборудование за 1 год, руб. |
|--|------------------------------|---|
| Газовая турбина – 0,029 МВт | 5 640 000 | 568 940,529 |
| Твердооксидный топливный элемент – 0,001 МВт | 10 150 000 | 1 015 000,55 |

Продолжение таблицы 4.4

| Наименование оборудования | Стоимость оборудования, руб. | Операционные затраты на оборудование за 1 год, руб. |
|---------------------------------------|------------------------------|---|
| Парогенератор | 300 000 | 36 000 |
| Прециформер топлива | 2 800 000 | 336 000 |
| Блок очистки топлива | 358 488 | 35 848,8 |
| Блок удаления углекислого газа | 2 950 000 | 13 642 212 |
| Блок автоматики и силовой электроники | 17 632 700 | 1 586 943 |

ПСЭ для опытно-промышленной гибридной системы мощностью 30 кВт составляет:

$ПСЭ = (1993309,4 \text{ руб.} * 30 \text{ кВт}/10 \text{ лет} + 2567896 \text{ руб.} + 17727,4 * 8760 * 0,8) / (30 \text{ кВт} * 0,8 * 8760) = 44,2 \text{ руб./кВт}$ – при работе на метане.

ПСЭ при работе на бесплатном топливном газе составляет – 40,4 руб/кВт.

Сейчас технологии на основе водорода находятся на стадии активного развития и являются актуальной темой. В результате любое оборудование для работы с водородом имеет высокую стоимость, по сравнению с оборудованием, которое работает на органическом топливе. Например, стоимость газовой турбины составляет около 1000 у.е./кВт, а расчетная стоимость гибридной энергосистемы 6500 у.е./кВт. Дальнейшее развитие водородных технологий предполагает снижение цен на такое оборудование. Поэтому экономия в данном случае возможна за счет уменьшения штрафов за сброс токсичных газов в атмосферу.

Выводы к главе 4

Представлена цифровая модель мембранно-электродного блока ТОТЭ для учета влияния гидрогазодинамики, массопереноса, эффектов электрохимического

и теплового переноса в структуре ячейки. Математическая модель включает в себя полностью связанные уравнения импульса, массы, вида, переноса тепла и заряда, электрохимической реакции, а также реакций риформинга. Верификация модели обеспечивается экспериментальными данными. Численная стабильность и возможность моделирования этой мультифизической модели обеспечивается расчетной сеткой, состоящей из 55 млн. ячеек. Раскрывается подробная информация о распределении потоков химических веществ, температуре, плотности тока и т.д. На разработанной численной модели изучено влияние различных видов топлива на эффективность работы ТОТЭ. Показано, что топливо из отходов нефтехимических производств показывает высокую электрическую и тепловую эффективность при умеренном расходе реагентов и высоком коэффициенте использования топлива.

Представлен технический расчет гибридной энергоустановки, включающей микрогазовую турбину с рекуперацией тепла, высокотемпературный топливный элемент и систему улавливания углекислых газов. Гибридная энергоустановка является безуглеродной мини тепловой электрической станцией с комплексной генерацией электроэнергии, пара и горячей воды с общим коэффициентом полезного действия более 97%. Такие параметры являются на сегодняшний день самыми высокими среди всех типов энергетических установок.

Показано, что для объектов социальной сферы и малой промышленности подобная технология может оказаться эффективным решением для получения электрической мощности не более 100 кВт. Гибридная система может обеспечивать потребителей тепловой и электроэнергией, а также промышленную сферу высокотехнологичным теплом и паром при работе в режиме мини-ТЭЦ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана математическая модель и система расчета гибридной энергосистемы, включающая элементы, аппараты, блоки, подсистемы, схемы движения материальных потоков по подготовке и использованию топлива, обмену энергетическими потоками, утилизации продуктов для одновременного моделирования гидродинамических, электрохимических и тепло-массообменных процессов и прогнозирования рабочих характеристик гибридной энергосистемы в зависимости от параметров подаваемой газовой топливной смеси для ее эффективной утилизации с высокими энергетическими, экономическими и экологическими показателями.

2. Показана принципиальная возможность использования углеводородных газовых отходов нефтеперерабатывающих предприятий в качестве топлива энергетических установок после предварительной десульфуризации с использованием разработанных композиций сорбентов-индикаторов с остаточным содержанием соединений серы менее 1,5 ppm.

3. На основе методов цифрового и математического моделирования разработаны и рассчитаны различные технологические схемы, варианты архитектуры и взаимодействия между блоками гибридной энергосистемы с высокотемпературным топливным элементом и газовой турбиной, обеспечивающие декарбонизованный высокоэффективный процесс производства энергии с электрической эффективностью более 60%, общей эффективностью более 97%, экологичностью более 98% по выбросам углекислого газа, экономичностью за счет повторного использования отходов нефтепроизводства для обеспечения потребителей тепловой и электроэнергией, а также промышленную сферу высокотехнологичным теплом и паром.

4. На основании вычислительных экспериментальных исследований рассчитаны параметры эффективности опытно-промышленной гибридной энергосистемы высокотемпературный топливный элемент-газовая микротурбина суммарной мощностью 30 кВт по разработанной технологической схеме с использованием газообразных водородсодержащих отходов

нефтеперерабатывающих химических предприятий в качестве топлива для выработки электроэнергии в водородно-электрохимическом процессе.

**Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы
исследования диссертационной работы**

Проведенные экспериментальные и численные исследования позволят спроектировать реальную производственно-технологическую схему электрохимического-механического цикла и создать опытно-промышленный образец гибридной энергосистемы с твердооксидным топливным элементом, использующим газовые отходы нефтепереработки в качестве топлива.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- МГТ – микро-газовая турбина;
- ТЭС – тепловые электрические станции;
- ТЭЦ – теплоэлектроцентраль;
- YSZ – оксид циркония, стабилизированный иттрием;
- NiO – оксид никеля;
- LSCF – феррит лантана, стронция и кобальта;
- GDC – церий, легированный гадолинием;
- YSZ – оксид циркония, стабилизированный иттрием;
- ГТ –газовая турбина;
- ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент;
- ВГ – вычислительная гидродинамика;
- ВР – внутренний риформинг;
- ПВР – прямой внутренний риформинг;
- КВР – косвенный внутренний риформинг;
- ТВТ – температура на входе в турбину;
- КПД – коэффициент полезного действия;
- РТО – рекуперативный теплообменник;
- РВГ – рециркуляция выхлопных газов;
- ПТ – паровая турбина;
- ОЦР – органический цикл Ренкина;
- УВ – утилизация воздуха;
- УТ – утилизация топлива;
- О/С – отношение кислорода к углероду;
- П/С – отношение пара к углероду;
- Р – коэффициент рециркуляции;
- НТС – низшая теплотворная способность;
- RRFCS – Rolls-Royce Fuel Cell Systems;
- АРВГ – анодная рециркуляция выхлопных газов;
- ПР – паровой риформинг;

АТР – автотермический риформинг;

КОР – каталитический окислительный риформинг;

СРМ – сухой риформинг метана;

CCUS – улавливание, утилизация и хранение углерода;

ТЭРК – топливные элементы на расплавленных карбонатах;

ТЭС – тепловая электрическая станция;

Р-ТЭ – риформинг – топливный элемент;

ТЭ – топливный элемент.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимов, П. Н. Автономные стационарные комбинированные энергетические установки для энергообеспечения производств / П. Н. Анисимов, А. А. Медяков, А. П. Осташенков // Энергосбережение и водоподготовка. – 2021. – № 6(134). – С. 14-19.
2. Бураков, А. Е. Применение углеродных нанотрубок для повышения эффективности работы волокнистых фильтров сверхтонкого обеспыливания газов / А. Е. Бураков, И. В. Иванова, А. Г. Буракова, В. П. Ткачев // Вестник ТГТУ. – 2010. – № 16(3). – С. 649-655.
3. Волкова, Ю. В. Разработка адаптированной к инженерной практике методики расчета энергетических характеристик установок с твердооксидными топливными элементами : дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук : 05.14.04 / Волкова Ю. В. – Е., 2016. – С. 142.
4. ГОСТ 31957-2012. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов. – Введ. 11-11-2019. – М. : Стандартинформ, 2019.
5. ГОСТ ИЕС 62282-3-201-2015. Технологии топливных элементов. Часть 3-201. Стационарные энергоустановки, установки на топливных элементах. Методы испытаний для определения рабочих характеристик систем малой мощности. – Введ. 2017-01-01. – М. : Издательство стандартов, 2016.
6. Живулько, С. А. Некоторые особенности проектирования и отработки моноблочного конвертора углеводородного топлива с отбором водорода из зоны реакции / С. А. Живулько, В. Б. Аваков, И. К. Ландграф // Топливные элементы и энергоустановки на их основе. Сборник трудов. – 2019. – С. 52-54.
7. Зажигалов, С. В. Математическое моделирование и экспериментальные исследования микротрубчатых твердооксидных топливных элементов / С. В. Зажигалов, М. П. Попов, А. П. Немудрый, В. А.

Белоцерковский, А. Н. Загоруйко // Теоретические основы химической технологии. – 2020. – Т. 54. – № 4. – С. 521-528.

8. Ильвицкая, С. В. Применение микроводорослей в биоэнергетике с использованием технологии улавливания и хранения углерода / С. В. Ильвицкая, А. Г. Чистякова // Международный научно-исследовательский журнал. – 2021. – №11-1(113). – С. 101-104.

9. Кашин, А. М. Энергетические установки с топливными элементами – перспективы практического использования в электроэнергетике / А. М. Кашин, А. Э. Голодницкий // Вести в электроэнергетике. – 2019. – № 11(153). – С. 28-39.

10. Комаров, О. В. Тепловые и газодинамические расчеты газотурбинных установок : учебно-методическое пособие / О. В. Комаров, В. Л. Блинов, А. С. Шемякин. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. — 164 с. ISBN 978-5-7996-2487-3.

11. Коровин, Н. В. Расчет коэффициента полезного действия гибридной электростанции с высокотемпературным топливным элементом / Н. В. Коровин, А. С. Седлов, Ю. А. Славнов, В. Д. Буров // Теплоэнергетика. – 2007. – № 2. С. 49-53.

12. Лыткина, А. А. Паровой риформинг метанола в мембранных реакторах / А. А. Лыткина, Н. В. Орехова, А. Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2018. – Т. 8. – № 5. – С. 301-314.

13. Нефедкин, С. И. Автономные энергетические установки и системы: учеб. пособие. – М.: Изд-во МЭИ, 2018. – 218 с. – ISBN978–5–7046–1847–8.

14. Николаева, А. Д. Абсорбция углекислого газа растворами уротропина / А. Д. Николаева, Д. Д. Мешков // Научные исследования как основа инновационного развития общества: Сборник статей Международной научно-практической конференции. Уфа: OMEGA SCIENCE. – 2021. – С. 10-15

15. Осипов, М. И. Анализ схемных решений и оптимизация параметров комбинированных установок с высокотемпературными топливными элементами и газовыми турбинами / М. И. Осипов, А. Гасилов // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Машиностроение. – 2010. – № 2(79). – С. 84-90.

16. Пат. 1547188 Европейское патентное ведомство A solid oxide fuel cell system festoxidbrennstoffzelle systeme de piles a combustible a oxyde solide / Gerard Daniel AgnewRobert Rudolph MoritzOlivier Christian TarnowskiMichele Bozzolo . Заявитель и патентообладатель Rolls Royce PLC. Опубл. 13.06.2007, Бюл № 2007. – 15 с.

17. Пат. 2379796 Российская Федерация. Система твердооксидных топливных элементов / Коровин Н. В., Колодий Е. А. ; заявитель и патентообладатель ГОУВПО "МЭИ(ТУ)". – № 2008148189/09 ; заявл. 09.12.2008 ; опубл. 20.01.2010, Бюл. № 2. – 8 с.

18. Пат. 2312229 10/152,356, Соединённые Штаты Америки. Заявка: 2004137497/06, 21.05.2003, Дата начала отсчета срока действия патента: 21.05.2003, Конвенционный приоритет: 22.05.2002 US , Дата публикации заявки: 27.08.2005 Бюл. № 24, Опубликовано: 10.12.2007 Бюл. № 34, Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:22.12.2004, Заявка РСТ: IL 03/00418 (21.05.2003), Публикация РСТ: WO 03/098770 (27.11.2003).

19. Пат. 102338 Российская Федерация. Энергетическая установка на топливных элементах для работы в тоннелях / Григорович Д. Н., Косов Е. Е.; заявитель и правообладатель ОАО «РЖД». – № 2010125688/11 ; заявл. 23.06.2010 ; опубл 27.02.2011, Бюл. № 6. – 12 с.

20. Пат. 10622653. Соединенные Штаты. High power density solid oxide fuel cell steam reforming system and process for electrical generation. Заявитель и патентообладатель. Battelle Memorial Institute , Richland , WA. – опубл. 14.04.2020.

21. Пат. 10644331 Соединенные Штаты. Rapid start hybrid solid oxide fuel cell power system / Tina StoiaShailesh AtreyaChellappa BalanDavid

Whelan David J. Glll Vincent J. Castelli . Заявитель и патентообладатель Boeing Co. Оpubл. 05.05.2020. – 10 с.

22. Пат. 119523 Российская Федерация. Гибридная энергоустановка / Волощенко Г. Н., Пахомов В. П.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт». – № 2012116891/07 ; заявл. 27.04.2012 ; опубл. 20.08.2012, Бюл. № 23, – 14 с.

23. Пат. 123581 Российская Федерация. Гибридная углеиспользующая электрохимическая энергоустановка с выводом из цикла диоксида углерода / Григорук Д. Г., Касилова Е. В., Туркин А. В. Заявитель и патентообладатель ОАО «Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени теплотехнический научно-исследовательский институт» – № 2012131683/07 ; заявл. 25.07.2012 ; опубл. 27.12.2012, Бюл. № 36.

24. Пат. 158590 Российская Федерация. Модуль отведения и распределения тепловой энергии энергоустановки на твердооксидных топливных элементах / Плотников Н. С., Волкова Ю. В. ; заявитель и патентообладатель . – № 2015142574/07 ; заявл. 06.10.2015 ; опубл. 20.01.2016, Бюл. № 2.

25. Пат. 162244 Российская Федерация. Автономная энергетическая установка / Куркин Н.Н., Метликин О. Б. ; заявитель и патентообладатель. – № 2015155671/07 ; заявл. 24.12.2015 ; опубл. 27.05.2016, Бюл. № 15. – 14 с.

26. Пат. 2213085 российская Федерация. Способ осушки и очистки углеводородных газов от меркаптанов и сероводорода / Николаев В.В., Трынов А. М., Слющенко С. А. ; заявитель и патентообладатель ООО «Оренбурггазпром». – №2002102740/04 ; заявл. 28.01.2002 ; опубл 27.09.2003. – 10 с.

27. Пат. 2244586 Российская Федерация. Поглотитель диоксида углерода и способ удаления диоксида углерода из газовых смесей / Шаронов В. Е., Окунев А. Г, Губарь А. В. ; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН. – № 2003131222/15 ; заявл. 23.10.2003 ; опубл. 20.01.2005. – 7 с.

28. Пат. 2301772 Российская Федерация. Способ получения водородсодержащего газа и способ регенерации поглотителя, применяемого в этом способе / Окунев А. Г., Трухан С. Н., Лысиков А. И. ; заявитель и патентообладатель институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук. – №2005133275/15 ; заявл. 31.10.2005 ; опубл. 27.06.2007, Бюл № 18. – 18 с.

29. Пат. 2334113 Российская Федерация. Гибридная энергетическая система для непрерывной надежной подачи питания в удаленных местах / Новосельцев Д. А. ; заявитель и патентообладатель Новосельцев Д. А. – №2007102463/06 ; заявл. 22.01.2007 ; опубл. 20.09.2008, Бюл. №28. – 5 с.

30. Пат. 2359741 Российская Федерация. Способ очистки водородсодержащей газовой смеси от оксида углерода / Беляев В. Д., Гальвита В. В., Снытников П. В., Семин Г. Л., Собянин В. А.; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ". – №2006144827/15; заявл. 18.12.2006 ; опубл. 27.06.2009, Бюл. №18. – 10 с.

31. Пат. 2444637 Российская Федерация. Способ генерации энергии / Столяревский А. Я. ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт». – № 2010118976/06 ; заявл. 13.05.2010 ; опубл. 10.03.2012, Бюл. № 7. – 7 с.

32. Пат. 2449229 Европейское патентное агентство Hybrid cycle sofc - inverted gas turbine with co2 separation umgerichtete gasturbine - sofc hybridkreislauf mit CO2-trennung cycle hybride sofc - turbine à gaz inversée avec séparation du CO2 / Emanuele FacchinettiDaniel FavratFrançois MARECHAL . Заявитель и патентообладатель Ecole Polytechnique Federale de Lausanne EPFL. Опубл. 26.04.2017, Бюл. №2017/17. – 14 с.

33. Пат. 2465693 Российская Федерация. Способ генерации энергии в гибридной энергоустановке / Столяровский, А. Я. ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский центр

«Курчатовский институт». – № 2010118982/06 ; заявл. 13.05.2010 ; опубл. 27.10.2012, Бюл. № 30. – 7 с.

34. Пат. 2499961 Российская Федерация. Способ генерации энергии в гибридной установке / Столяровский, А. Я. ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт». – № 2012118055/11 ; заявл. 03.05.2012 ; опубл. 27.11.2013, Бюл. № 33. – 8 с.

35. Пат. 2526851 Российская Федерация. Энергоустановка на основе топливных элементов / Маркелов В. А., Титов А. И., Маслов А. С., Сярг Б. А., Лялин Д. А., Руделев Д. С., Филатов Н. И., ; заявитель и патентообладатель ООО "Газпром трансгаз Томск". – № 2013134380/07 ; заявл. 22.07.2013 ; опубл. 27.08.2014, Бюл. № 24. – 12 с.

36. Пат. 2534075 Российская Федерация. Способ отделения диоксида углерода из отработанного газа с использованием стадий мембранного разделения на основе продувки и абсорбции / Виджманс Й. Д., Бейкер Р. В., Меркел Т. С.; заявитель и патентообладатель МЕМБРАНЕ ТЕКНОЛОДЖИ ЭНД РЕСЕРЧ, ИНК. – №2013114714/05 ; заявл. 13.09.2010; опубл. 27.11.2014, Бюл. №33. – 28 с.

37. Пат. 2561811 Российская Федерация. Газотурбинная система генерирования энергии, содержащая систему аварийной подачи энергии / ХЕРМС Аксель, ЛАНГ Вольфганг ; заявитель и патентообладатель АЛЬСТОМ ТЕКНОЛОДЖИ ЛТД. – № 2014102563/06 ; заявл. 27.01.2014 ; опубл. 10.09.2015, Бюл. № 25. – 8 с.

38. Пат. 2576634 Российская Федерация. Адсорбент для улавливания, концентрирования и хранения диоксида углерода / Кустов Л. М., Гусейнов Ф. И., Исаева В. И. ; заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН). – №2014150409/05 ; заявл. 12.12.2014 ; опубл. 10.03.2016, Бюл №7. – 8 с.

39. Пат. 2578147 Российская Федерация. Способ получения углеродного молекулярного сита / Зорина Е. И., Фарберова Е. А. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Сорбент». – №2015104954/05 ; заявл. 13.02.2015 ; опубл. 20.03.2016, Бюл. №8. – 7 с.

40. Пат. 2589166 Российская Федерация. Способ очистки газовых потоков от диоксида углерода / Лемпорт П. С., Бобрикова А. А., Дахнави Э. М. ; заявитель и патентообладатель ПАО «СИБУР Холдинг». – №2014153837/05А ; заявл. 30.12.2014 ; опубл. 10.07.2016, Бюл. №19 . – 26 с.

41. Пат. 2589884 Российская Федерация. Система рециркуляции для повышения производительности топливного элемента с улавливанием CO₂ / Лехар М. А., Питер Э. М., Элайнгер М. Д., Шапиро Э. Ф., Хади Л. М., Бидерман Б. Ф., Лиссянский В. В., Шислер Р. А. ; заявитель и патентообладатель Дженерал Электрик Компани. – № 2013143732/07 ; заявл. 29.03.2012 ; опубл. 10.07.2016, Бюл. № 13. – 18 с.

42. Пат. 2594895 Российская Федерация. Энергоустановка с электрохимическим генератором на основе водородно-кислородных топливных элементов / Кузеванов В. С., Курьянов В. Н., Султанов М. М., Терентьев Г. Ф. ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "НИУ "МЭИ". – № 2015129905/07 ; заявл. 21.07.2015 ; опубл. 20.08.2016, Бюл. № 23. – с.

43. Пат. 2614242 Российская Федерация. Электрохимический генератор / Глухих И. Н. ; заявитель и патентообладатель ОАО "Ракетно-космическая корпорация "Энергия" имени С.П. Королева". – № 2015155148 ; заявл. 22.12.2015 ; опубл.24.03.2017, Бюл. № 9. – 7 с.

44. Пат. 2653055 Российская Федерация. Энергоустановка на основе твердооксидных топливных элементов / Маркелов В. А., Титов А. И., Лун-Фу А. В., Маслов А. С., Ямкин А. В., Сярг Б. А., Лялин Д. А., Руделев Д. С., Ларин К. С. ; заявитель и патентообладатель ООО "Газпром трансгаз Томск". – № 2016147156 ; заявл. 30.11.2016 ; опубл. 07.05.2018, Бюл. № 13. – 12 с.

45. Пат. 2671821 Российская Федерация. Устройство электроснабжения собственных нужд энергоблока электростанции /

Цгоев, Р. С. ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "НИУ "МЭИ". – № 2017139486 ; заявл. 14.11.2017 ; опубл. 07.11.2018, Бюл. № 3. – 12 с.

46. Пат. 2672452 Российская Федерация. Мембранный контактор для очистки природных и технологических газов от кислых компонентов / Елисеев А. А., Петухов Д. И., Поярков А. А. ; заявитель и патентообладатель ПАО "НК "Роснефть". – №2018102871 ; заявл. 25.01.2018 ; опубл. 14.11.2018, Бюл. №32. – 23 с.

47. Пат. 2717819 Российская Федерация. Способ получения сверхчистого водорода паровым риформингом этанола / Миронова Е. Ю., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Ярославцев А. Б. ; заявитель и патентообладатель ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН). – № 2019130065 ; заявл. 25.09.2019 ; опубл. 25.03.2020, Бюл №. – 9 с.

48. Пат. 7306871 Соединенные Штаты. Hybrid power generating system combining a fuel cell and a gas turbine / Malcolm J. Grieve, John A. MacBain, Kaushik Rajashekara, Gregory W. Alexander, Brett W. BuckDaniel D. Richey , Заявитель и патентообладатель Delphi Technologies, Inc., Troy, MI (US). – опубл. 11.12.2007. – 9 с.

49. Пат. 7709118 Соединенные Штаты. Recuperated atmospheric SOFC/gas turbine hybrid cycle / Wayne Lundberg . Заявитель и патентообладатель Siemens Energy Inc. Опубл. 04.05.2010. – 6 с.

50. Пат. 7743861. Соединенный Штаты. Hybrid solid oxide fuel cell and gas turbine electric generating system using liquid oxygen/ Matt olm James Grieve . Заявитель и патентообладатель Delphi Technologies, Inc., Troy, (US). Опубл. 29.06.2010. – 7 с.

51. Пат. 84629 Российская Федерация. Гибридная электрохимическая энергоустановка с разделением рабочего тела / Коровин Н. В., Колодий Е. А., Славнов Ю. А., Захаренков Е. А. ; заявитель и патентообладатель ГОУВПО

"МЭИ (ТУ)". – № 2009110111/22 ; заявл. 20.03.2009 ; опубл. 10.07.2009, Бюл. № 19. – 19 с.

52. Пат. 94037574 Российская Федерация. Способ приготовления адсорбента серы / Красий Б. В., Рабинович Г. Л., Сорокин И. И. ; заявитель и патентообладатель Красий Б. В., Рабинович Г. Л. – № 94037574/26 ; заявл. 30.09.1994 ; опубл. 27.07.1996, Бюл № . –8 с.

53. Пат. 94228626 Соединенные Штаты. Combined cycle power system including a fuel cell and a gas turbine. Заявитель и патентообладатель MITSUBISHI. HITACHI POWER SYSTEMS, LTD. – опубл. 23.08.2016

54. Пат. 9666888 Соединённые Штаты. Combined power generation system and unit, method, and program for controlling the same. Заявитель и патентообладатель. MITSUBISHI. HITACHI POWER SYSTEMS, LTD. – опубл. 30.05.2017. – 16 с.

55. Попель, О. С. Энергоустановки на основе топливных элементов: современное состояние и перспективы / О. С. Попель, А. Б. Тарасенко, С. П. Филиппов / Теплоэнергетика. – 2018. – № 12. – С. 5 – 23.

56. Популярная нефтепереработка Авт. коллектив РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина под рук. Л. Н. Багдасарова. - М. : РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2017. - 111 с. : ил. - 3000 экз. - ISBN 978-5-9907855-2-6.

57. Рябов, Г. А. Использование технологии химических циклов для производства водорода / Альтернативная энергетика и экология (ISJAEЕ). 2021 – (4-6): С 82-92.

58. Самойлов, А. В. Катализаторы, используемые в риформере для энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов / А. В. Самойлов, В. А. Кириллов, С. И. Бредихин // В книге: Топливные элементы и энергоустановки на их основе. Сборник трудов. – 2019. – С. 265-267.

59. Самойлов, А. В. Риформер для энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов / А. В. Самойлов, В. А. Кириллов,

С. И. Бредихин // В книге: Топливные элементы и энергоустановки на их основе. Сборник трудов. – 2019. – С. 58-59.

60. Седнин, В. А. Оценка значимости влияния термодинамических факторов на эффективность работы твердооксидных топливных элементов / В. А. Седнин, А. А. Чичко // Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. – 2015. – № 6. – С. 87-97.

61. Снытников, П. В. Структурированные катализаторы и реформеры конверсии жидких углеводородных топлив в водородсодержащий газ / П. В. Снытников, В. Н. Рогожников, Д. И. Потемкин, В. А. Шилов, Н. В. Рубан, Н. А. Кузин, В. А. Собянин // В книге: Топливные элементы и энергоустановки на их основе. Сборник трудов. – 2019. – С. 89-91.

62. Строков, А. А. Исследование очистки от сероводорода с помощью минеральных хемосорбентов генераторного газа, сжигаемого в энергетических парогазовых установках с газификацией углей : дис. канд. техн. наук : 05.14.14/ Строков Андрей Александрович. – М., 2015. – 174 с.

63. Трухина, О. С. Опыт применения углекислого газа для повышения нефтеотдачи пластов / О. С. Трухина, И. А. Свиноцов // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 3. – С. 205-209.

64. Федотов, Ю. С. Макроскопическое моделирование процессов переноса в планарных твердооксидных топливных элементах: оценка критических факторов / Ю. С. Федотов [и др.] // Международный научный журнал. Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – 20 (160). – С. 26-37.

65. Филимонова, А. А. Перспективы развития водородной энергетики в Татарстане Известия высших учебных заведений / А. А. Филимонова, А. А. Чичиров, Н. Д. Чичирова, А. Г. Филимонов, А. В. Печенкин // Проблемы энергетики. – 2020. – 22(6). – С. 79-91.

66. Цгоев, Р. С. Применение энергоустановок на топливных элементах на теплоэлектростанциях / Р. С. Цгоев // Теплоэнергетика. – 2020. – № 8. – С. 93-100.

67. Abdelkareem, M. A. On the technical challenges affecting the performance of direct internal reforming biogas solid oxide fuel cells / M. A. Abdelkareem, W. H. Tanveer, E. T. Sayed, et al. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2019. – V. 101. – P. 361-375.
68. Al-Othman, A. Artificial intelligence and numerical models in hybrid renewable energy systems with fuel cells: Advances and prospects / A. Al-Othman, M. Tawalbeh, R. Martis, et al. // *Energy Conversion and Management*. – 2022. – V. 253. – 115154.
69. Amedi, H. R. 2015 Control of anode supported SOFCs (solid oxide fuel cells): Part I. mathematical modeling and state estimation within one cell /H. R. Amedi, B. Bazooyar, M. R. Pishvaie, // *Energy*. – № 90 (1). – P. 605-621.
70. Andersson, M. SOFC modeling considering electrochemical reactions at the active three phase boundaries / M. Andersson, J. Yuan, B. Sundén // *Int. J. Heat Mass Transf.* – 2012. – 55 (4). – P. 773-788.
71. Aravind, P. V. Evaluation of high temperature gas cleaning options for biomass gasification product gas for Solid Oxide Fuel Cells / P. V. Aravind, W. de Jong // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 2012. – 38 (6). – P. 737-764.
72. Arsalis, A. S Thermoeconomic modeling and parametric study of hybrid SOFC gas turbine steam turbine power plants ranging from 1.5 to 10 MWe / A. S Arsalis // *J. Power Sources*. – 2008. 181, P. 313-326.
73. Ayala, R. E. Advanced sorbent development program. Development of sorbents for moving-bed and fluidized bed applications U.S. Department of Energy / R. E. Ayala, V. Venkataramani // *Federal Energy Technology Center, Morgantown, West Virginia* 1998.
74. Bains, P. CO₂ capture from the industry sector / P. Bains, P. Psarras, Wilcox J. // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2017. – № 63. – P. 146-172.
75. Bang-Møller, C. Thermodynamic performance study of biomass gasification, solid oxide fuel cell and micro gas turbine hybrid systems / C. Bang-Møller, M. Rokni // *Energy Convers. Manag.* – 2010. – № 51. – P. 2330-2339.

76. "BECCS 2019 perspective" (PDF). Archived (PDF) from the original on 2020-03-31. Retrieved 2019-06-11.
77. Beigzadeh, M. Energy and Exergy Analyses of Solid Oxide Fuel Cell-Gas Turbine Hybrid Systems Fed by Different Renewable Biofuels: A Comparative study / M. Beigzadeh, F. Pourfayaz, M. Ghazvini, M.H. Ahmadi // *Journal of Cleaner Production* – 2021. – 280. – No. 2. 124383.
78. Bellotti, D. Thermo-economic comparison of hydrogen and hydro-methane produced from hydroelectric energy for land transportation / D. Bellotti, M. Rivarolo, L. Magistri, A. F. Massardo // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2015. – 40. – № 6. – P. 2433–2444.
79. Bhatt, A. K. Fuel from Waste: A Review on Scientific Solution for Waste Management and Environment Conservation / A. K. Bhatt, R. K. Bhatia, S. Thakur, N. Rana, V. Sharma, R. K. Rathour // *Prospects of Alternative Transportation Fuels*. – 2017. – P. 205–233.
80. Biswajit, S. Review on recent advances in adsorptive desulfurization, / S. Biswajit, V. Sundaramurthy, D.K. Ajay // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – 214. – 106685.
81. Błesznowski, M. 2022 Mathematical approaches to modelling the mass transfer process in solid oxide fuel cell anode / M. Błesznowski, M. Sikora, J. Kupecki, Ł. Makowski, W. Orciuch, // *Energy*. – № 239 (A). – 121878.
82. Boldrin, P. Strategies for carbon and sulfur tolerant solid oxide fuel cell materials, incorporating lessons from heterogeneous catalysis / P. Boldrin, et al. // *Chem. Rev.* – 2016. – № 116 (22). – P. 13633-13684.
83. Bórawski, P. Development of renewable energy sources market and biofuels in the European Union / P. Bórawski, A. Bełdycka-Bórawska, E. J. Szymańska, K. J. Jankowski, B. Dubis, J. W. Dunn // *J. Clean. Prod.* – 2019. – № 228. – P. 467-484.
84. Buonomano, A. Hybrid solid oxide fuel cells–gas turbine systems for combined heat and power: A review / A. Buonomano, F. Calise, M. D. d'Accadia, A. Palombo // *Applied Energy*. – 2015. – V. 156. – P. 32-85.

85. Burbank, Jr. W. Model of a novel pressurized solid oxide fuel cell gas turbine hybrid engine / Jr. W. Burbank, D. D. Witmer, F. Holcomb // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V.193 (2). – P. 656-664.
86. Cai, L. Study on the reaction pathways of steam methane reforming for H₂ production / L. Cai, T. He, Y. Xiang, Y. Guan // *Energy*. 2020. V. 207. 118296.
87. Calise, F. Full load synthesis/design optimization of a hybrid SOFC GT power plant / F. Calise, M. Dentice, L. Vanoli, M.R. von Spakovsky // *Energy*. – 2007. – V. 32. P. 446-458.
88. Campanari, S. Economic analysis of CO₂ capture from natural gas combined cycles using Molten Carbonate Fuel Cells / S. Campanari, P. Chiesa, G. Manzolini, S. Bedogni // *Appl Energy*. – 2014. – № 130. – P. 562-573.
89. Cao, Y. Waste heat recovery of a combined solid oxide fuel cell - gas turbine system for multi-generation purposes / Y. Cao, M. Zoghi, H. Habibi, A. Raise // *Applied Thermal Engineering*. – 2021. – № 198 – 117463.
90. Cao, Z. Titanium-substituted ferrite perovskite: an excellent sulfur and coking tolerant anode catalyst for SOFCs / Z. Cao, et al. // *Catal. Today*. – 2019. – № 330. – P. 217-221.
91. Charles, I. Cook Imaging device, wireless system. Patent for invention JP 5753009 B 2, 22.07.2015. Application No. JP2011141193A dated 24.06.2011, 201Smith, Pete; Porter, John R. (July 2018). "Bioenergy in the IPCC Assessments". *GCB Bioenergy*. – 10 (7). – P. 428–431.
92. Chehrmonavari, H. Hybridizing solid oxide fuel cells with internal combustion engines for power and propulsion systems: A review / H. Chehrmonavari, A. Kakaee, S. Ehsan Hosseini, et al. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2023. – V. 171.
93. Chen, S. Integration of molten carbonate fuel cell and chemical looping air separation for high-efficient power generation and CO₂ capture / S. Chen, N. Zhou, M. Wu, S. Chen, W. Xiang // *Energy*. – 2022. - №254. – 124184.

94. Chinda, P. The hybrid solid oxide fuel cell (SOFC) and gas turbine (GT) systems steady state modeling International /P. Chinda, P. Brault // *Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37 – № 11. – P. 9237–9248.
95. Choi, J. H. Performance of a triple power generation cycle combining gas/steam turbine combined cycle and solid oxide fuel cell and the influence of carbon capture / J. H. Choi, J. H. Ahn, T. S. Kim // *Appl Therm Eng*. – 2014. – № 71. P. 301-309.
96. Choudhury, A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review / A. Choudhury, H. Chandra, A. Arora // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* – 2013. – V. 20. – P. 430–442.
97. Cinti, G. Comparison of the solid oxide fuel cell system for micro CHP using natural gas with a system using a mixture of natural gas and hydrogen / G. Cinti, G. Bidini, K. Hemmes // *Applied Energy* – 2019. – V. 238. – P. 69–77.
98. Cocco, D. Comparative performance analysis of internal and external reforming of methanol in SOFC–MGT hybrid power plants / D. Cocco, V. Tola // *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* – 2007. – V. 129. – №. 2. – P. 478–487.
99. Damo, U. M. Solid oxide fuel cell hybrid system: A detailed review of an environmentally clean and efficient source of energy / U. M. Damo, M. L. Ferrari, A. Turan, A. F. Massardo // *Energy*. – 2019. – V. 168. – P. 235-246.
100. Dang, Z. Conceptual design and performance analysis of SOFC/micro gas turbine hybrid distributed energy system / Z. Dang, H. Zhao, G. Xi // *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage* – 2015. – V. 12. – № 3. – P. 1–5.
101. Das, H. S. A comprehensive review on power conditioning units and control techniques in fuel cell hybrid systems / Das H. S., Salem M., Zainuri MAAM, Dobi A. M., et al. // *Energy Reports*. – 2022. – V. 8. – P. 14236-14258.
102. Denver, F. C. Thermo-economic optimization of an indirectly coupled solid oxide fuel cell/gas turbine hybrid power plant, / F. C. Denver // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36 (2). –P. 1702-1709.

103. Dhinesh, B. A numerical and experimental assessment of a coated diesel engine powered by high-performance nano biofuel / B. Dhinesh, Y. Maria Ambrose Raj, C. Kalaiselvan, R. KrishnaMoorthy // *Energy Convers. Manag.* – 2018. – V. 171. – P. 815-824.
104. Dillig, M. Thermal Management of Solid Oxide Cell Systems with Integrated Planar Heat Pipes: дис. д-ра наук / Dillig Marius. – aus Bamberg., 2016.
105. Duong, P. A. Thermal Evaluation of a Novel Integrated System Based on Solid Oxide Fuel Cells and Combined Heat and Power Production Using Ammonia as Fuel / P. A. Duong, B. Ryu, J. Jung, H. Kang // *Applied Sciences.* – 2022. – V. 12(12). – 6287.
106. Elseviers, W.F. Transition metal oxides for hot gas desulphurization / W. F. Elseviers, H. Verelst // *Fuel.* V. 78 – 199978. – P. 601-612.
107. Ezzat, M.F. Energy and exergy analyses of a novel ammonia combined power plant operating with gas turbine and solid oxide fuel cell systems / M. F. Ezzat, I. Dincer // *Energy.* – 2020. – V. 194. – 116750.
108. Fan, L. Advances on methane reforming in solid oxide fuel cells / L. Fan, C. Li, L. van Biert, et al. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 2022. – V. 166.
109. Fan, L. Methane reforming in solid oxide fuel cells: Challenges and strategies / L. Fan, C. Li, P. V. Aravind, W. Cai, M. Han, N. Brandon. // *Journal of Power Sources.* – 2022. – V. 538.
110. Fontell, E. Conceptional study of a 250 kW planar SOFC system for CHP application / E. Fontell, T. Kivisaari, N. Christiansen, J. Hansen, J-B. Palsson // *Journal of Power Sources* – 2004. – V. 131. – P. 49–56.
111. Gandiglio, M. Solutions for improving the energy efficiency in wastewater treatment plants based on solid oxide fuel cell technology / M. Gandiglio, A. Saberi Mehr, M. Mosayeb Nezhad, A. Lanzini, M. Santarelli // *J. Clean. Prod.* – 2019. – V. 1. – P. 119080.
112. Gatti, M. Preliminary Performance and cost evaluation of four alternative technologies for post-combustion CO₂ capture in natural gas-fired power

plants / M. Gatti, E. Martelli, D. D. Bona, M. Gabba, R. Scaccabarozzi, M. Spinelli, et al. // *Energies*. – 2020. – №13. – P. 543.

113. George, R.A. Status of tubular SOFC field unit demonstrations / R. A. George // *Journal of Power Sources*. – 2000. – V. 86. – P. 134-139.

114. Ghaffarpour, Z. Thermoeconomic assessment of a novel integrated biomass based power generation system including gas turbine cycle, solid oxide fuel cell and Rankine cycle / Z. Ghaffarpour, M. Mahmoudi, A.H. Mosaffa, L. Garousi Farshi // *Energy Convers. Manag.* – 2018. – V. 161. – P. 1-12.

115. Ghorbani, B. A review study on software-based modeling of hydrogen-fueled solid oxide fuel cells / B. Ghorbani, K. Vijayaraghavan // *International journal of hydrogen energy* – 2007. – V. 44. – P. 13700–13727.

116. Giarola, S. Techno-economic assessment of biogas-fed solid oxide fuel cell combined heat and power system at industrial scale / S. Giarola, O. Forte, A. Lanzini, M. Gandiglio, M. Santarelli // *Applied Energy*. – 2018. – № 211. – P. 689-704.

117. Gür, T. M. Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: Prospects for efficient electricity generation from natural gas / T. M. Gür, // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2016. – V. 54. – P. 1-64.

118. Habibollahzade, A. Multi-objective optimization and comparative performance analysis of hybrid biomass-based solid oxide fuel cell/solid oxide electrolyzer cell/gas turbine using different gasification agents /A. Habibollahzade, E. Gholamian, A. Behzadi // *Appl. Energy*. – 2019. – V. 233–234. – P. 985-1002.

119. Hagen, A. SOFC operation with real biogas / A. Hagen, A. Winiwarter, H. Langnickel, G. Johnson // *Fuel Cell*. – 2017. – № 17. – P. 854-861.

120. Hanna, J. Fundamentals of electro-and thermochemistry in the anode of solid-oxide fuel cells with hydrocarbon and syngas fuels /J. Hanna, et al. // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 2014. – V. 40. – P. 74-111.

121. He, V. Readiness evaluation of SOFC-MGT hybrid systems with carbon capture for distributed combined heat and power /V. He, M. Gaffuri, J. Van herle, J. Schiffmann // *Energy Conversion and Management*. – 2023.– V. 278.

122. Henke, M. Construction of a 30kw SOFC gas turbine hybrid power plant / M. Henke, M. Steilen, C. Schnegelberger, et al. // ECS Transaction. – 2015. – V. 68 (1). – P. 85-88.
123. High Temperature Solid Oxide Fuel Cell [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.sofcman.com/>.
124. Hong, J. Sulfur poisoning and performance recovery of SOFC air electrodes / J. Hong, M. R. Anisur, S. J. Heo, P. K. Dubey, P. Singh. // Front. Energy Res. – 2021. – V. 9.
125. Horr, S. Performance analysis of AS-SOFC fuel cell combining single and sinusoidal flow field: numerical study / S. Horr, H. Mohcene, H. Bouguettaia, H. B. Moussa // Renew. Energy Environ. Sustain. – 2021. – № 6 (18).
126. Hussain, J. Modeling and simulation of planar SOFC to study the electrochemical properties / J. Hussain, R. Ali, M. N. Akhtar, M. H. Jaffery, I. Shakir, R. Raza // Curr. Appl. Phys. – 2020. – № 20 (5). – P. 660-672.
127. Ilbas, M. Numerical modelling of a cathode-supported solid oxide fuel cell (SOFC) in comparison with an electrolyte-supported model / M. Ilbas, B. Kumuk // J. Energy Inst. – 2019. – № 92 (3). – P. 682-692.
128. İlbaş, M. Modeling and analysis of a model solid oxide fuel cell running on low calorific value coal gases / M. İlbaş, B. Kümük // Int. J. Hydrog. Energy. – 2020. – V. 45 (5). – P. 3577-3583.
129. Jahn, M. Simple and robust biogas-fed SOFC system with 50% electric efficiency-Modeling and Experimental results / M. Jahn, A. Michaelis, R. Näke, A. Weder, M. Heddrich // 10th European SOFC forum. – Lucerne. – 2012.
130. Jolly, S. Novel application of carbonate fuel cell for capturing carbon dioxide from flue gas streams / S. Jolly, H. Ghezal-Ayagh, C. Willman, D. Patel, M. DiNitto, O. A. Marina, et al. // ECS Trans. – 2015. – №65. – P. 115-127.
131. Kalra, P. Parametric sensitivity analysis for a natural gas fueled high temperature tubular solid oxide fuel cell / P. Kalra, R. K. Garg, A. Kumar // Heliyon. – 2020. – № 6 (7). e04450.

132. Kim, D. H. Thermal analysis of a 1-kW hydrogen-fueled solid oxide fuel cell stack by three-dimensional numerical simulation / D. H. Kim, Y. Bae, S. Lee, Ji-W. Son, Shim J. H., J. Hong // *Energy Conversi. Manag.* – 2020. – № 222. – 113213.
133. Kulor, F. Design and control challenges of hybrid, dual nozzle gas turbine power generating plant: A critical review / F. Kulor, E. D. Markus, K. Kanzumba // *Energy Reports.* – 2021. – V. 7. – P. 324-335.
134. Kumar, P. A review of solid oxide fuel cell-based hybrid cycles / P. Kumar, O. Singh // *Int J Energy Res.* – 2022. – V. 46 (7). – P. 8560-8589.
135. Kumar, S. N. Techniques for overcoming sulfur poisoning of catalyst employed in hydrocarbon reforming / S. N. Kumar, S. Appari, B.V.R. Kuncharam // *Catal. Surv. Asia.* – 2021. – P. 1-27.
136. Kurokawa, H. Ceria nanocoating for sulfur tolerant Ni-based anodes of solid oxide fuel cells / H. Kurokawa, et al. // *Electrochem. Solid State Lett.* – 2007. – № 10 (9). – P. B135.
137. Laurencin, J. Thermo-Mechanical Aspects of SOFC Operations / J. Laurencin, B. Morel, Y. Bultel and F. Lefebvre-Joud // *ECS Transactions.* – 2005. – № 2005-07.
138. Li, Y. Regeneration of sulfur poisoned La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} anode of solid oxide fuel cell using electrochemical oxidative method / Y. Li, et al. // *Electrochim. Acta.* – 2019. – № 304. – P. 342-349.
139. Li, Y. Sulfur poisoning and attempt of oxidative regeneration of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} anode for solid oxide fuel cell / Y. Li, Z. Wang, J. Li, X. Zhu, et al. // *J. Alloys Compd.* – 2017. – № 698. – P. 794-799.
140. Li, Y. Sulfur poisoning and the regeneration of the solid oxide fuel cell with metal catalyst-impregnated La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} anode / Y. Li, et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2020. – № 45 (31). – P. 15650-15657.
141. Lim, T.-H. Operating characteristics of a 5 kW class anode-supported planar SOFC stack for a fuel cell/gas turbine hybrid system / T.-H. Lim, R.-H. Song,

D.-R. Shin, et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – V. 33 (3). – P. 1076-1083.

142. Lv, X. Effect of fuel composition fluctuation on the safety performance of an IT-SOFC/GT hybrid system / X. Lv, X. Ding, Y. Weng // Energy. – 2019. – V. 174. – P. 45-53.

143. Martina, H. Experimental investigation of a SOFC/MGT hybrid power plant test rig: Impact and characterization of a fuel cell emulator / H. Martina, H. Andreas, A. Manfred // In: ASME Turbo Expo 2016: turbomachinery technical conference and exposition. American Society of Mechanical Engineers. – 2016. – P. V003T06A018–V003T06A018.

144. Massardo, A.F. Internal reforming solid oxide fuel cell–gas turbine combined cycles (IRSOFC-GT). Part A: Cell model and cycle thermodynamic analysis / A.F. Massardo, F. Lubelli // Transactions of the ASME. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. – 2000. – V. 122. – №. 1. – P. 27–35.

145. McCullough, J. G. Alkanolamine gas treating composition and process / J. G. McCullough, J. A. Faucher, D. J. Kubek, K. J. Barr // Patent for invention US 4971718 A, 20.11.1990. Application No. US07/223 369 dated 25.07.1988.

146. Microturbine Capstone [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://capstone.ru/>.

147. Nikolaeva, L.A. Purification of gas emissions in chemical technology and power engineering with carbonate sludge / L. A. Nikolaeva, A. N. Khusnutdinov // Kazan: KSPEU. – 2021. – P.104.

148. Norton, T. Computational fluid dynamics (CFD) - an effective and efficient design and analysis tool for the food industry: a review / T. Norton, D-W. Sun // Trends in Food Science & Technology. – 2006. – V. 17 №. 11. – P. 600–620.

149. Ogorure, O. J. Energy, exergy, environmental and economic analysis of an agricultural waste-to-energy integrated multigeneration thermal power plant / O.J. Ogorure, C. O. C. Oko, E. O. Diemuodeke, K. Owebor // Energy Conversion and Management. – 2018. – V. 171. – P. 222-240.

150. Oshima, T. Feasibility of direct-biogas SOFC / T. Oshima, K. Sasaki, Y. Shiratori // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – V. 33. – P. 6316-6321.
151. Palsson, J. Combined solid oxide fuel cell and gas turbine systems for efficient power and heat generation / J. Palsson, A. Selimovic, L. Sjunnesson // *Journal of Power Sources*. – 2000. – V. 86. – № 1-2. – P. 442-448.
152. Pei-W, Li. Simulation of the chemical/electrochemical reactions and heat/mass transfer for a tubular SOFC in a stack / Li Pei-W, M. K. Chyu // *J. Power Sources*. – 2003. – V.124 (2). – P. 487-498.
153. Pirkandi, J. Thermo-economic operation analysis of SOFC-GT combined hybrid system for application in power generation systems / J. Pirkandi, M. Ommian // *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*. – 2019. – V. 16. – № 1. – P. 1–12.
154. Pongratz, G. Solid oxide fuel cell operation with biomass gasification product gases: Performance- and carbon deposition risk evaluation via a CFD modelling approach / G. Pongratz, V. Subotić, C. Hochenauer, R. Scharler, A. Anca-Couce // *Energy*. – 2022. – V. 244 (B). – 123085.
155. Prass, S. Tolerance and recovery of ultralow-loaded platinum anode electrodes upon carbon monoxide and hydrogen sulfide exposure / S. Prass, K. A. Friedrich, N. Zamel // *Molecules*. – 2019. – V. 24 (19). – P. 3514.
156. Ramírez-Minguela, J.J. Energy and entropy study of a SOFC using biogas from different sources considering internal reforming of methane / J. J. Ramírez-Minguela, V. H. Rangel-Hernández, J. A. Alfaro-Ayala, A. R. Uribe-Ramírez, J. M. Mendoza-Miranda, J. M. Belman-Flores, B. Ruiz-Camacho // *Int. J. Heat Mass Tran.* – 2018. – V. 120. – P. 1044-1054.
157. Richards, A. E. Biogas fuel reforming for solid oxide fuel cells / A. E. Richards, A. Colclasure, W. Rosensteel, N. P. Sullivan, D. M. Murphy // *ECS Transactions*. – 2011. – 35. – P. 2653-2667.
158. Robinson, J. B. Investigating the effect of thermal gradients on stress in solid oxide fuel cell anodes using combined synchrotron radiation and thermal

imaging / J. B. Robinson, et al. // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 288. – P. 473–481.

159. Rosen, J. Molten carbonate fuel cell performance for CO₂ capture from natural gas combined cycle flue gas / J. Rosen, T. Geary et al. // *J. Electrochem Soc.* – 2020. – № 167. – 064505.

160. Saebea, D. Arpornwichanop Cycle analysis of solid oxide fuel cell-gas turbine hybrid systems integrated ethanol steam reformer: energy management /D. Saebea, L. Magistri, A. Massardo, A. // *Energy*. – 2017. – V. 127. – P. 743-755.

161. Samoilov, A. V. Internal Conversion in the Membrane-supported SOFC / A. V. Samoilov, D. A. Agarkov, Yu. S. Fedotov, S. I. Bredikhin // *ECS Transactions*. – 2021. – V. 103. – №1. – P. 211-219.

162. Santin, M. Thermoeconomic analysis of SOFC-GT hybrid systems fed by liquid fuels /M. Santin, A. Traverso, L. Magistri, A. Massardo // *Energy*. – 2010. – V. 35 (2). – P. 1077-1083.

163. Schäfer, F. Control of oxygen-to-carbon ratio and fuel utilization with regard to solid oxide fuel cell systems with anode exhaust gas recirculation: A review / F. Schäfer, S. Egger, D. Steiner, et al. // *Journal of Power Sources*. – 2022. – V. 524. – 231077.

164. Seidler, S. Pressurized solid oxide fuel cells: experimental studies and modeling / S. Seidler, M. Henke, J. Kallo, et al. // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196 (17). – P. 7195-7202.

165. Singh, M. Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges / M. Singh, D. Zappa, E. Comini // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46 (54). – P. 27643-27674.

166. Spinelli, M. Assessing the potential of molten carbonate fuel cell-based schemes for carbon capture in natural gas-fired combined cycle power plants / M. Spinelli, D. D. Bona, M. Gatti, E. Martelli, F. Vigan, S. Consonni // *J. Power Sources*. – 2020. – №448. – 227223.

167. Staniforth, J. Improving the Sulphur Tolerance of Nickel Catalysts for Running Solid Oxide Fuel Cells on Waste Biogas / J. Staniforth, M. Ormerod, C. J. Laycock // ECS Transactions. – 2009. – V. 16. – P. 177-188.

168. Steiger, P. Sulfur poisoning recovery on a solid oxide fuel cell anode material through reversible segregation of nickel / P. Steiger, et al. // Chem. Mater. – 2019. – 31 (3). – P. 748-758.

169. Sucipta, M. Biomass SOFC-MGT Hybrid System: Effect of Fuel Composition / M. Sucipta, S. Kimijima, T.W. Song // ASME Fuel cell Parts A and B. – 2006. – V. 10. – P. 467-476.

170. The National Hydrogen Strategy, Federal Ministry for Economic Affairs and Energy, Germany, Berlin, June 2020. P. 28.

171. Trendewicz, A.A. Techno-economic analysis of solid oxide fuel cell-based combined heat and power systems for biogas utilization at wastewater treatment facilities / A .A. Trendewicz, R. J. Braun // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 233. – P. 380-393.

172. Vasudevan, S. Energy penalty estimates for CO₂ capture: comparison between fuel types and capture-combustion modes / S. Vasudevan, S. Farooq, A. Karimi I., M. Saeys, M. C. G. Quah, R. Agrawal // Energy. – 2016. - №103. – P. 709-714.

173. Veyo, S. E. Tubular Solid Oxide Fuel Cell/Gas Turbine Hybrid Cycle Power Systems: Status / S. E. Veyo, L. A. Shockling, J. T. Dederer, J. E. Gillett, W. L. Lundberg // Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. – 2002. – V. 124. – №. 4. – P. 845-849.

174. Wang, F. A review of sulfur poisoning of solid oxide fuel cell cathode materials for solid oxide fuel cells / F. Wang, et al. // J. Power Sources. – 2020. – V. 478. – A. 228763

175. Wang, H. Modelling and optimization of the smart hybrid renewable energy for communities (SHREC) / H. Wang, E. Abdollahi, R. Lahdelma, W. Jiao, Z. Zhou // Renewable Energy. – 2015. – V. 84. – P. 114 - 123.

176. Wongchanapai, S. Performance evaluation of a direct-biogas solid oxide fuel cell-micro gas turbine (SOFC-MGT) hybrid combined heat and power (CHP) system / S. Wongchanapai, H. Iwai, M. Saito, H. Yoshida // *J. Power Sources*. – 2013. – 223. – P. 9-17.
177. Xia, B. Applications of computational fluid dynamics (cfd) in the food industry: a review / B. Xia, D-W. Sun // *Computers and Electronics in Agriculture*. – 2002. – V. 34. № 1-3. – P. 5–24.
178. Yamada, Y. Prevention of sulfur poisoning and performance recovery of sulfur-poisoned-anode electrode by shifting anode electrode potential / Y. Yamada, et al. // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – V. 162 (10). – A. F1107.
179. Yang, B. A state-of-the-art survey of solid oxide fuel cell parameter identification: Modelling, methodology, and perspectives / B. Yang, J. Wang, M. Zhang, H. Shu, T. Yu, X. Zhang, W. Yao, L. Sun // *Energy Convers. Manag.* – 2020. – V. 213 – 112856.
180. Yang, K. Exergy and exergoeconomic analyses of a combined cooling, heating, and power (CCHP) system based on dual-fuel of biomass and natural gas /K. Yang, N. Zhu, Y. Ding, C. Chang, D. Wang, T. Yuan // *J. Clean. Prod.* – 2019. – 206. – P. 893-906.
181. Zabihian, F. Performance analysis of hybrid solid oxide fuel cell and gas turbine cycle: Application of alternative fuels, / F. Zabihian, A. S. Fung // *Energy Conversion and Management*. – 2013. – V. 76. – P. 571-580.
182. Zhang, X. Dynamic modeling of a hybrid system of the solid oxide fuel cell and recuperative gas turbine / X. Zhang, J. Li, G. Li, Z. Feng // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 163 (1). – P. 523-531.
183. Zhang, Y. Sulfur poisoning and regeneration of Rh-ZSM-5 catalysts for total oxidation of methane / Y. Zhang, et al. // *Appl. Catal. B Environ.* – 2020. – V. 277. – A. 119176.
184. Zondlo, J. / J. Zondlo, W. M. Gong, F. Elizalde-Blancas, X. Liu, I.B. Celik, C. Xu // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V.195. – P. 4583-4592.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Гибридные энергосистемы с твердооксидным топливным элементом

Таблица 1 – Особенности теплоэнергетических систем с ТОТЭ

| Наименование показателя | ТОТЭ | ТОТЭ-ГТ | ТОТЭ-ГТ-ПТ |
|-----------------------------|--|---|--|
| Особенности | быстрое реагирование на изменение нагрузки, хорошая переносимость теплового цикла, несложная герметизация между потоками топлива и окислителей, низкие капитальные затраты, небольшие размеры, простота производственного процесса | высокая электрическая эффективность, сложность управления, высокая стоимость, маневренность системы | при высокой температуре выхлопных газов достигается сверхвысокая эффективность преобразования, большие капитальные затраты и сложность системы; целесообразны для больших мощностей, инерционность |
| Мощность | диапазон мощности от ваттного до мегаваттного класса | опытно-промышленные установки только киловаттного класса | только расчетные модели или симуляторы |
| Электрическая эффективность | до 55% | до 65% | до 75% |
| Применение | распределенная энергетика, объекты социальной сферы и индивидуальное тепло-, электроснабжение жилых домов | тепловые электрические станции | тепловые электрические станции |

Таблица 2 – Существующие исследования по отдельным тематическим областям моделирования энергоблока ТОТЭ

| Область моделирования | Параметры моделирования |
|-----------------------------------|--|
| Моделирование отдельных процессов | Электрохимическая реакция, микроструктура электрода |
| Альтернативные виды топлива | Отдельные аспекты переработки топлива, типичные примеси и системы очистки |
| Риформинг | Внутренняя, внешняя и частичная предварительная подготовка |
| Параметры работы | Влияние температуры, давления и состава топлива |
| Тепловые эффекты | Оценка различных явлений теплопередачи в коллекторах, стеках и одиночных ячейках |

Продолжение таблицы 2

| | |
|--------------------------------|--|
| Область моделирования | Параметры моделирования |
| Архитектура | Плоские и трубчатые конструкции, толщина слоев и различные материалы |
| Деградация | Механизмы деградации из-за примесей и теплового цикла |
| Исследования системного уровня | Оценка влияния свойств одной ячейки на весь энергоблок |

Таблица 3 – Направления для математического моделирования гибридной энергоустановки с высокотемпературным топливным элементом

| | |
|--|--|
| Направление моделирования | Моделируемые параметры |
| Конфигурации системы | Система под давлением или соединение ч/з теплообменники, направление газовых тепловых потоков, аппаратное обеспечение, интеграция в систему и др. |
| Тепловая и электрическая эффективность системы | Учитываются рабочие характеристики системы: температура, расход и давление топлива/воздуха, массовый расход, сила тока, мощность и т. д. |
| Динамическая работа | Динамика изменения расхода газа и электрической нагрузки, спроса на электроэнергию и др. |
| Допустимый диапазон безопасной эксплуатации | Температура, давление, отложения углерода, тепловое напряжение и др. |
| Контроль и управление | Электрические характеристики (плотность тока в твердооксидном топливном элементе (ТОТЭ), напряжение, выходная мощность ТОТЭ и генератора, и т.д.). Термодинамические и гидродинамические параметры (свойства подаваемого топлива и воздуха, эффективность использования топлива, температурные изменения внутри ТОТЭ, работа камеры сгорания, параметры риформинга, и т.д.) Механические параметры (работа генератора, байпасные газопроводы топлива и т.д.) |

Таблица 4 – Сравнение когенерационных технологий утилизации биогаза

| Технологии | Газо-поршневые установки | Газовые турбины | Топливные элементы | ТОТЭ-ГТ |
|--------------------------------|--------------------------|-----------------|--------------------|---------|
| Мощность, кВт | 110–4400 | 600–22000 | 100–2800 | 30–250 |
| Электрическая эффективность, % | 30–42 | 19–34 | 36–50+ | 50-60+ |
| Тепловая эффективность, % | 35–49 | 40–52 | 30–40 | 30–40 |
| Давление топлива (кПа) | 115–653 | 791–2859 | 239–308 | 618–791 |

Продолжение таблицы 4

| | | | | |
|---|--------------------------|-----------------|--------------------|---------------|
| Технологии | Газо-поршневые установки | Газовые турбины | Топливные элементы | ТОТЭ-ГТ |
| Стоимость оборудования (\$ кВт ⁻¹) | 465–1600 | 1100–2000 | 3800–5280 | 5000–7000 |
| Стоимость очистки топлива (\$ кВт ⁻¹) | 0–500 | 0–500 | 500–3000 | 500–3000 |
| Операционные расходы (\$ кВт ч ⁻¹) | 0,01–0,025 | 0,008–0,01 | 0,004–0,019 | 0,012–0,025 |
| Доступность (%) | 90–96 | 95–97 | 90–95 | 75–80 |
| Капитальный ремонт (ч) | 28,000–90,000 | 30,000–50,000 | 10,000–80,000 | 30,000–50,000 |
| NOx (г/МДж) | 6,45–374,1 | 43,43–120,4 | 1,29–2,58 | 40–110,2 |
| CO ₂ (г/МДж) | 70,09–928,8 | 52,89–212,4 | 2,58–6,88 | 45,8–190,4 |

Таблица 5 – Преимущества и недостатки различных видов адсорбентов при адсорбционной десульфуризации

| Класс адсорбента | Преимущество | Ограничение |
|-----------------------|--|--|
| Оксид металла | Доступность | Ограниченное применение для реальной десульфуризации топлива |
| | Хорошая структурная стабильность | Необходимы дополнительные исследования по регенерации |
| | Высокая селективность к сере | |
| | Кристаллическая структура | |
| Цеолит | Большая площадь поверхности (150–500 м ² /г) | Микропоры цеолита плохо проницаемы для высокомолекулярных соединений серы |
| | Допускается включение ионов металлов без каких-либо существенных изменений в структуре цеолита | Необходимо увеличение размера пор |
| | Хорошая способность к регенерации | |
| Мезопористый материал | Из-за мезопор высокомолекулярные соединения серы легко адсорбируются диффузией | Включение функциональных материалов или металлов, вызывает уменьшение пористости и блокирует поры, и, таким образом, уменьшает адсорбционную способность |
| | Большой объем пор и площадь поверхности | Плохая гидротермальная стабильность |

Продолжение таблицы 5

| Класс адсорбента | Преимущество | Ограничение |
|----------------------------|---|--|
| Металлоорганический каркас | Большой объем пор и площадь поверхности, разнообразие вариантов строения, кристаллическая структура, регулируемый размер пор | Отделение отработанных адсорбентов от сырья затруднено |
| Металлоорганический каркас | Возможность модификации с помощью функционального материала или металла, который действует как активные сайты | Структурная нестабильность при высоких температурах и плохая механическая прочность |
| | | Низкая способность к регенерации и возможности повторного использования |
| Активированный уголь | Легко доступен и низкая стоимость | Низкая механическая и термическая стабильность |
| | Большая площадь поверхности и объем пор | Широкое распределение по размерам пор вызывает ограничения массопереноса и плохую селективность для реальной десульфуризации топлива |
| | Хорошо отлажены методики включения поверхностных кислородных функциональных групп и металлов, которые работают как активные включения | Трудно регенерируется термически |
| Промышленные отходы | Низкая стоимость | Информация ограничена |
| Глина | Низкая стоимость и высокая доступность | Требуются дополнительные исследования для повышения производительности и возможности повторного использования |

Таблица 6 – Обзор способов улавливания углекислого газа

| Технологии улавливания CO ₂ | | | | | | |
|--|--|-----------|--|-----------------------|-----------------------|--|
| Абсорбция | Химическая абсорбция: -амины и их композиции; - растворы щелочей; - растворы карбонатов (гидрокарбонатов) калия, натрия | Адсорбция | Физическая адсорбция: -цеолиты; -активированный уголь; -адсорбенты с циркониевой металлоорганической каркасной структуры (МОКС) | Криогенные технологии | Мембранные технологии | -полимерные мембраны -неорганические мембраны -углеродные мембраны -алюминиевые мембраны -кремниевые мембраны -цеолитовые мембраны -смешанные и гибридные матрицы -мембраны усиленной передачи -абсорбирующие мембраны |
| | Физическая адсорбция - жидкий растворитель: -Selexol -Rectisol -Fluor -Purisol | | Химическая адсорбция: -сорбенты на основе металлов (кальций, марганец, медь и др.) -сорбенты на основе аминов -сорбенты из новых структур | | | |
| | Адсорбция с регенерацией: -короткоцикловая адсорбция; -короткоцикловая электрическая адсорбция. | | | | | |
| | | | | | | Биотехнологии |

Таблица 7 – Технологии декарбонизации производства тепловой и электрической энергии

| Технологии | Преимущества | Недостатки | Объекты внедрения/финансирование |
|--|---|--|--|
| Технологии улавливания CO₂ | | | |
| Адсорбция | <ul style="list-style-type: none"> - избирательная сорбция; - простая регенерация адсорбента; - высокая адсорбционная способность; - экологически безопасная технология. | <ul style="list-style-type: none"> - низкая механическая и химическая прочность сорбентов; - низкая теплопередача, что увеличивает затраты на регенерацию. | Компании: Tokyo Electric Power (TEPCO) и Mitsubishi Heavy Industries. |
| Абсорбция | <ul style="list-style-type: none"> - высокая эффективность улавливания и селективность; - широкий спектр применения; - низкие затраты на регенерацию. | <ul style="list-style-type: none"> - высокие риски коррозии оборудования; - термохимическая нестабильность абсорбентов; - загрязнение окружающей среды; | Процессы и технологии: Alstom Corp, ECO ₂ process (Powerspan Corp.), KIER-KAIST (Корея) и CSIRP (CSIRO-Delta Electricity. |
| Криогенные технологии | <ul style="list-style-type: none"> - высокая селективность; - отделение CO₂ в жидкой форме, - сравнительно легкая транспортировка - пригодность для высокого содержания CO₂ | <ul style="list-style-type: none"> - необходимость избегать замораживания CO₂; - сложность организации в промышленном масштабе. | Рыночное финансирование, регулируемые сделки по возмещению выбросов углерода. |
| Мембранные технологии | <ul style="list-style-type: none"> - отсутствие регенерации; - отсутствие необходимости применять химические реактивы; - низкий углеродный след | <ul style="list-style-type: none"> - дороговизна; - селективность мембран; - европейские поставщики мембран. | В сотрудничестве с партнером по энергетическим технологиям (ETP) и Scottish Power, финансирование 40 млрд. долл. |
| Биотехнологии | <ul style="list-style-type: none"> - используют небольшую территорию; - микроводоросли растут там, где умирают другие растения (в сточных водах и соленой воде); - закачка дымовых газов от электростанции ускоряет рост водорослей, увеличивая продуктивность биомассы до 30% | <ul style="list-style-type: none"> - микроводоросли размножаются быстро, поэтому они сложны в обслуживании. | Оценки стоимости BECCS варьируются от 60 до 250 долл./т CO ₂ . Проект сотрудничества Chevron, Microsoft и Schlumberger |

Продолжение таблицы 7

| Технологии | Преимущества | Недостатки | Объекты внедрения/финансирование |
|---|--|--|---|
| Технологии CCU/CCS | | | |
| Утилизация углекислого газа (закачка в нефтяные пласты) | <ul style="list-style-type: none"> -сокращение выбросов парниковых газов; -минимизация негативного воздействия на окружающую среду; -отсутствие углеродного налога для экспортеров промышленной и углеродной продукции; - реализация стратегий низкоуглеродного развития в соответствии с Парижским соглашением и национальным регулированием; -высокая востребованность со стороны экспортеров углеводородной продукции. | <ul style="list-style-type: none"> -высокая стоимость оборудования и длительные сроки окупаемости проектов; -отсутствие сертифицирующих предприятий, единых требований к объектам сертификации; - низкий интерес большинства отраслей промышленности к технологии при отсутствии обязательств внедрять эти процессы | <ul style="list-style-type: none"> -Chevron, Австралия. В западной Австралии функционирует проект Gorgon стоимостью 60 млн долл. на СПГ. Одно из крупнейших предприятий ежегодно собирает 3–4 млн т CO₂. - Shell, Quest, Канада. Компания Quest обеспечивает улавливание более 4 млн т CO₂ На финансирование проекта компании Shell и Quest направили 745 млн и 120 млн канадских долл. |
| Цикл Аппа | | | |
| Утилизация в термодинамическом цикле | <ul style="list-style-type: none"> -образующийся углекислый газ переходит в состояние сверхкритического флюида; - КПД: 58,9% при работе на природном газе 51,44% - при работе на угле; -отсутствие дорогостоящего оборудования для улавливания углекислого газа. | <ul style="list-style-type: none"> -необходимо дополнительное оборудование в виде газоразделительной установки, для разделения воздуха; - дополнительное оборудование для поддержания рабочих критических параметров | В марте 2016 года в Ла-Порте, штат Техас, началось строительство промышленной испытательной установки мощностью 50 МВт, |

Продолжение таблицы 7

| Технологии | Преимущества | Недостатки | Объекты внедрения/финансирование |
|---|---|---|---|
| Цикл SCOC-CC | | | |
| Утилизация в термодинамическом цикле | - самая простая технология среди кислородно-топливных энергетических комплексов; - тепловая экономичность цикла не зависит от снижения давления. | - большие расходы на охлаждение решеток высокотемпературных ступеней; -КПД от 40 до 50% в зависимости от используемого вида топлива. | Рыночное финансирование, регулируемые сделки по возмещению выбросов углерода. |
| Цикл E-MATIANT | | | |
| Утилизация за счет термодинамического цикла | - осуществляется контроль и охлаждения компрессора и функционирует система теплообмена | - КПД от 35 до 45% в зависимости от используемого вида топлива. | Рыночное финансирование, регулируемые сделки по возмещению выбросов углерода. |
| Топливные элементы | | | |
| Утилизация в цикле топливного элемента | - безопасные установки для экологии; - высокий КПД; - компактный размер; - широкий диапазон использования. | - высокая стоимость; - дороговизна сырья – водорода и как следствие повышение себестоимости электроэнергии; - необходимость установки очистки водорода от неводородсодержащих примесей. | Продажи топливных элементов на мировом рынке составляют около 70,9 тысяч единиц. Крупные компании, такие как Shell, Total, BP, Chevron и другие, активно участвуют в экспериментальных проектах по разработке и внедрению водородных технологий |

Приложение 2. Результаты по очистке водородсодержащих газовых отходов глубокой переработки нефти и декарбонизации дымовых газов

Таблица 1 – Производство топливного газа на нефтеперерабатывающем предприятии

| Установка | Доля, % | Краткое описание процесса |
|--|---------|---|
| Установка ЭЛОУ-АВТ | 5,1 | Обессоливание и обезвоживание нефти с последующим ее разделением на такие целевые нефтяные фракции, как углеводородный газ, пропано-бутановую фракцию (СУГ), нефть (бензиновую фракцию), керосиновую фракцию, дизельную фракцию, вакуумный газойль и гудрон. |
| Установка короткоцикловой адсорбции | 5,1 | Извлечение водорода высокой чистоты методом короткоцикловой адсорбции (КЦА) из водородсодержащего газа. Водород высокой чистоты используется в гидропроцессах. Уходящий углеводородный газ с блока выводится в топливную магистраль. |
| Установка Производства базовых масел | 0,3 | Каталитическая изодепарафинизация и гидрофинишинг сырья, поступающего с нижней части фракционирующей колонны (гидроочищенный вакуумный газойль) установки гидрокрекинга секция 4100, в результате которой получают базовые масла: легкое с кинематической вязкостью 2,5 сСт при 100°C и среднего с кинематической вязкостью 4,0 сСт и 6 сСт при 100°C. Наряду с целевыми продуктами процесса на установке получают глубоко очищенные от сернистых и азотистых соединений фракции керосина, дизельного топлива, нестабилизированной нефти. В результате работы установки в виде уходящих побочных продуктов получают водородсодержащие углеводородные газы, растворы кислот. |
| Установка изомеризации легкой нефти | 1,3 | Переработка очищенной от серы пентан-гексановой фракции в высокооктановый компонент товарного бензина по технологии низкотемпературной изомеризации «Изомалк-2». Основной продукцией является товарный изомеризат (высокооктановый компонент бензинов). В качестве побочных продуктов установка производит углеводородный газ, содержащий углеводороды до С7. |
| Установка утилизации факельных газов | 4,9 | Улавливание и очистка от сероводорода углеводородных газов, сбрасываемых в заводские факельные коллекторы с технологических установок, с последующим их возвратом в топливную сеть. |
| Установка каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора | 2,1 | Переработка тяжелой гидроочищенной нефти с получением риформата С5 и более (высокооктановый компонент автомобильного бензина) с высоким содержанием ароматических углеводородов путем протекания реакций дегидрирования и рекомбинации. |
| Установка гидроочистки тяжелого газойля коксования | 1,2 | Гидрирование тяжелого газойля замедленного коксования с целью удаления нежелательных примесей, таких как соединения серы, азота, кислорода и непредельные углеводороды. Этот процесс позволяет снизить содержание серы в сырье установки каталитического крекинга до менее 300 ppm. |

Продолжение таблицы 1

| Установка | Доля, % | Краткое описание процесса |
|---|---------|--|
| Установка гидроочистки нефти | 7,5 | Снижение содержания соединений серы и азота в нефти менее 0,5 ppm масс., которая поступает с установок ЭЛОУ АВТ-7 (с.1100), замедленного коксования (с.5100), гидроочистки тяжелого газойля коксования (с.4200) и сплиттера нефти (с.1700) с минимальным влиянием на пределы кипения фракции нефти. |
| Установка гидроочистки керосина | 0,3 | Гидрирование керосиновой фракции прямогонного типа с целью очистки от нежелательных примесей, таких, как соединения серы, азота, кислорода, непредельных углеводородов с получением базового компонента топлива для реактивных двигателей |
| Установка гидроочистки дизельного топлива | 4,5 | Гидрирование дизельной фракции с целью очистки от вредных примесей, таких как соединения серы, азота, кислорода и ненасыщенные углеводороды, с получением на выходе дизельного топлива. |
| Установка гидроочистки средних дистиллятов | 7,5 | Гидрирование керосиновых и дизельных фракций выполняется с целью удаления нежелательных примесей из них, таких как сера, азот, кислород и ненасыщенные углеводороды. В результате этого процесса получается дизельное топливо и базовый компонент реактивного топлива. |
| Установка Гидрокрекинга вакуумного газойля | 6,0 | Каталитический гидрокрекинг тяжелых нефтяных фракций позволяет получить средние дистилляты (керосиновую и дизельную фракции) и более легкие фракции (бензин, сжиженные углеводородные газы) с высоким уровнем очистки от примесей (серы и азота). Затем продукты реакции отправляются на секции фракционирования и производства средних и легких фракций, где они разделяются на соответствующие компоненты. |
| Установка замедленного коксования | 46,2 | Проведение процесса перевода гудрона в кокс путем постепенного термического крекинга сырья на стенке реактора. В результате расщепления молекул с длинными соединений с длинными углеводородными цепочками в непредельные, ароматические, и насыщенные соединения в виде паровой фазы. Далее происходит разделение паров реакции коксования с получением углеводородного, бензиновой, легкой и тяжелой газойлевых фракций. |
| Установка каталитического крекинга | 8,0 | Переработка смеси газойля и тяжелого газойля в присутствии катализатора на основе цеолита позволяет расщеплять насыщенные соединения с длинными углеродными цепями, образуя ненасыщенные и ароматические соединения, которые затем используются для получения легких олефинов и высокооктанового компонента для автомобильного бензина. |
| Установка изопарафинизации дизельного топлива | 0,1 | Каталитическая изодепарафинизация (перевода парафинов нормального строения в парафины изо-строения) дизельного топлива с получением арктического дизельного топлива |

Таблица 2 – Содержание компонентов в Образце НК-2

| № пика | Время выхода, мин | Площадь пика, % | Идентификация |
|--------|-------------------|-----------------|--|
| 1 | 1.977 | 36.100 | Воздух |
| 2 | 2.010 | 2.165 | Метан |
| 3 | 2.063 | 9.770 | Этан |
| 4 | 2.210 | 19.893 | Пропан |
| 5 | 2.452 | 11.168 | Изобутан |
| 6 | 2.581 | 3.651 | Изобутилен C ₄ H ₈ |
| 7 | 2.642 | 8.541 | Бутан |
| 8 | 2.711 | 0.945 | Бутен-2 |
| 9 | 2.823 | 0.825 | Бутен C ₄ H ₈ |
| 10 | 3.358 | 3.150 | Изопентан |
| 11 | 3.557 | 0.438 | C ₅ H ₁₀ |
| 12 | 3.738 | 2.423 | Пентан |
| 13 | 5.396 | 0.318 | C ₆ H ₁₄ |
| 14 | 6.518 | 0.613 | Гексан |

Таблица 3 – Содержание компонентов в Образце НК-2

| № пика | Время выхода, мин | Площадь пика, % | Идентификация |
|--------|-------------------|-----------------|---|
| 1 | 2.020-4.201 | 34.496 | Воздух |
| | | 2.017 | Метан |
| | | 9.101 | Этан |
| | | 18.531 | Пропан |
| | | 10.403 | Изобутан |
| | | 3.401 | Изобутилен C ₄ H ₈ |
| | | 7.956 | Бутан |
| | | 0.880 | Бутен-2 |
| | | 0.769 | Бутен C ₄ H ₈ |
| | | 2.934 | Изопентан |
| | | 0.408 | C ₅ H ₁₀ |
| 2.257 | Пентан | | |
| 2 | 4.990 | 0.298 | C ₆ H ₁₂ |
| 3 | 5.370 | 1.043 | C ₆ H ₁₄ |
| 4 | 5.862 | 0.369 | 3-метилпентан |
| 5 | 6.052 | 0.489 | Гексен-3 C ₆ H ₁₂ |
| 6 | 6.518 | 1.222 | Гексан |
| 7 | 6.794 | 0.117 | C ₆ H ₁₂ |
| 8 | 6.958 | 0.074 | Метилциклопентен C ₆ H ₁₀ |
| 9 | 7.122 | 0.080 | C ₆ H ₁₂ |
| 10 | 7.442 | 0.053 | 3-метилпентен-2 |
| 11 | 7.830 | 0.462 | Метилциклопентан |
| 12 | 9.151 | 0.082 | C ₆ H ₁₀ |

Продолжение таблицы 3

| № пика | Время выхода, мин | Площадь пика, % | Идентификация |
|--------|-------------------|-----------------|---|
| 13 | 9.168 | 0.127 | Бензол |
| 14 | 9.859 | 0.232 | Циклогексан |
| 15 | 10.480 | 0.221 | 2-метилгексан C ₇ H ₁₆ |
| 16 | 11.188 | 0.195 | 3-метилгексан |
| 17 | 11.749 | 0.055 | Диметилциклопентан C ₇ H ₁₄ |
| 18 | 12.034 | 0.067 | Диметилциклопентан C ₇ H ₁₄ |
| 19 | 12.302 | 0.167 | Гептен-1 |
| 20 | 12.924 | 0.012 | C ₇ H ₁₄ |
| 21 | 13.476 | 0.406 | Гептан |
| 22 | 13.977 | 0.036 | Гептен-2 |
| 23 | 14.529 | 0.032 | C ₇ H ₁₂ |
| 24 | 14.926 | 0.023 | C ₇ H ₁₄ |
| 25 | 15.643 | 0.210 | Метилциклогексан |
| 26 | 16.075 | 0.033 | Диметилдисульфид |
| 27 | 16.653 | 0.059 | Этилциклопентан |
| 28 | 17.300 | 0.018 | 3-метилциклопентан |
| 29 | 17.775 | 0.018 | 3-метилциклопентан |
| 30 | 17.974 | 0.031 | Диметилциклопентен |
| 31 | 18.164 | 0.059 | Толуол |
| 32 | 18.777 | 0.015 | Метилциклогексен |
| 33 | 18.889 | 0.075 | C ₈ H ₁₈ |
| 34 | 19.156 | 0.011 | C ₈ H ₁₆ |
| 35 | 19.269 | 0.026 | C ₈ H ₁₈ |
| 36 | 19.355 | 0.029 | Диметилциклогексан |
| 37 | 19.761 | 0.013 | C ₈ H ₁₆ |
| 38 | 19.864 | 0.013 | Этилдметилциклопентан |
| 39 | 19.942 | 0.027 | C ₈ H ₁₆ |
| 40 | 20.434 | 0.076 | Октан |
| 41 | 20.546 | 0.015 | Диметилциклогексан |
| 42 | 20.693 | 0.012 | C ₈ H ₁₄ |
| 43 | 21.064 | 0.033 | Метилэтилдисульфид |
| 44 | 21.211 | 0.010 | C ₈ H ₁₄ |
| 45 | 21.453 | 0.006 | Диметилциклогексан |
| 46 | 21.574 | 0.013 | C ₉ H ₂₀ |
| 47 | 21.591 | 0.014 | Этилциклогексан |
| 48 | 21.712 | 0.005 | Метилэтилциклопентен |
| 49 | 21.807 | 0.012 | 3-метилциклогексан |
| 50 | 22.005 | 0.006 | C ₈ H ₁₆ |
| 51 | 22.204 | 0.013 | Этилбензол |
| 52 | 22.316 | 0.005 | 3-метилциклогексан |
| 53 | 22.480 | 0.021 | Диметилбензол |
| 54 | 22.696 | 0.014 | C ₉ H ₂₀ |
| 55 | 22.912 | 0.011 | C ₉ H ₂₀ |
| 56 | 23.033 | 0.013 | Метилпропилдисульфид |

Продолжение таблицы 3

| № пика | Время выхода, мин | Площадь пика, % | Идентификация |
|--------|-------------------|-----------------|----------------------|
| 57 | 23.162 | 0.006 | Диметилбензол |
| 58 | 23.361 | 0.012 | C_9H_{18} |
| 59 | 23.525 | 0.004 | C_9H_{18} |
| 60 | 23.671 | 0.014 | Нонан C_9H_{20} |
| 61 | 23.844 | 0.009 | Диэтилдисульфид |
| 62 | 24.095 | 0.005 | Метилпропилдисульфид |
| 63 | 24.492 | 0.003 | C_9H_{18} |
| 64 | 25.200 | 0.008 | Этилпропилдисульфид |
| 65 | 25.683 | 0.003 | Метилбутилдисульфид |
| 66 | 26.097 | 0.003 | Этилпропилдисульфид |
| 67 | 27.151 | 0.003 | Этилбутилдисульфид |
| 68 | 27.340 | 0.002 | Дипропилдисульфид |

Таблица 4 – Разработанные композиции адсорбентов для улавливания H₂S (внешний вид и состав).













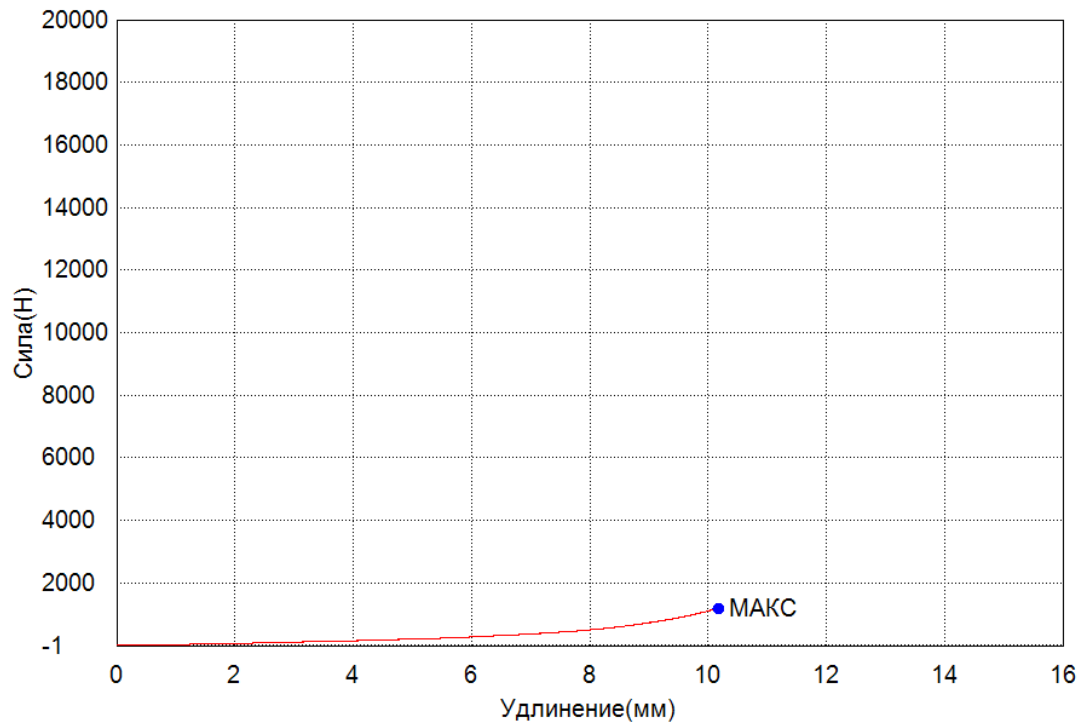
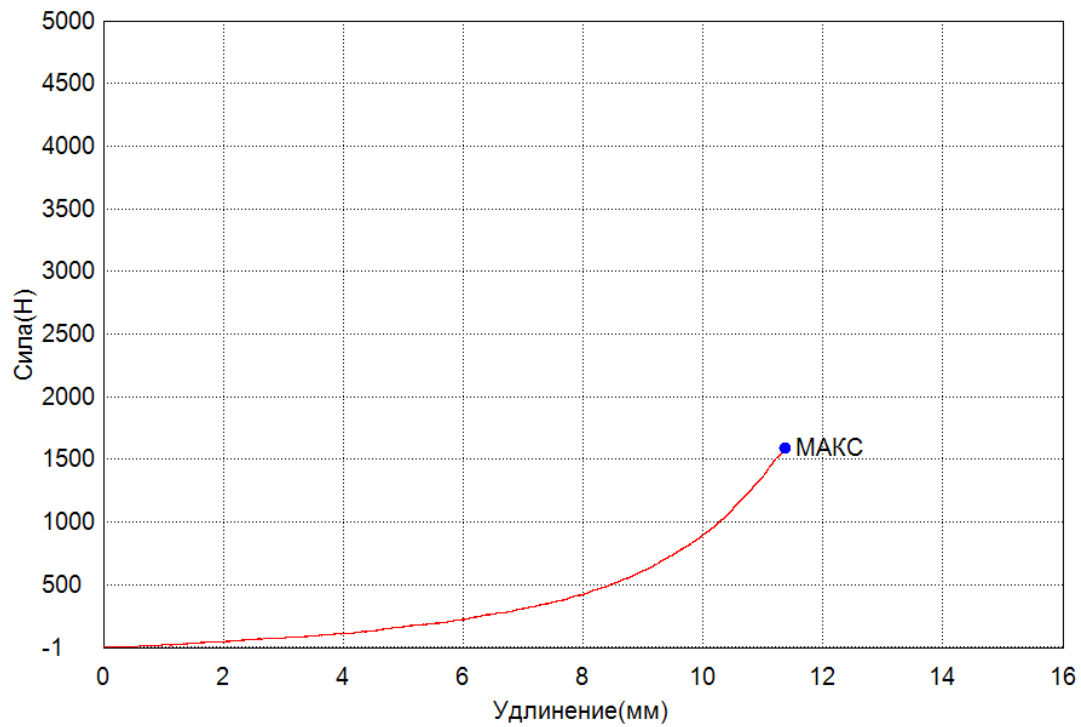
| | | | |
|---|---|---|---|
|  |  |  |  |
| Бентонит водный прокаленный при 400°C | Бентонит -33% CaO – 34% Ca(OH) ₂ – 33% | Бентонит -30% CaO – 30% Ca(OH) ₂ – 30% ZnO-10% | Бентонит – 40% CaO – 40% ZnO – 10% MnO – 10% |
|  |  |  |  |
| Бентонит -30% CaO – 30% Ca(OH) ₂ – 30% MnO-10% | Бентонит -30% CaO – 20% Ca(OH) ₂ – 20% ZnO-20% MnO-10% | Бентонит -30%, Ca(OH) ₂ - 40% ZnO - 20%, MnO-10% | Бентонит – 40% Ca(OH) ₂ – 40% ZnO – 20% |
|  |  |  |  |
| Бентонит -35% CaO – 30% Ca(OH) ₂ – 30% Пиперазин – 5% | Бентонит -45% CaO – 45% ZnO – 10% | Бентонит -50% CaO – 25% ZnO – 25% | Индикаторный материал для определения H ₂ S CaCO ₃ +кадмий уксуснокислый |

Таблица 5 – Результаты поглощающей способности исследуемых адсорбентов

| Адсорбент | Неадс. H ₂ S, мкг | Адс. H ₂ S, мкг | Эфф-ть адс.,% | Масса адс., г | Насыпная плотность, г/см ³ | Поверхно стная плотность , см ² /г | Поглощение мкг H ₂ S/1 ед. уд. пов-ти |
|--|---------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|---|--|--|
| Холостая проба | 218 | 0 | 0 | | | | |
| Уголь древесный БАУ-А | 51 | 167 | 76,6 | 6,4 | 0,2 | 9,8 | 17 |
| Кокосовы й уголь | 39 | 179 | 82,1 | 10,9 | 0,3 | 5,7 | 31 |
| Бентонит гранулир | 33 | 185 | 84,8 | 17,2 | 0,6 | 3,6 | 50,6 |
| Бентонит пористый | 1 | 217 | 99,5 | 12,5 | 0,4 | 5 | 43,2 |
| Натронная известь | 13 | 205 | 94 | 22,2 | 0,7 | 2,8 | 72,4 |
| ХП-И поглоти тель | 41 | 177 | 81,2 | 21,2 | 0,7 | 2,9 | 59,9 |
| Силикагел ь | 2 | 216 | 99 | 12,2 | 0,4 | 5,1 | 41,9 |
| бентонит + NaOH+ H ₂ SO ₄ | 6 | 212 | 97 | 15,2 | 0,5 | 4,1 | 51,3 |
| ZnO-20 Ca(OH) ₂ - 40 бент-40 | 6 | 212 | 97 | 21,9 | 0,7 | 2,8 | 73,8 |
| ZnO-20 Ca(OH) ₂ - 40 бент-30 Mn-10 | 87 | 131 | 60 | 21,2 | 0,7 | 2,9 | 44,2 |
| Активный оксид алюминия | 1 | 217 | 99 | 23,9 | 0,8 | 2,6 | 82,5 |
| Цеолит CaA | 2 | 216 | 99 | 2,7 | 0,2 | 8,8 | 24,4 |
| Цеолит NaX | 1 | 217 | 99 | 2,7 | 0,2 | 8,8 | 24,5 |
| Цеолит PSA/ VPSA | 1 | 217 | 99 | 2,6 | 0,2 | 9,2 | 23,6 |

Таблица 6 – Результаты лабораторного эксперимента по абсорбции углекислого газа

| Наименование абсорбента | Концентрация раствора, % | Щелочность, ммоль-экв/л | | | Эффективность абсорбции, % |
|---|--------------------------|-------------------------|-------------|------------------|----------------------------|
| | | Гидратная | Карбонатная | Гидрокарбонатная | |
| Вода дистиллированная | - | 0 | 0 | 60 | 48 |
| МЭА-99% | 5 | 36 | 24 | 0 | 90 |
| | 10 | 48 | 12 | 0 | 95 |
| | 15 | 54 | 6 | 0 | 97 |
| МЭА- 5% Пиперазин-1% | - | 8 | 52 | 0 | 77 |
| ДЭА-100% | 5 | 0 | 42 | 18 | 66 |
| | 10 | 0 | 60 | 0 | 74 |
| | 15 | 4 | 46 | 0 | 80 |
| ТЭА-99% | 5 | 0 | 20 | 40 | 56 |
| | 10 | 0 | 20 | 40 | 56 |
| | 15 | 0 | 44 | 16 | 67 |
| ДМЭА-99% | 1 | 0 | 28 | 32 | 58 |
| | 5 | 0 | 50 | 10 | 69 |
| | 10 | 0 | 56 | 4 | 72 |
| Раствор аммиака-25% | 5 | 0 | 60 | 0 | 74 |
| | 10 | 12 | 48 | 0 | 79 |
| | 15 | 54 | 6 | 0 | 97 |
| Гидроксид натрия -99% | 5 | 44 | 16 | 0 | 93 |
| | 10 | 48 | 12 | 0 | 95 |
| | 15 | 60 | 0 | 0 | 100 |
| Ca(OH) ₂ - 95% | 5 | 0 | 0 | 60 | 20 |
| CaO – 96% | 5 | 0 | 51 | 9 | 57 |
| CaCl ₂ - 97% | 5 | 0 | 15 | 45 | 23 |
| Шлам ВПУ | 5 | 0 | 0 | 60 | 20 |
| Na ₂ CO ₃ - 99,8% | 25 | 0 | 0 | 60 | 20 |

Машинные диаграммы сжатия исследуемых адсорбентовРисунок 1 – Машинная диаграмма сжатия адсорбента: Бентонит+NaOH+H₂SO₄Рисунок 2 – Машинная диаграмма сжатия адсорбента: Бентонит+ H₂O

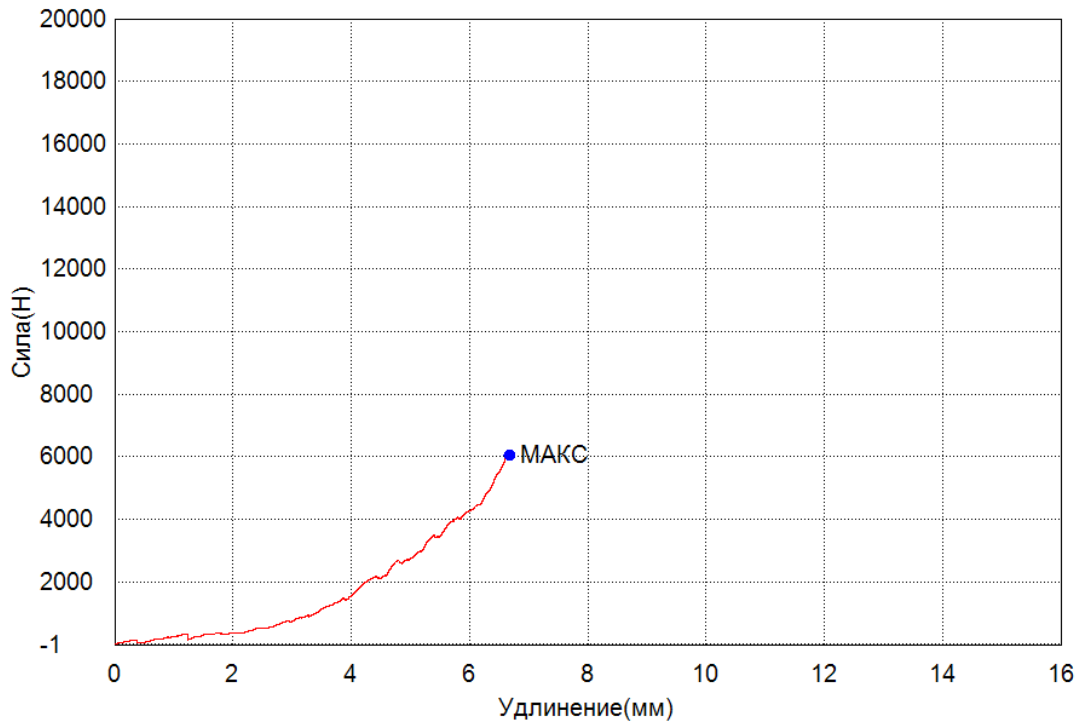


Рисунок 3 – Машинная диаграмма сжатия индикатора: $\text{CaCO}_3 + \text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

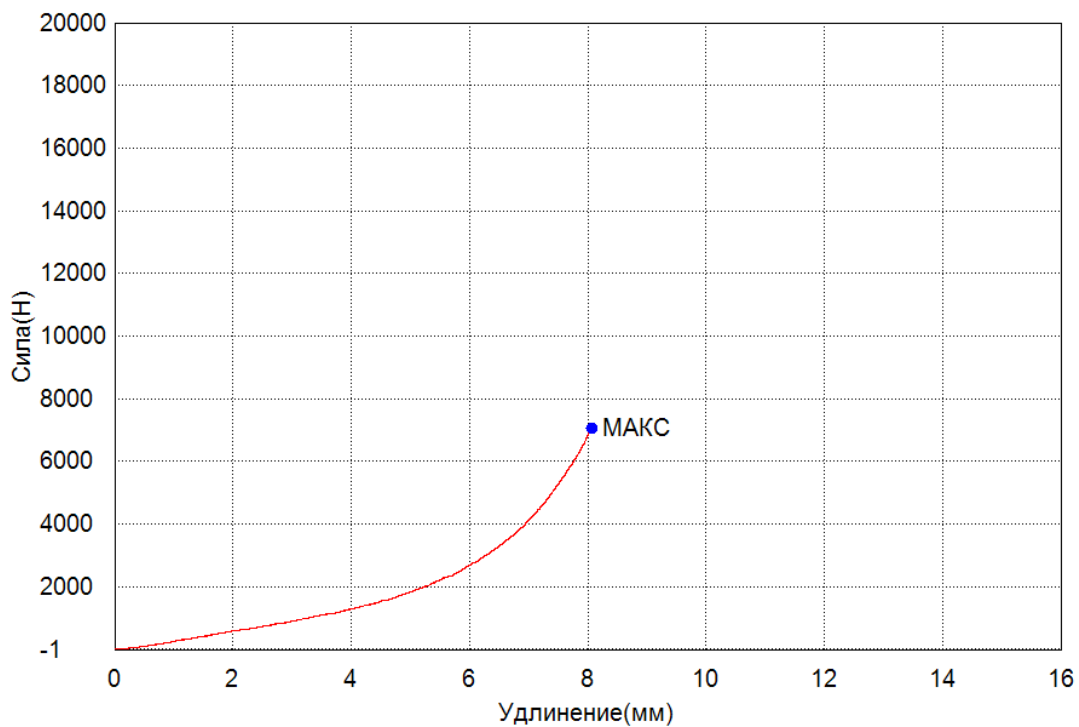


Рисунок 4 – Машинная диаграмма сжатия адсорбента: Силикагель

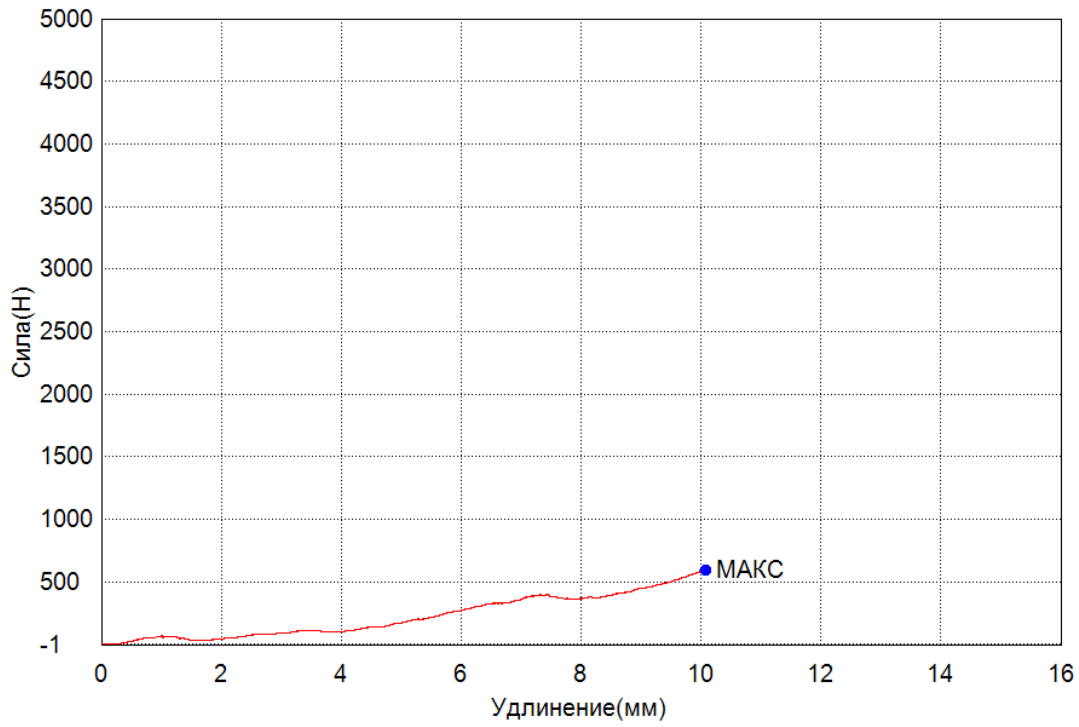


Рисунок 5 – Машинная диаграмма сжатия адсорбента: Уголь+бентонит+CaCO₃

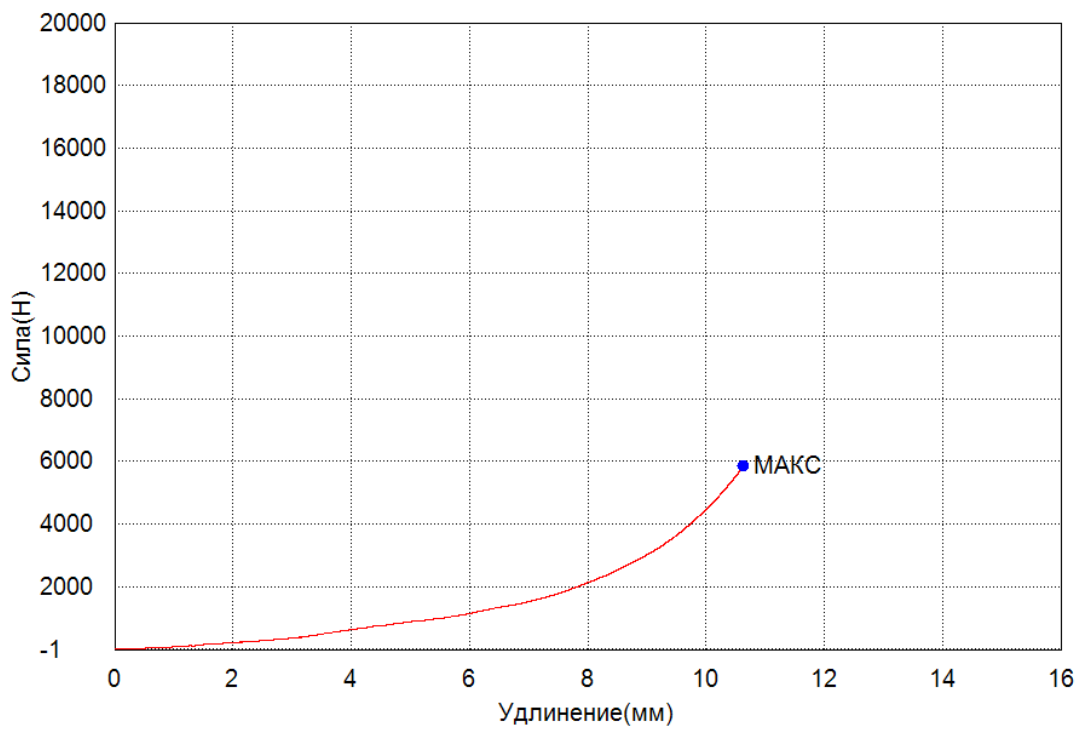


Рисунок 5 – Машинная диаграмма сжатия адсорбента: Уголь (БАУ)

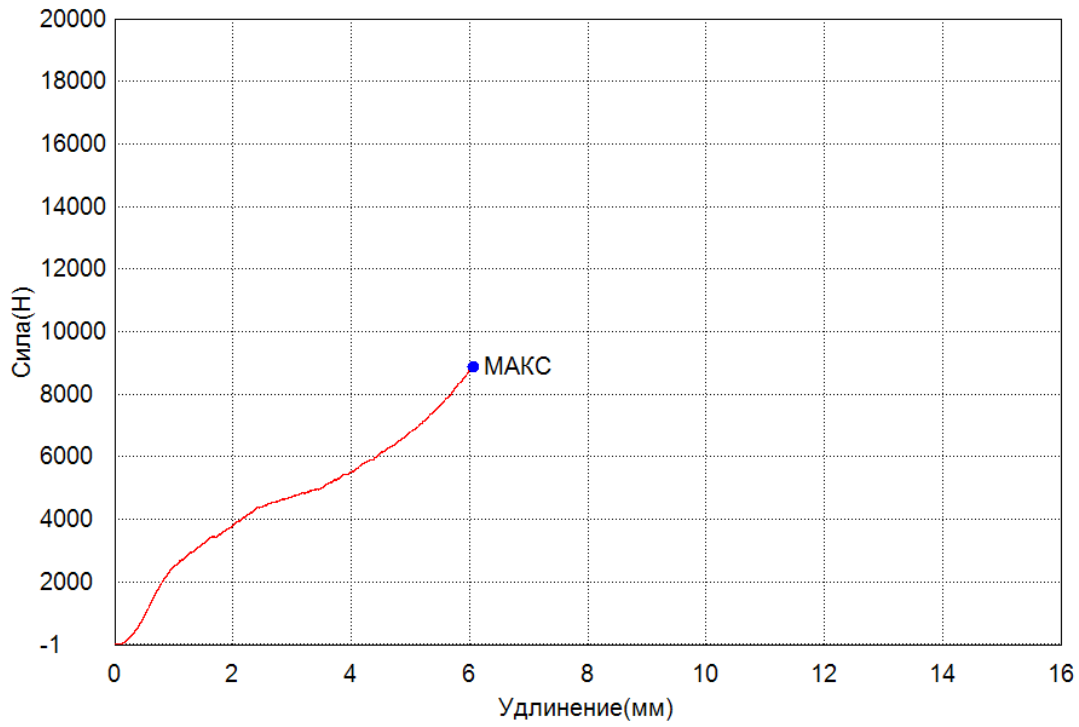


Рисунок 6 – Машинная диаграмма сжатия адсорбента: Цеолит NaX

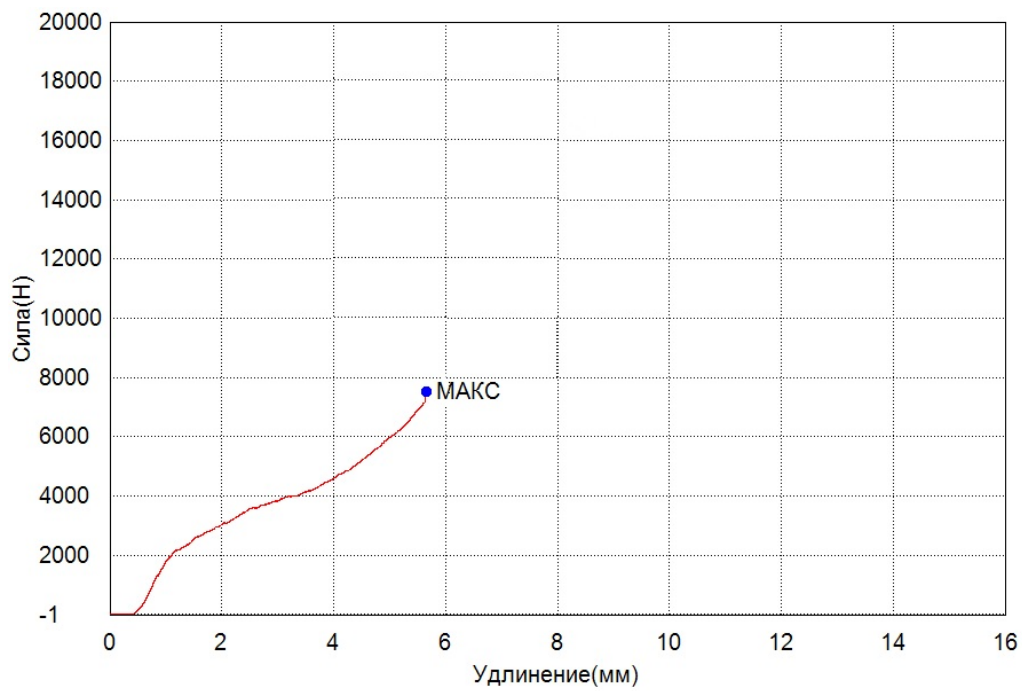


Рисунок 7 – Машинная диаграмма сжатия адсорбента: Цеолит CaA

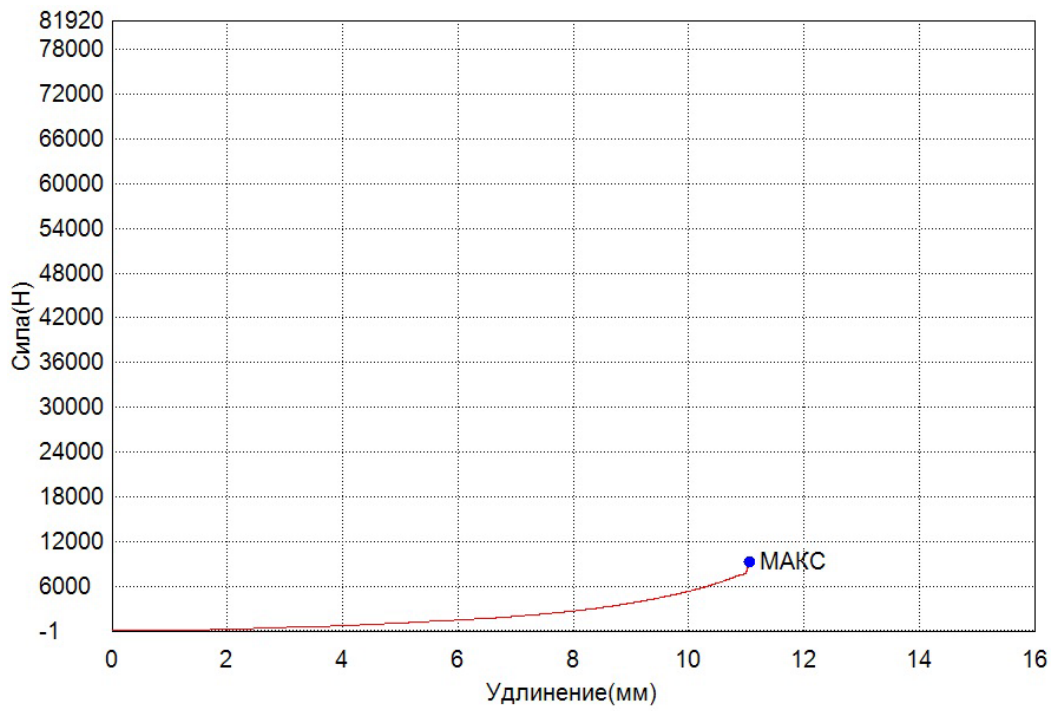


Рисунок 8 – Машинная диаграмма сжатия адсорбента: Бентонит+ZnO+MgO

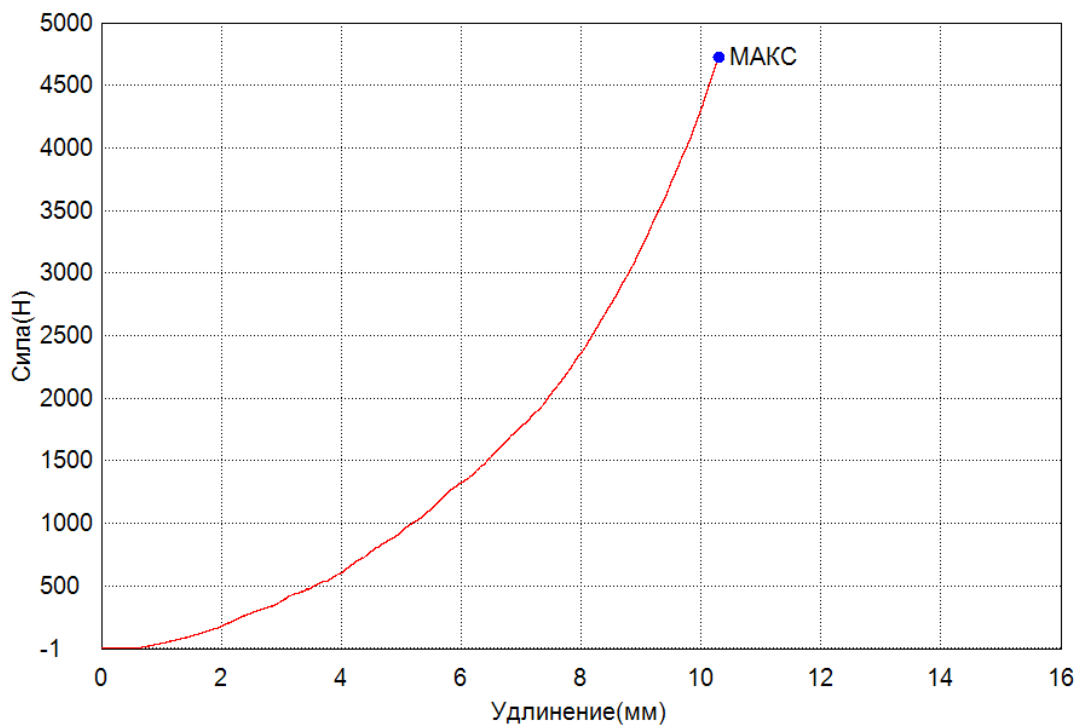


Рисунок 9 – Машинная диаграмма сжатия адсорбента: Бентонит+Ca(OH)₂+ZnO

Таблица 7 – Рассчитанные прочностные характеристики исследованных адсорбентов по экспериментальным данным.

| № | Тип адсорбента | m, гр | S_0 , мм ² | m ₀ , гр. | P _{max} , Н | P _p , Н | σ_0 , Н/мм ² | $\sigma_{нс}$, Н/мм ² |
|----|--|-------|-------------------------|----------------------|----------------------|--------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | Бентонит+ NaOH+H ₂ SO ₄ | 0,24 | 49,5 | 29,39 | 10,22 | 1191,97 | 0,21 | 7,056 |
| 2 | Бентонит+вода | 0,27 | 27,5 | 15,6 | 1,47 | 1589,5 | 0,0531 | 7,19 |
| 3 | Индикатор | 0,43 | 51,15 | 13,52 | 205,6 | 6070,68 | 4,02 | 9,463 |
| 4 | Силикагель | 0,008 | 15,205295 6 | 21,94 | 11,56 | 7058,1 | 0,761 | 10,008 |
| 5 | Уголь+бентонит | 0,55 | 201,06176 | 11,76 | 37,31 | 592,494 | 0,186 | 6,6635 |
| 6 | Уголь (БАУ) | 0,31 | 42 | 36,69 | 57,55 | 5845,93 | 1,37 | 9,464 |
| 8 | Цеолит СаА | 0,52 | 3,14159 | 41,39 | 21,32 | 6788,38 | 6,79 | 9,968 |
| 9 | Бентонит+ZnO +MnO | 0,28 | 17,68 | 35,3 | 7,18 | 7556,92 | 0,41 | 10,329 |
| 10 | Бентонит+гашеная известь | 0,08 | 5,46 | 37,66 | 83,2 | 4726,63 | 15,24 | 8,898 |

Приложение 3. Выбор гибридных систем с твердооксидными топливными элементами

Таблица 1 – Особенности и недостатки циклов гибридных установок с твердооксидными топливными элементами

| Цикл | Особенности – преимущества | Недостатки |
|---------------------------|--|--|
| Трубчатый ТОТЭ | Возможность использования тонкого слоя электролита; быстрое реагирование на изменение нагрузки | Сложнее оптимизировать токосъем, особенно съём тока на анодной стороне трубки |
| Микротрубчатые | Высокая объемная плотность мощности, хорошая переносимость теплового цикла, несложная герметизация между потоками топлива и окислителей, низкие капитальные затраты, небольшие размеры | Выше стоимость производства, больше размеры |
| Плоский ТОТЭ | Высокая плотность мощности, простота производственного процесса, компактность | Инерционность системы |
| Внутренний риформинг | Прямой внутренний риформинг | |
| | Природный газ превращается в богатую водородом смесь внутри анодного отсека; простота системы и низкие капитальные затраты | В анодном отсеке необходим катализатор для реакции парового риформинга метана; риск осаждения углерода |
| Внутренний риформинг | Косвенный внутренний риформинг | |
| | Реакции парового риформинга метана происходят в отсеке, отделенном анодной стороной | Сложность системы и высокие капитальные затраты |
| | Рециркуляция анодных газов | |
| | Рециркуляция анодных выхлопных газов к подсистеме переработки топлива; простота и небольшие капитальные затраты; высокая эффективность преобразования | Температурные профили ТОТЭ зависят от распределения потока газа, рабочих параметров ячейки и процесса риформинга; комплексный пуск |
| | Внешний парогенератор | |
| | Производимый пар поддерживает реакцию парового риформинга, используя тепло выхлопных газов; легкий контроль производства и использование пара в тепловых целях | Высокие капитальные затраты и сложность системы |
| Внешний риформинг ТОТЭ-ГТ | Внешний риформинг приводится в действие выхлопными газами ТОТЭ; использование более сложных видов топлива (биогаз, синтез-газ, жидкости и т.д.) | Комплексное управление тепловыми режимами; дополнительные количества топлива; КПД ниже; высокие капитальные затраты |

Продолжение таблицы 1

| Цикл | Особенности – преимущества | Недостатки |
|---|---|---|
| Гибридный тригенеративный цикл | Использование различных циклов (например, органического цикла Ренкина); при высокой температуре выхлопных газов достигается сверхвысокая эффективность преобразования | Высокие капитальные затраты и сложность системы; доступны для больших мощностей |
| Гибридный ТОТЭ-ГТ с рециркуляцией воздуха или рециркуляцией выхлопных газов | Рекуперативный теплообменник | |
| | Предварительный нагрев воздуха, поступающего в катодный отсек топливного элемента, с помощью выхлопных газов из камеры сгорания | Уменьшение температуры на входе в турбину, так как выходной поток камеры сгорания охлаждается в рекуперативном теплообменнике перед входом в ГТ |
| | Рециркуляция выхлопных газов | |
| | Рециркулирует часть выходного потока камеры сгорания на вход катода, повышая температуру на входе катода | При повышении температуры на входе в турбину КПД снижается больше, чем в цикле с рекуперативным теплообменником |
| Давление в системе | Атмосферное | |
| | Безопасность и надежность работы | Высокая стоимость |
| | Повышенное | |
| | Высокая электрическая эффективность | Сложность управления |

Приложение 4. Результаты математического моделирования процессов в гибридной энергосистеме с твердооксидным топливным элементом

Руководство по настройке модели планарного ТОТЭ в Ansys Fluent

1. Запуск Ansys Fluent.

- Открываем Fluent и выбираем запуск на многоядерных процессорах с количеством ядер/потоков, а также указываем вычисление с двойной точностью (Double Precision) (рисунок 1).

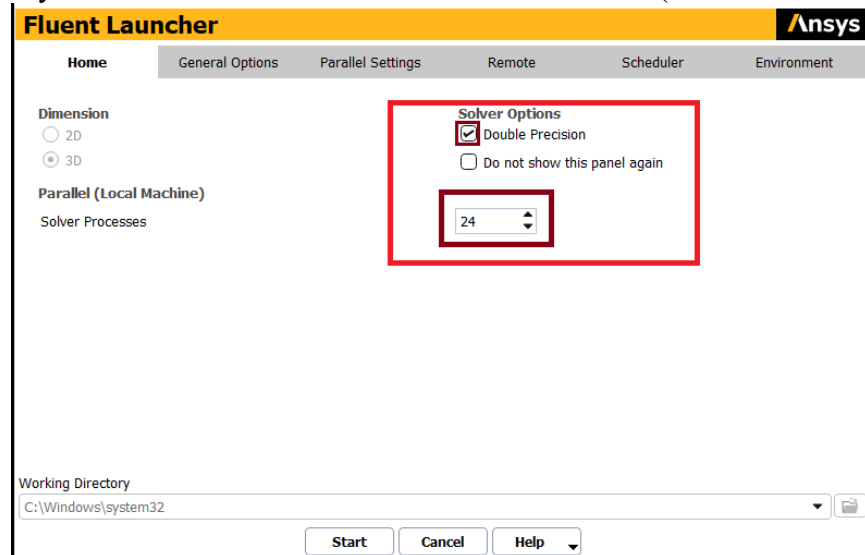


Рисунок 1 – Запуск Ansys Fluent.

- Открываем файл сетки для модели ТОТЭ из сохраненного местоположения на ПК. (FILE – READ - MESH)
- В открывшемся окне указаны его параметры. Главная панель слева, где выбираем свойства 3D модели, материалы, условия, границы модели, а также открыть меню с инициализацией и количество итераций (рисунок 2).

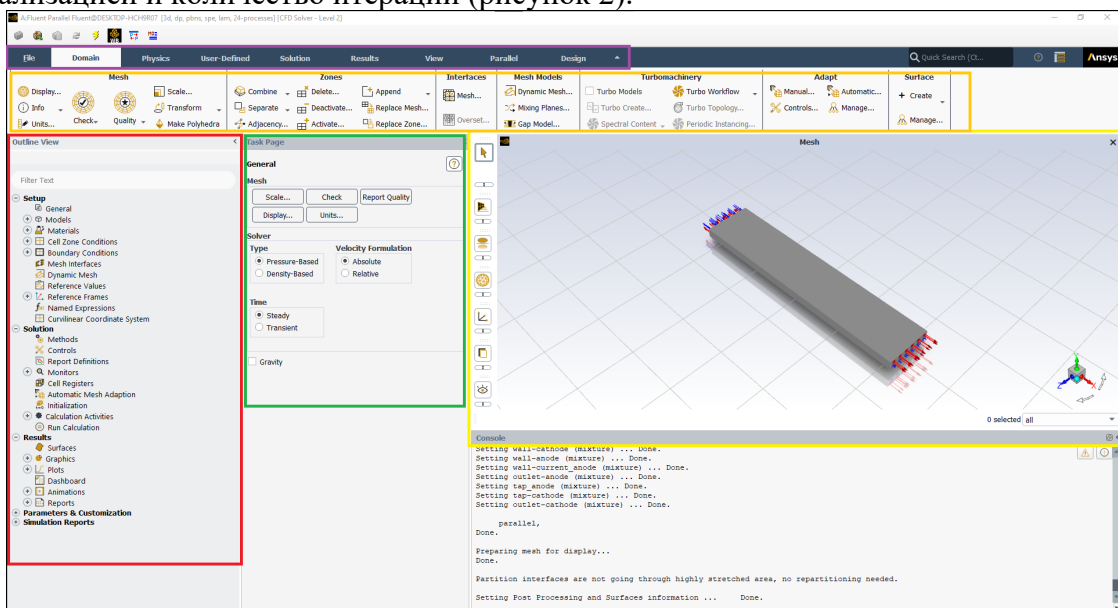


Рисунок 2 – Меню настроек в Ansys Fluent.

- Для включения режима расчета «SOFC», где задаются такие важные параметры, как коэффициент релаксации, общее напряжение системы, толщина электролита, удельное

сопротивление и др. открывается командой (define models – addon-modules) через встроенную консоль (рисунок 3).

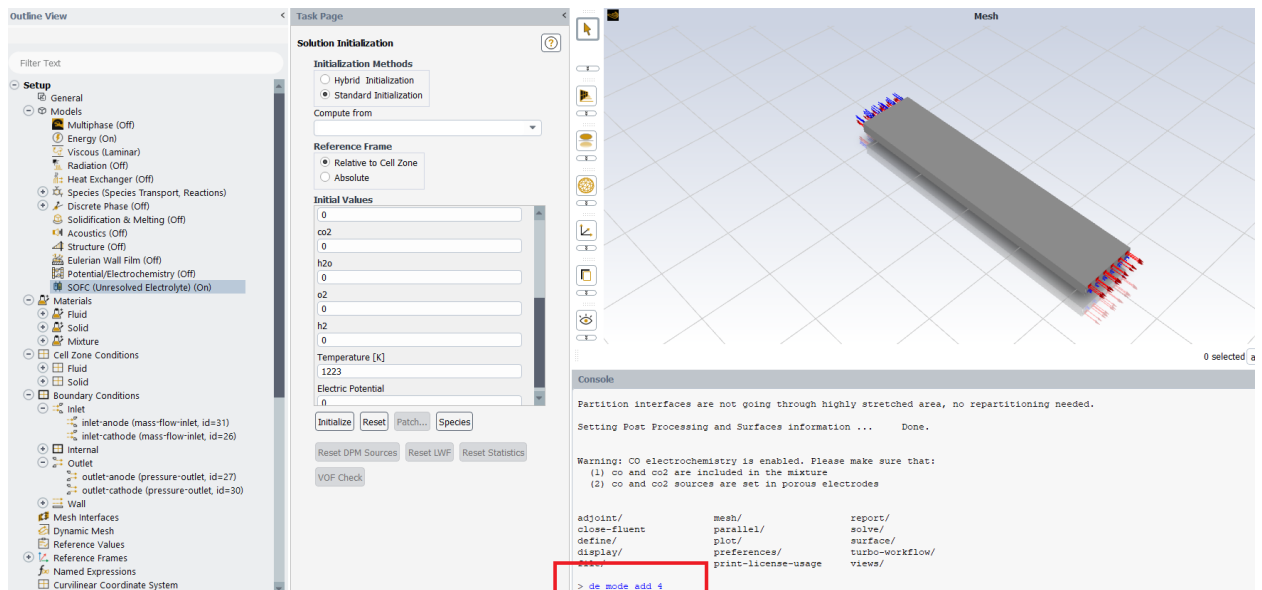


Рисунок 3 – Ввод команды в консоли Ansys Fluent.

2. Настройка модуля SOFC в Ansys Fluent

- Для распознавания зон планарного ТОТЭ необходимо назвать каждую поверхность соответствующим названием.
 - Необходимо перенести зону электролита в «Wall» для возможности задания поверхностей электролита со стороны катода и анода.
 - Проверить сетку (исправить сетку, если обнаружены какие-либо несоответствия в качестве сетки).
 - Настройки решателя настраиваются под различные условия давления и устойчивого состояния.
 - Включить инструмент анализа теплопередачи (Setup – Models – Energy).
 - Включить моделирование ламинарного потока, убедившись, что вязкий нагрев отключен (Setup – Models – Viscous).
 - Необходимо определить транспортные и реакционные модели (Setup – Models – Species).

Включить модель переноса видов для объемных реакций, а также включить диффузионный источник энергии, полная многокомпонентная диффузия и тепловая диффузионная модели.

3. Настройка электрохимической модели с помощью Fluent UDF (значения, указанные на рисунках, являются примером для планарной модели) (рисунок 4):

- Открываем настройки SOFC (Setup – Model – SOFC).
- Указываем коэффициент недорелаксации для решателя в данном случае.
- Указываем задаваемое напряжение, удельное сопротивление электролита.
- Указываем толщину электролита.
- Включить подмодель проводимости электролита, объемный источник энергии, источник поверхности энергии, источники видов и отключения электрохимии CO – для случая, когда топливом является водород (Отключить – отключение электрохимии CO, для случая использования в качестве топлива углеродсодержащее топливо).

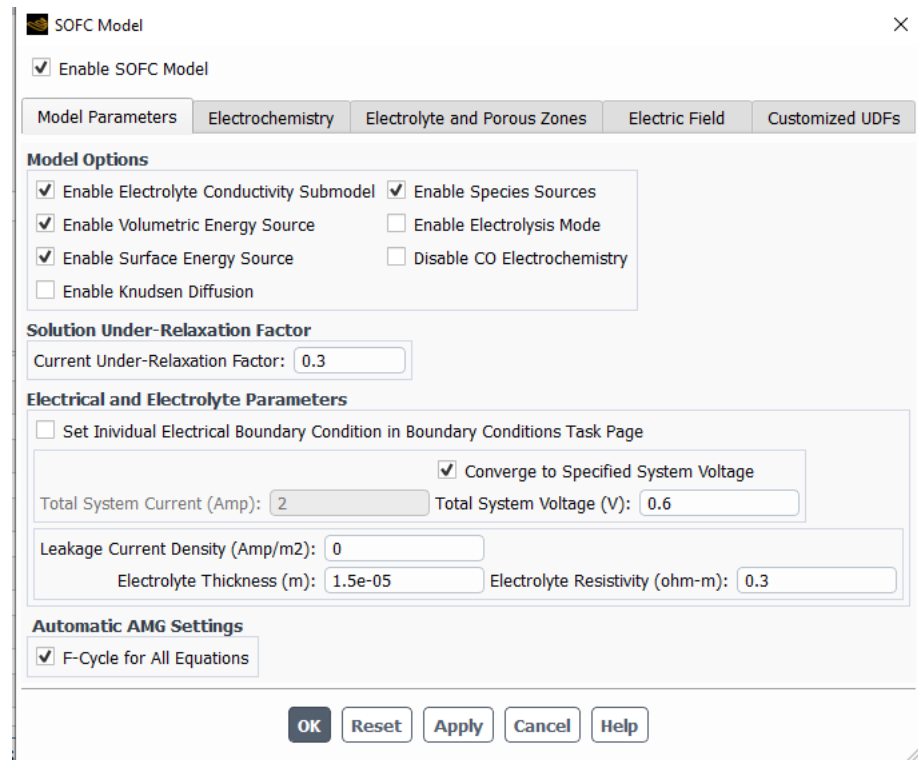


Рисунок 4 – Настройка модели ТОТЭ в Ansys Fluent.

- На вкладке электрохимия (Electrochemistry) задаем плотность тока обмена, концентрационные показатели и коэффициенты Батлера-Фольмера (рисунок 5).

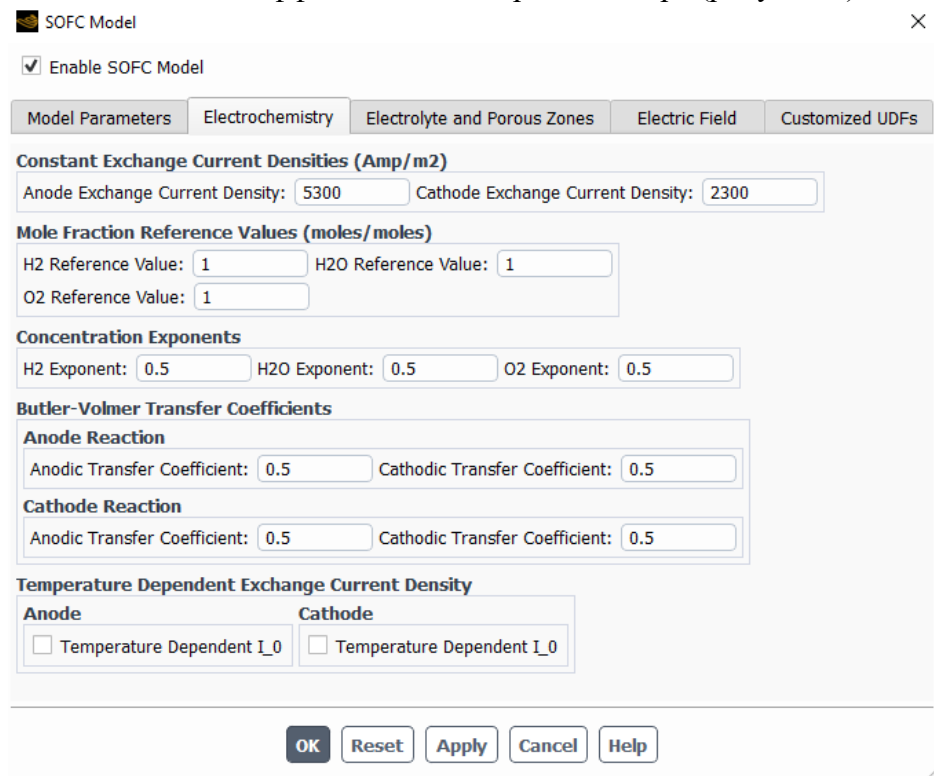


Рисунок 5 – Настройка электрохимических параметров ТОТЭ в Ansys Fluent

- Далее определяем зоны, имеющие анодную и катодную границы раздела, а также значения извилистости определенных зон (рисунок 6).

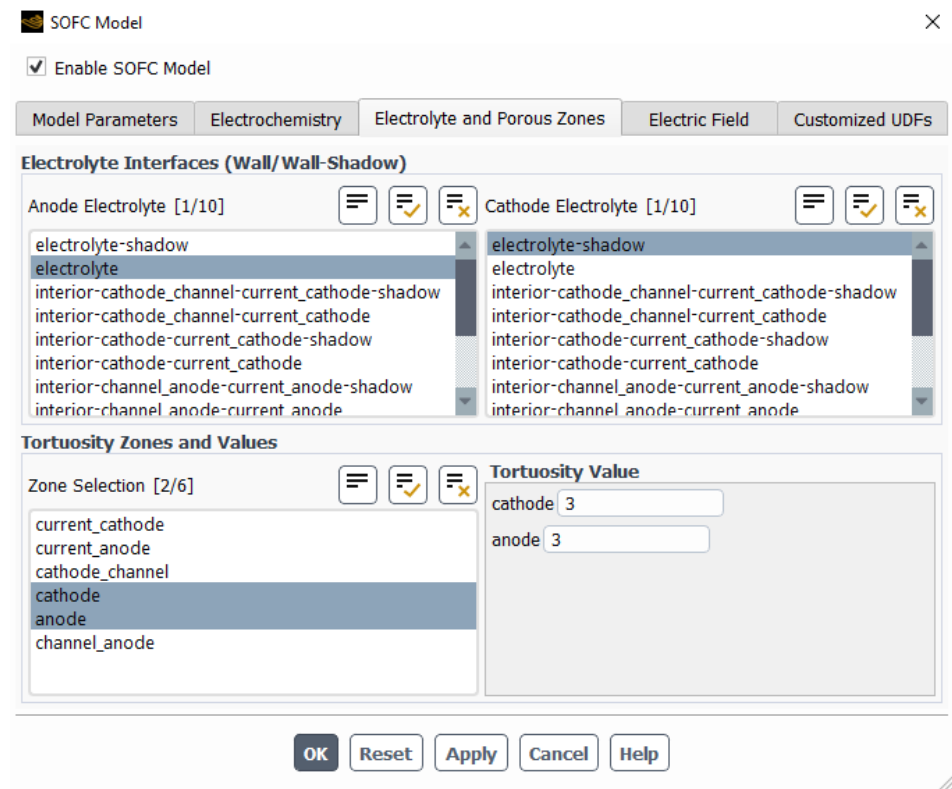


Рисунок 6 – Настройка зон ТОТЭ в Ansys Fluent.

- Во вкладке электрическое поле (Electric Field) (рисунок 7):
- Определяется до 5 проводящих зон с их проводимостью;
- Определяются до 3 контактных поверхностей со значением поверхностного сопротивления;
- Указывается напряжение и ток поверхности.

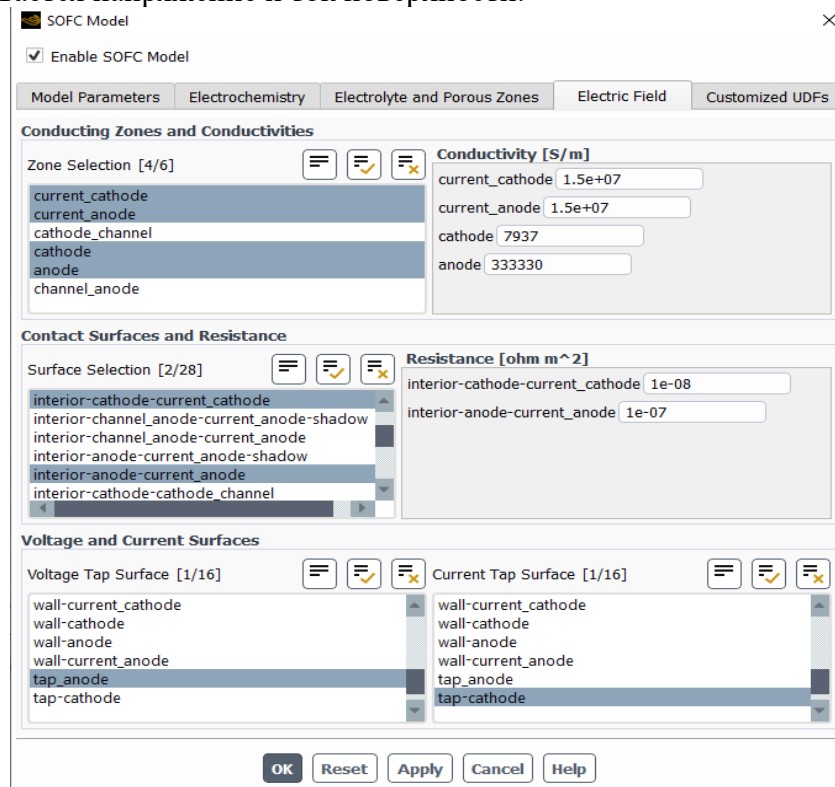


Рисунок 7 – Окно настроек электрических характеристик материалов ТОТЭ в Ansys Fluent.

4. Настройка свойств материалов.

В «Materials» вводятся характеристики материалов планарной модели (рисунок 8). Определяется твёрдая, жидкая, газообразная фазы. Если нажать кнопку «Create/Edit», то откроется окно, где можно редактировать существующие материалы или добавить новые, задать для режима «Soft-mixture» порядок материалов, реакции, а также другие различные параметры, которые можно видеть на скриншоте. После настройки параметров «Soft-mixture» необходимо обязательно выбрать «Change».

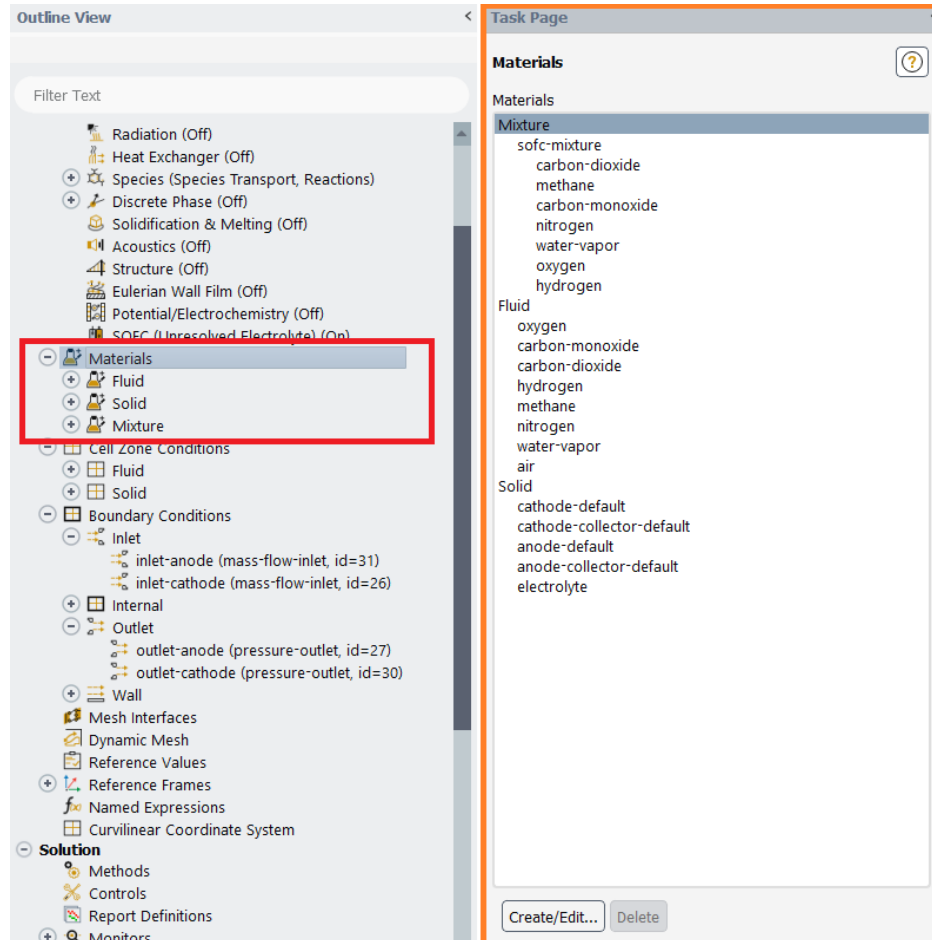


Рисунок 8 – Меню выбора используемых материалов.

- Редактирование шаблона смеси, указав вид смеси в соответствии со случаем от вида использованного топлива (водород или частично предварительного риформированного топлива) (рисунок 9).

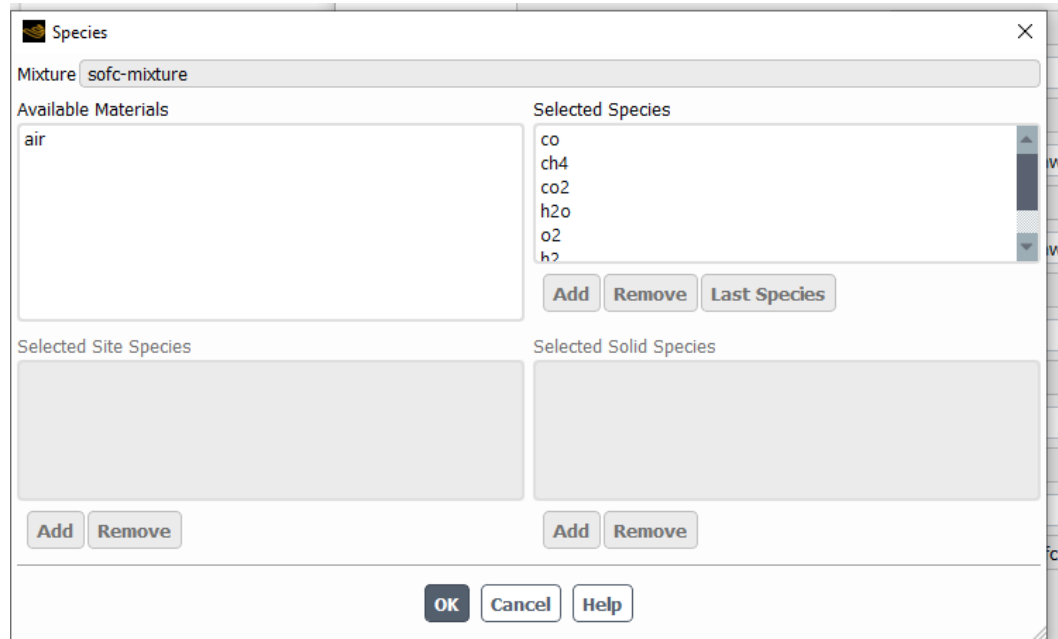


Рисунок 9 – Меню с выбором химических элементов.

Расположить виды в порядке возрастания их указанных составов. Каждая реакция требует указания значений параметров, необходимых для протекания реакции, такие как энергия активации и предэкспоненциальный фактор (рисунок 10).

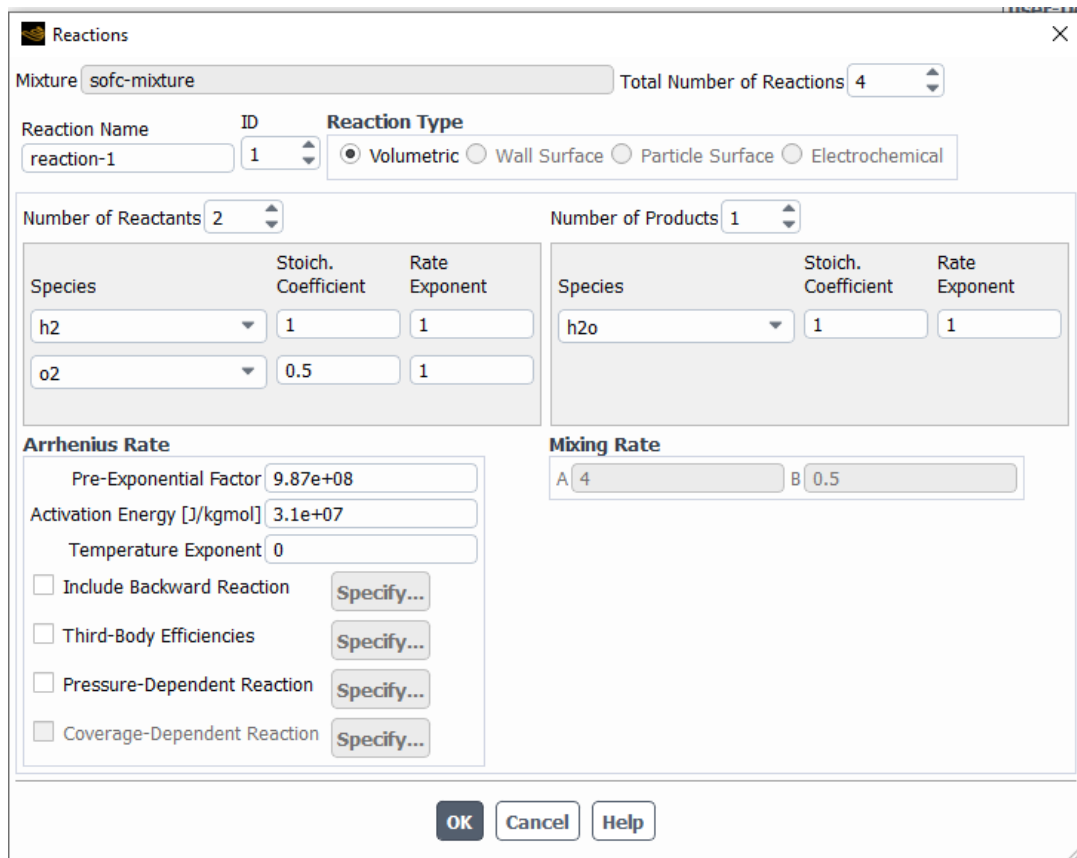


Рисунок 10 – Настройка параметров протекающих реакций.

5. Настройка свойств материалов и граничных условий (рисунок 11).

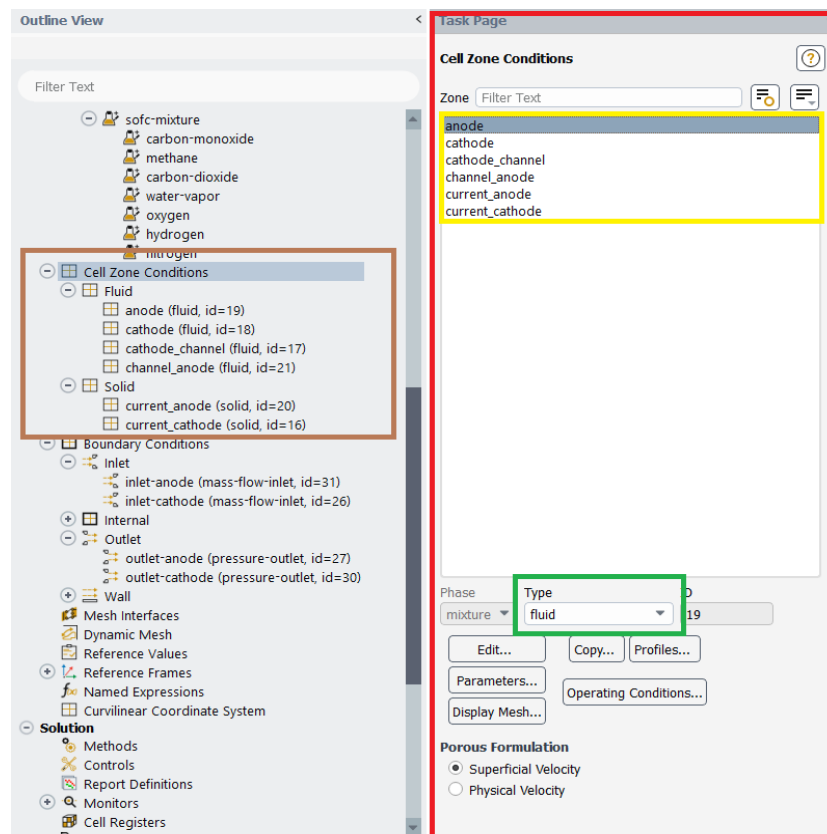


Рисунок 11 – Окно с настройками свойств материалов и граничных условий ячеек.

- В «Boundary Conditions» задаются важнейшие условия модели: расходы, температуры, вручную ставится тип стенок и др. (рисунок 12).

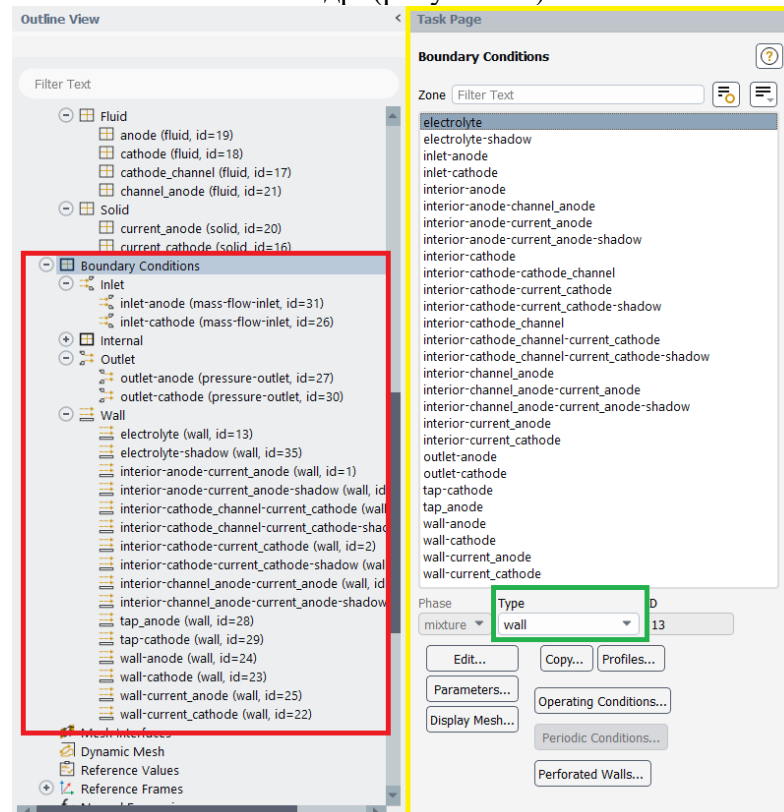


Рисунок 12 – Условия работы топливного элемента.

• Рассмотрим «Inlet». Для начала переводим в «mass-flow-inlet» путём нажатия ПКМ на «Inlet», затем «Type->mass-flow-inlet» (рисунок 13).

В «Inlet» можно задавать параметры для катода и анода: расходы, температуры, массовые или молярные доли вещества (рисунки 14-18).

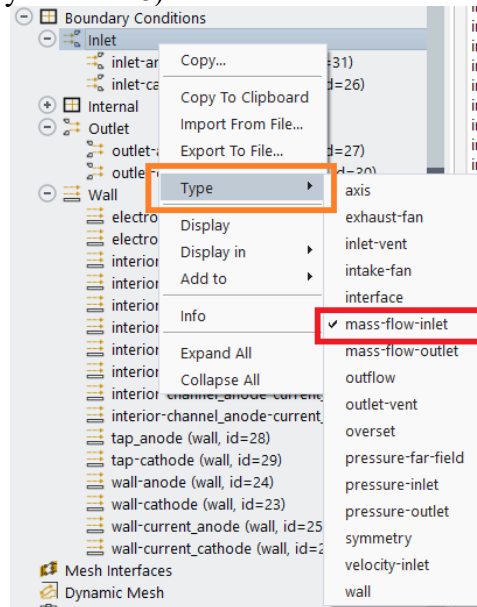


Рисунок 13 – Выбор типа «Inlet».

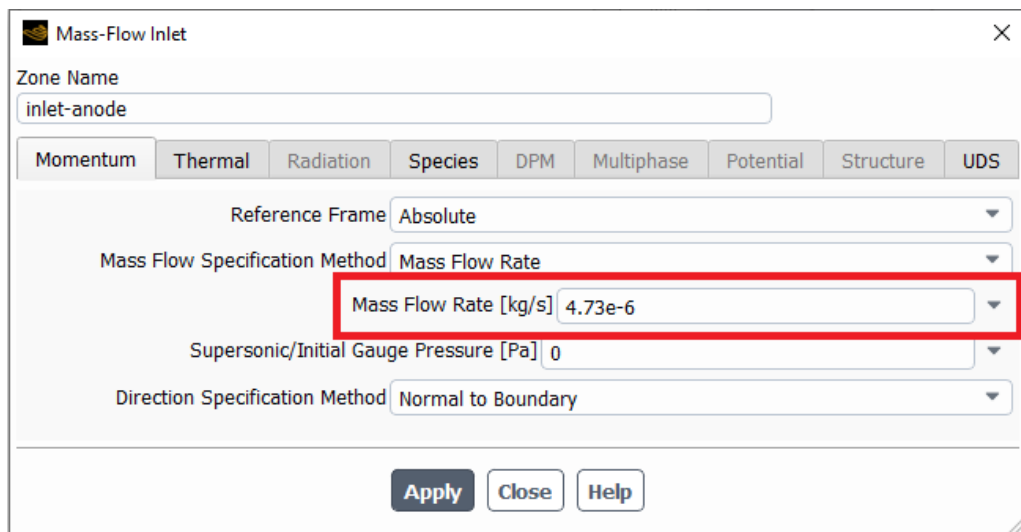


Рисунок 14 – Массовый расход на аноде.

Mass-Flow Inlet

Zone Name
inlet-anode

Momentum Thermal Radiation Species DPM Multiphase Potential Structure UDS

Total Temperature [K] 1223

Apply Close Help

Рисунок 15 – Температура на аноде.

Mass-Flow Inlet

Zone Name
inlet-anode

Momentum Thermal Radiation Species DPM Multiphase Potential Structure UDS

Specify Species in Mole Fractions

Species Mole Fractions

| | |
|-----|-------|
| co | 0.163 |
| ch4 | 0.002 |
| co2 | 0.035 |
| h2o | 0.206 |
| o2 | 0 |
| h2 | 0.594 |

Apply Close Help

Рисунок 16 – Молярные расходы на аноде.

Mass-Flow Inlet

Zone Name
inlet-cathode

Momentum Thermal Radiation Species DPM Multiphase Potential Structure UDS

Reference Frame Absolute

Mass Flow Specification Method Mass Flow Rate

Mass Flow Rate [kg/s] 8.6e-5

Supersonic/Initial Gauge Pressure [Pa] 0

Direction Specification Method Normal to Boundary

Apply Close Help

Рисунок 17 – Массовый расход на катоде.

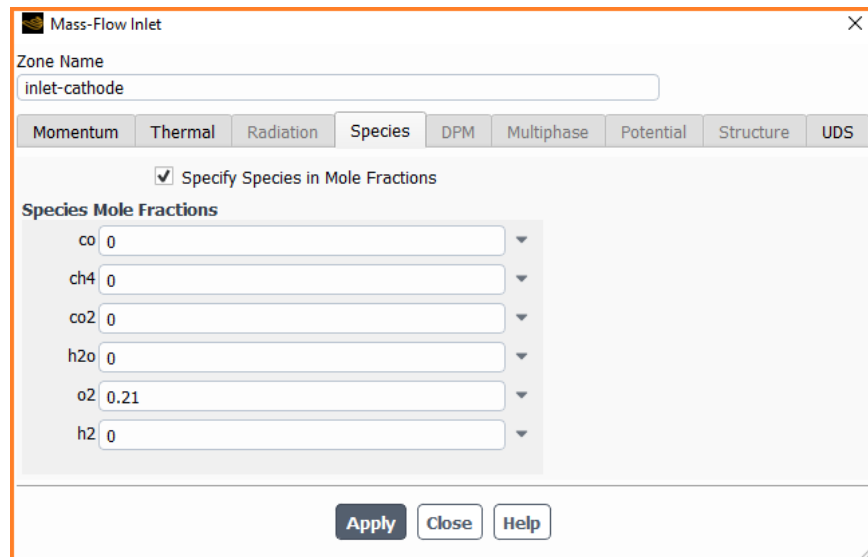


Рисунок 18 – Молярный расход на катоде.

- Производится настройка в разделе «Wall» и для примера возьмём «Electrolyte». Важно для каждой «Стены» поставить свой материал, т.к. настройка оказывает влияние на расчёт (рисунок 19).

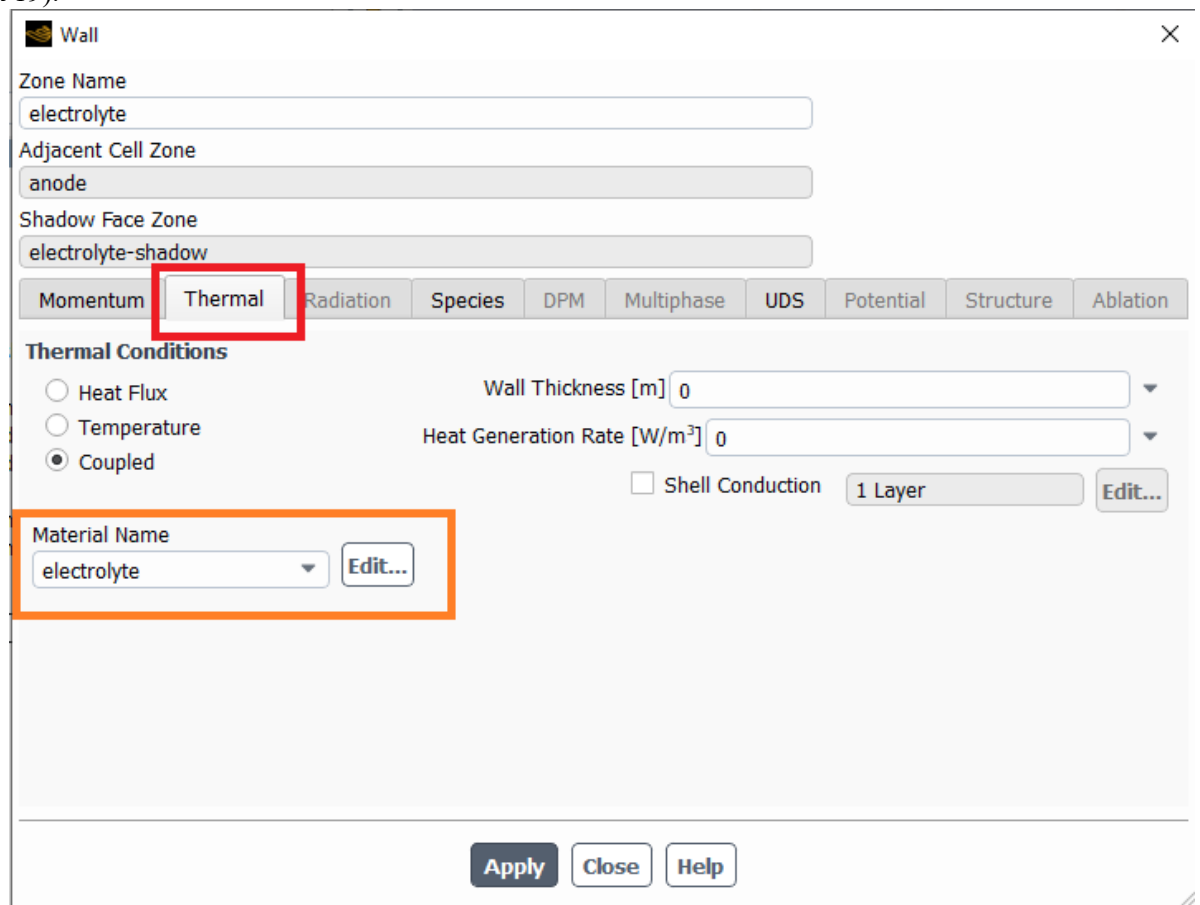


Рисунок 19 – Выбор типа «Wall» электролита.

6. Инициализация и моделирование модели (рисунок 20).
- Инициализация поля потока для всех зон

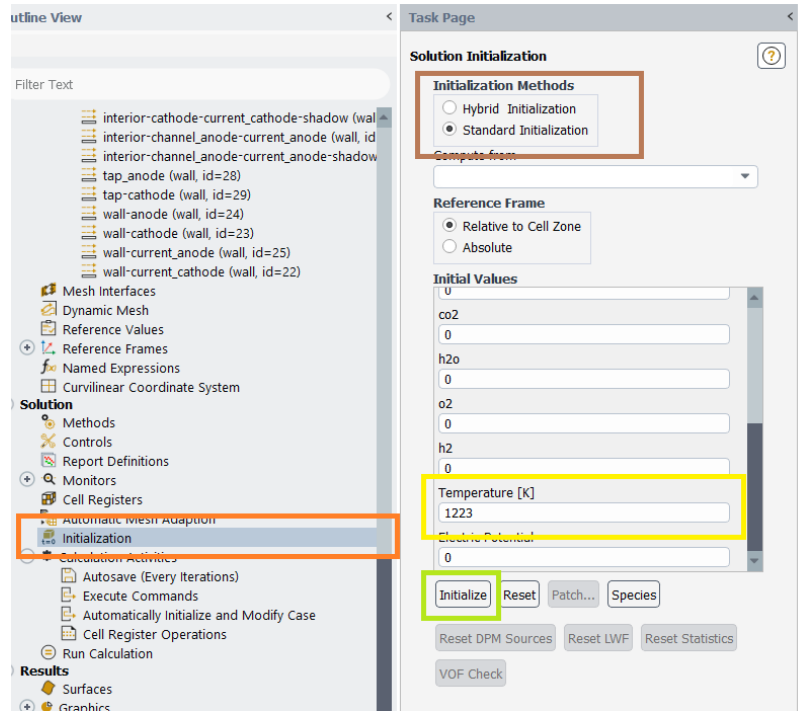


Рисунок 20 – Окно с настройками инициализации.

- Запускается расчет модели после ввода количество итераций, пока невязки не сойдутся (рисунок 21).

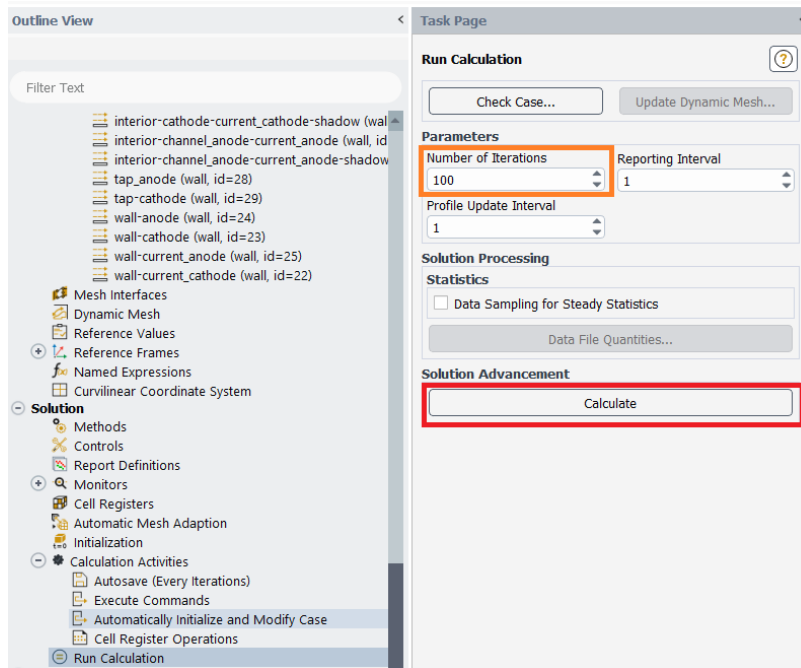


Рисунок 21 – Окно с запуском расчета модели.

Расчет гибридной энергетической системы с высокотемпературным топливным элементом.

Таблица 1 – Рассчитанные данные каждого потока для всей схемы гибридной энергетической системе, работающей при смешивании уходящих газов с ТОТЭ

| Наименование потока | Расход, кг/с | Температура, °С | Тепловая мощность, кВт |
|---------------------|--------------|-----------------|------------------------|
| 8 | 0,000462 | 725 | 4,5464E-01 |
| 4 | 0,00068 | 725 | 5,6143E-01 |
| 5 | 2,031015E-05 | 135 | 6,8354E-02 |
| 1 | 8,754375E-06 | 25 | 4,8149E-04 |
| 6 | 7,0035E-05 | 69,45160267 | 6,8835E-02 |
| 9 | 0,00055995 | 795 | 0,0000E+00 |
| 7 | 7,0035E-05 | 164,8588298 | 8,9020E-02 |
| 12 | 0,000462 | 700 | 7,5725E-01 |
| 10 | 0,000572 | 842 | 7,9164E-01 |
| 9ТП | 0,000167985 | 725 | 2,6117E-01 |
| Воздух на СП | 4,09705E-05 | 25 | 4,2586E-08 |
| 11 | 0,000167985 | 637,5807509 | 2,4098E-01 |
| 9Э | 0,000391965 | 795 | 6,6823E-01 |
| 20СМ | 0,000739985 | 795,5945086 | 1,0326E+00 |
| 13 | 0,000739985 | 395,7133768 | 5,5929E-01 |
| 3 | 0,00068 | 25 | 1,7085E-02 |
| 14 | 0,000739985 | 378,8239075 | 5,4663E-01 |
| 2П | 2,03102E-05 | 110 | 5,5696E-02 |
| 24 | 0,021 | 815,5034014 | 1,1988E+02 |
| 21 | 0,002333333 | 25 | 1,2833E-01 |
| 26 | 0,373719599 | 415,7132888 | 1,6266E+02 |
| 28 | 0,309889033 | 275 | 8,4000E+01 |
| 29 | 0,309889033 | 102,7111929 | 3,3580E+01 |
| 31 | 0,018386392 | 110 | 5,0420E+01 |
| БУВ | 0,018386392 | 25 | - |
| 32 | 0,018366082 | 110 | 5,0365E+01 |

Продолжение таблицы 2

| Величина | Значение | Размерность |
|--|----------|--------------|
| Уточненное значение температуры воздуха за компрессором | 583,797 | К |
| Уточненное значение средней температуры процесса сжатия в компрессоре | 435,898 | К |
| Процент изменения средней температуры | 0,960 | |
| Определение коэффициента избытка воздуха | 3,249 | |
| Степень расширения продуктов сгорания в турбине ГТУ | 6,75 | |
| Удельная работа расширения турбины компрессора будет | 329,978 | кДж/кг |
| Температура продуктов сгорания за турбиной компрессора, Уточненное | 801,566 | К |
| Средняя температура процесса расширения продуктов сгорания в турбине компрессора | 945,034 | К |
| Теплоемкость Срт2 | 1,092 | кДж/(кг•К) |
| к(τ2) | 1,344 | |
| Уточненная температура продуктов сгорания за турбиной компрессора | 786,326 | К |
| Уточненная средняя температура в турбине компрессора | 937,415 | К |
| Степень расширения продуктов сгорания в турбине компрессора | 4,489 | |
| Степень расширения продуктов сгорания в силовой турбине, уточненный | 1,504 | |
| Уточнение теплофизических свойств продуктов сгорания | | |
| Теплоемкость | 1,086 | кДж/(кг•К) |
| Адиабата продуктов сгорания | 1,349 | |
| Удельная работа расширения силовой турбины | 75,277 | кДж/кг |
| Температура продуктов сгорания за силовой турбиной | 717,01 | К |
| Средняя температура процесса расширения продуктов сгорания в силовой турбине | 751,668 | К |
| Уточнение теплофизических свойств продуктов сгорания | | |
| Теплоемкость | 1,071 | кДж/(кг•К) |
| Адиабата продуктов сгорания | 1,364 | |
| Удельная работа расширения силовой турбины (Уточненное значение) | 76,452 | кДж/кг |
| Температура продуктов сгорания за силовой турбиной, Уточненное | 714,942 | К |
| Средняя температура процесса расширения продуктов сгорания в силовой турбине (Уточненное значение) | 750,634 | К |
| Дальнейшее уточнение теплофизических параметров при расширении продуктов сгорания не требуется | | |
| Удельная полезная работа ГТУ | 74,923 | кДж/кг |
| Определение нагрева воздуха в регенераторе | 104,917 | К |
| Температура воздуха на выходе из регенератора | 688,713 | К |
| Уточнение теплофизических свойств воздуха при температуре | 1,0334 | кДж/(кг•К) |
| Количество теплоты воздуха, поступающего в камеру сгорания | 665,455 | кДж/кг |
| Теплофизические свойства продуктов сгорания в процессе подвода теплоты к кс | | |
| Средняя температура | 615,608 | Град цельсия |
| Теплоемкость | 1,083 | кДж/(кг•К) |
| Количество теплоты, подведенное к рабочему телу в камере сгорания | 470,981 | кДж/кг |
| Эффективный КПД ГТУ | 0,159 | |
| Расход воздуха в цикле (для номинальной мощности) | 0,3078 | кг/с |

Таблица 3 – Характеристика параметров модуля ТОТЭ

| Наименование | Характеристика | | |
|-------------------------------------|------------------|-----------------------|-------------|
| Коэффициент релаксации | 0,3 | | |
| Общее напряжение системы | 0,1-1,1 В | | |
| Толщина электролита | 1,5e-05 м | | |
| Удельное сопротивление электролита | 0,3 Ом*м | | |
| Постоянные плотности обменного тока | Анод | 5300 А/м ² | |
| | Катод | 2300 А/м ² | |
| Эталонные значения молярной доли | H ₂ | 0,5 | |
| | H ₂ O | 0,5 | |
| | O ₂ | 0,5 | |
| Массовый расход на 1 ячейку | Анод | 1,45e-06 кг/с | |
| | Катод | 2,83-05 кг/с | |
| Температура | Анод | 998 К | |
| | Катод | 998 К | |
| Вещества: водородное топливо | Анод | H ₂ | 0,97 масс.% |
| | | H ₂ O | 0,02 масс.% |
| | Катод | O ₂ | 0,21 масс.% |
| Вещества: метан | Анод | CH ₄ | 0,4 масс.% |
| | | H ₂ O | 0,6 масс.% |
| | Катод | O ₂ | 0,21 масс.% |
| Вещества: синтез-газ | Анод | CH ₄ | 0,002 моль% |
| | | H ₂ | 0,594 моль% |
| | | H ₂ O | 0,206 моль% |
| | | CO | 0,163 моль% |
| | | CO ₂ | 0,035 моль% |
| | Катод | O ₂ | 0,21 масс.% |

Таблица 4 – Характеристика материалов и геометрии модели ТОТЭ

| Наименование | Материал | Характеристика | Значение | |
|--------------|----------|---|------------------------|--------|
| Анод | YSZ+NiO | Плотность | 5900 кг/м ³ | |
| | | Удельная теплоемкость | 410 Дж/(кг*К) | |
| | | Теплопроводность | 6,23 Вт/(м*К) | |
| | | Извилистость | 3 | |
| | | Пористость | 0,3 | |
| | | Проницаемость | 1e-12 | |
| | | Проводимость | 333330 См/м | |
| | | Длина | 100 мм | |
| | | Ширина | 34 мм | |
| | | Толщина | 0,04 мм | |
| Катод | LSCF+GDC | Плотность | 6180 кг/м ³ | |
| | | Удельная теплоемкость | 600 Дж/(кг*К) | |
| | | Теплопроводность | 9,6 Вт/(м*К) | |
| | | Извилистость | 3 | |
| | | Пористость | 0,3 | |
| | | Проницаемость | 1e-12 | |
| | | Проводимость | 7937 См/м | |
| | | Длина | 100 мм | |
| | | Ширина | 34 мм | |
| | | Толщина | 0,56 мм | |
| Электролит | 8YSZ | Плотность | 5900 кг/м ³ | |
| | | Удельная теплоемкость | 410 Дж/(кг*К) | |
| | | Теплопроводность | 6,23 Вт/(м*К) | |
| | | Длина | 100 мм | |
| | | Ширина | 34 мм | |
| | | Толщина | 0,02 мм | |
| Токоусъемник | Сталь | Плотность | 7700 кг/м ³ | |
| | | Удельная теплоемкость | 650 Дж/(кг*К) | |
| | | Теплопроводность | 25 Вт/(м*К) | |
| | | Проводимость | 1,5e+07 См/м | |
| | | Длина | 100 мм | |
| | | Ширина | 1 мм | |
| | | Высота | 1,6 мм | |
| | | Поверхность токоусъемника | Длина | 100 мм |
| | | | Ширина | 34 мм |
| | | | Высота | 1,6 мм |
| | | Размер ребра между каналами | Длина | 100 мм |
| | | | Ширина | 1 мм |
| | | | Высота | 1,6 мм |
| | | Размеры одного топливного/воздушного канала | Длина | 100 мм |
| Ширина | 1,4 мм | | | |
| Высота | 1,4 мм | | | |

Распределение реагентов и плотности тока вдоль ячейки в топливном элементе при работе на синтез-газе

Массоперенос в каналах топливного элемента представлен на рисунках 24 -30.

Распределение плотности тока вдоль ячейки представлено на рис. 30.

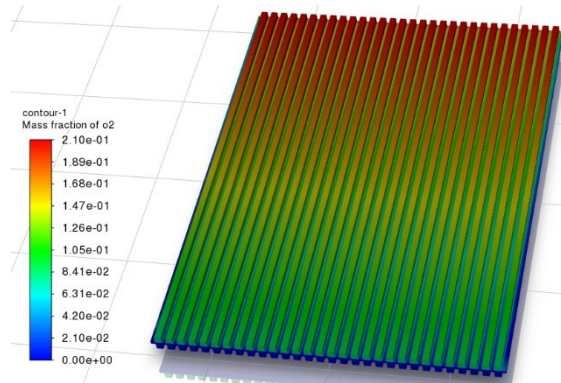


Рисунок 24 – Распределение кислорода по каналам катодной части

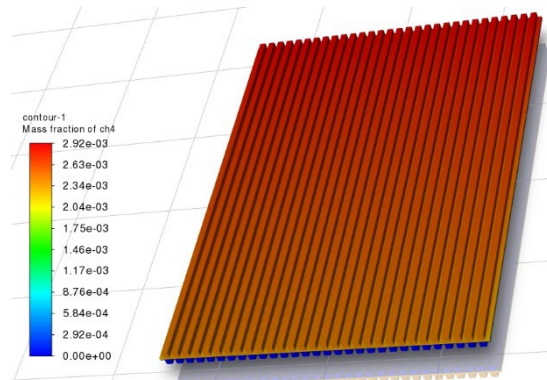


Рисунок 25 – Распределение CH_4 по каналам и электроду анода

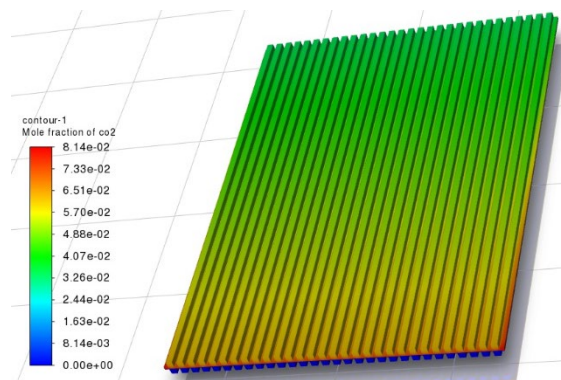


Рисунок 26 – Образование CO_2 в каналах анодной части

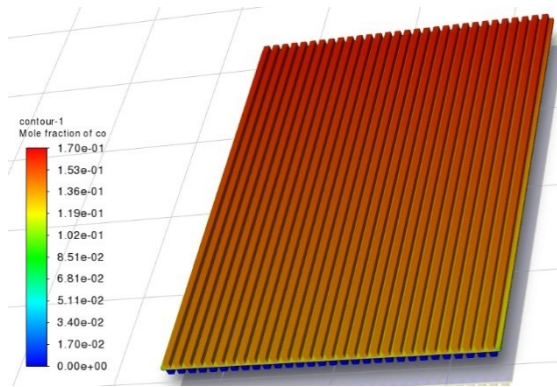


Рисунок 27 – Распределение CO по каналам и электроду анода

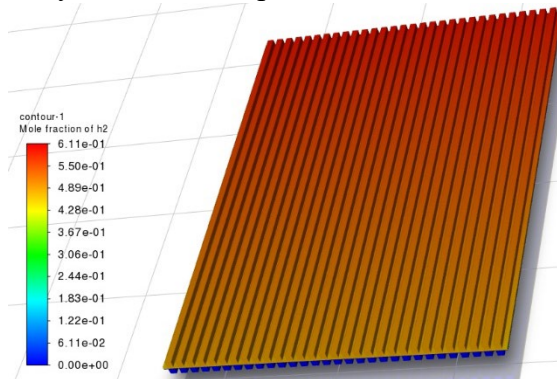
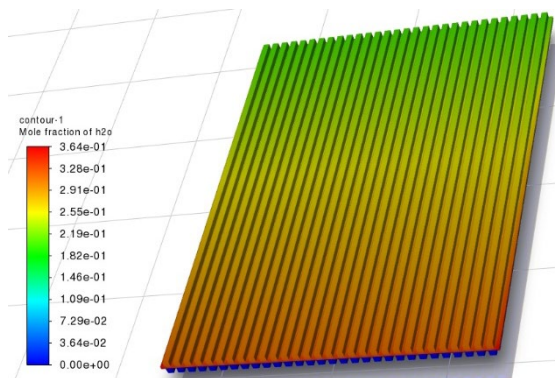
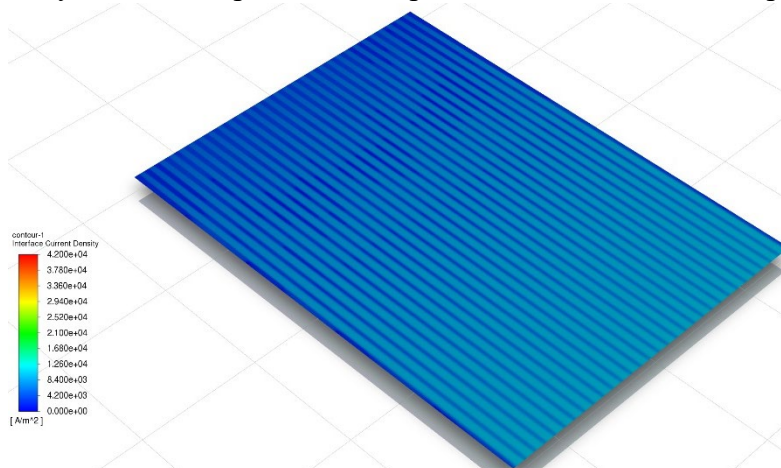
Рисунок 28 – Распределение H₂ по каналам и электроду анодаРисунок 29 – Образование паров H₂O в каналах и электроду анода

Рисунок 30 – Распределение плотности тока вдоль ячейки

Приложение 5. Акт об использовании результатов диссертационной работы на ООО «Нижнекамская ТЭЦ»

«Нижнекамская ТЭЦ» ЖЧЖ



ООО «Нижнекамская ТЭЦ»

п/о 11, а/я 1207, Түбән Кама шәһәре,
Татарстан Республикасы, 423570

п/о 11, а/я 1207, г. Нижнекамск,
Республика Татарстан, 423570

Акт об использовании результатов диссертационной работы Печенкина А.В. по теме «Разработка декарбонизованного процесса производства энергии из водородсодержащих газовых отходов глубокой переработки нефти в гибридной энергосистеме с высокотемпературным топливным элементом»

ООО «Нижнекамская ТЭЦ» подтверждает использование результатов диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук по теме «Разработка декарбонизованного процесса производства энергии из водородсодержащих газовых отходов глубокой переработки нефти в гибридной энергосистеме с высокотемпературным топливным элементом», выполненной в ФГБОУ ВО «Казанском государственном энергетическом университете» в «Лаборатории процессов в гибридной энергетической установке топливный элемент-газовая турбина», с целью разработки технологии и технических предложений по устройству гибридной энергоустановки топливный элемент-газовая турбина для утилизации газообразных водородсодержащих отходов нефтеперерабатывающих предприятий с получением электроэнергии с высокими экологическими и экономическими показателями.

Важность данной работы обусловлена предложением способов очистки отходов нефтеперерабатывающих предприятий от соединений серы и меркаптанов для использования в качестве топлива в энергетических установках; разработкой технологии утилизации газообразных водородсодержащих отходов нефтеперерабатывающих и химических предприятий для выработки электроэнергии; созданием цифровой модели электрохимических и тепломассообменных процессов в твердооксидном топливном элементе на базе коммерческих программных пакетов и математической модели гибридной энергоустановки топливный элемент-газовая турбина для предиктивного моделирования рабочих параметров (общая производственная мощность, рабочее давление и температура, степень сжатия, водно-топливное соотношение в риформинге, тепловой и электрический КПД, изменение термодинамического состояния каждого компонента в системе) в зависимости от процентно-компонентного состава подаваемой газовой топливной смеси для ее эффективной утилизации в гибридной энергетической установке; созданием опытно-промышленного образца гибридной энергоустановки для получения электроэнергии из водородсодержащих газообразных отходов в водородно-электрохимическом цикле; предложением технических решений по декарбонизации производства тепловой и электроэнергии на тепловой электрической станции.

**Первый заместитель директора
по производству - главный инженер,
кандидат технических наук**

А.И. Муртазин