

На правах рукописи



**Печенкин Александр Вадимович**

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

2.4.5. – Энергетические системы и комплексы

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Казань – 2023**

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» на кафедре «Химия и водородная энергетика»

**Научный руководитель:** доктор технических наук  
**Филимонова Антонина Андреевна**

**Официальные оппоненты:**  
**Рябов Георгий Александрович**, доктор технических наук, старший научный сотрудник, ОАО «Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени теплотехнический научно-исследовательский институт», лаборатория «Специальных котлов отделения парогенераторов и топочных устройств», заведующий лабораторией  
**Шалухо Андрей Владимирович**, кандидат технических наук, ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», кафедра «Электроэнергетика, электроснабжение и силовая электроника», доцент

**Ведущая организация:** **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва**

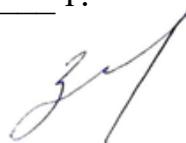
Защита состоится 28 ноября 2023 года в 11 ч 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.2.310.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», по адресу: 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51, ауд. Д-224, тел. 8(843) 519-42-55.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, с указанием контактных данных и заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу: 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51, КГЭУ, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.310.02

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного энергетического университета и на официальном сайте КГЭУ <https://kgeu.ru/Diss/Dissertant/273?idDiss=143>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Ш.Г. Зиганшин

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **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 ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ ) 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  $\text{CO}_2$ . 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 др. 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 «Нижекамскнефтехим», 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 электроэнергии 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 тепломассообмена, гидрогазодинамики, 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 тепломассообменные 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 тепломассообмена для более эффективной генерации электроэнергии.

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 CO<sub>2</sub> (декарбонизатор газовых выбросов), блок хранения топлива.

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

4. 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 энергоэффективного использования водородсодержащих газовых отходов нефтепереработки АО «Танеко» для выработки электроэнергии на ООО «Нижнекамская 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 13 публикациях, из них 4 публикации в журналах из перечня ВАК РФ, 5 публикаций международной системы цитирования Scopus и Web of Science и 4 публикации на международных и всероссийских конференциях с очным участием по теме диссертационной работы.

Перечень конференций с очным участием автора:

1. Международный форум Kazan Digital Week 2022 / Цифровая индустрия 4.0, г. Казань, 21 сентября 2022 г. / Вычислительная гидродинамика для моделирования движения потоков жидкости в ячейке электролизатора
2. XVIII Международный форум-конкурс молодых учёных «Актуальные проблемы недропользования», г. Санкт-Петербург, 16-20 мая 2022 г. / Использование газообразных отходов завода нефтепереработки и органической химии Республики Татарстан для получения тепловой и электрической энергии
3. XI Международная научно-техническая конференция «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы – 2022», 9-10 декабря 2022 г. / Возможность использования газообразных отходов в гибридных установках
4. XVII всероссийская (IX международная) научно-техническая конференция молодых ученых, г. Иваново, 12 мая 2022 г. / Возможность использования водорода в топливных элементах

#### **Соответствие диссертации приоритетным научно-исследовательским направлениям**

- Стратегия научно-технологического развития Российской Федерации 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».

- Приоритетное направление развития науки, технологий и техники в Российской Федерации в области рационального природопользования.

- Седьмая цель (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.

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

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

- Дорожная карта 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 151 страницу, включает 74 рисунка, 24 таблицы. Структура диссертации включает введение, четыре главы, заключение, список литературы, содержащий 184 источника, и 5 приложений.

## Основное содержание работы

В **первой главе** рассмотрены конструкции и схемы гибридных систем с топливными элементами по получению тепловой и электроэнергии, проанализированы опытно-конструкторские разработки элементного состава и общей схемы функционирования, изучены численные методы моделирования и программные пакеты расчета, а также рассмотрено влияния вида и состава топлива на показатели работы гибридных энергетических систем с топливными элементами.

При анализе российских и зарубежных источников показано, что экспериментальная деятельность не развита. Преимущественно теоретические исследования связаны с трудностями экспериментального воплощения технически сложных и материально затратных гибридных систем. К основным проблемам, связанным с топливными потоками внутри ТОТЭ и их воздействием на производительность и эффективность всей гибридной системы относятся истощение топлива, отложения углерода на поверхности электродов, «отравление» катализаторов серой. Показано, что различные виды топлива могут использоваться для выработки энергии в гибридной энергосистеме, но предпочтение следует отдавать промышленным отходам и биоотходам из-за сопутствующего решения экологических проблем.

На основании проведенных анализа и литературного обзора сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

**Вторая глава** посвящена анализу возможности применения и экспериментальным исследованиям по подготовке к использованию в гибридной энергосистеме углеводородных газовых отходов нефтеперерабатывающих предприятий, а также экспериментальным исследованиям декарбонизации процесса энергопроизводства.

Массовый состав использованного топлива - отходов нефтехимических производств - рассчитан с помощью физико-химических методов анализа (газовая хромато-масс-спектрометрия) (табл. 1) на приборе Agilent 6890N/5973, «Agilent» США. По результатам проведенного анализа показано, что топливный газ представляет собой смесь метана и углеводородов C2-C7 со следовыми количествами других соединений (высшие, непредельные углеводороды). Загрязняющими веществами являются сероводород (среднее содержание  $0,634 \text{ г/м}^3$ ) и меркаптаны (среднее содержание  $0,1167 \text{ г/м}^3$ ). Для использования таких отходов в качестве топлива для энергетических установок по требованиям ГОСТ необходимо удалить из них соединения серы, а также предотвратить коксуемость топлива, т.е. удалить высшие и непредельные углеводороды.

На первом этапе проводили эксперименты по разработке сорбционных материалов для удаления соединений серы. Сероводород анализировали УФ-спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Shimadzu UV-1800, применяя норматив ГОСТ 22985-2017. По результатам анализа литературных данных были разработаны составы адсорбентов на основе соединения методов химической и физической адсорбции и проанализирована их адсорбционная способность (табл. 1).

Композиции адсорбентов смешивали в определенных пропорциях, придавали им гранулированную форму (рис. 1) для удобства использования, высушивали при температуре  $40 \text{ C}^\circ$ .



Рис. 1. Внешний вид готового адсорбента для улавливания соединений серы

Таблица 1. Результаты поглощающей способности исследуемых адсорбентов

Адсорбент	Масса, г	Кол-во H <sub>2</sub> S «проскока», мкг	Кол-во H <sub>2</sub> S поглотив. адс., мкг	Эффективность поглощения, %
Древесный активированный уголь БАУ	6,4	50	168	77
Кокосовый уголь	10,9	34	184	84
Натронная известь	22,2	13	205	94
Бентонит гранулированный	17,2	32	186	85
Бентонит пористый прокаленный	12,3	5	213	98
Силикагель	12,2	5	213	98
Аскарит	20,5	менее 1	217	99
ZnO – 20% Ca(OH) <sub>2</sub> – 40% Бентонит – 40%	21,9	7	211	97
ZnO – 20% MnO – 10% Ca(OH) <sub>2</sub> – 40% Бентонит – 30%	21,2	85	133	61

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. Остаточное содержание соединений серы в топливном газе после адсорбционной очистки данным материалом не превышает в среднем 2 мг/м<sup>3</sup> (1,5 ppm) и соответствует требованиям ГОСТ для газообразного топлива энергетических установок. По проведенным расчетам для десульфуризации топлива расход адсорбента составляет 10,393 кг адсорбента в час.

Также 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. По результатам экспериментальных данных 1 кг адсорбента-индикатора поглощает 229,05 мг сероводорода.

После десульфуризации топливный газ направляется на риформер топливного элемента гибридной энергосистемы для осуществления паровой или паровоздушной конверсии с переводом высших и непредельных углеводородов в синтез-газ (табл. 2). Состав газа на выходе из риформатора топлива рассчитан при заданных условиях с помощью моделирующей программы для нефтяной и газовой промышленности Aspen Plus V.11. На газовую микротурбину подается метан.

Таблица 2. Состав синтез-газа после десульфуризации и парового риформинга

Вещество	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	N <sub>2</sub>
Мольная доля	0,0012	0,28	0,27	0,08	0,06	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	0,3

При использовании топливного газа для питания гибридной энергоустановки весь поступивший углерод превращается в конечном итоге в углекислый газ, который является парниковым газом и оказывает негативное влияние на экологию. Предлагается использование дешевых, доступных и нетоксичных реагентов в составе технологии улавливания выделяющегося углекислого газа. Результатом экспериментального

лабораторного исследования по улавливанию углекислого газа явилась разработанная технологическая схема с использованием принципа замкнутого цикла (рис. 2).

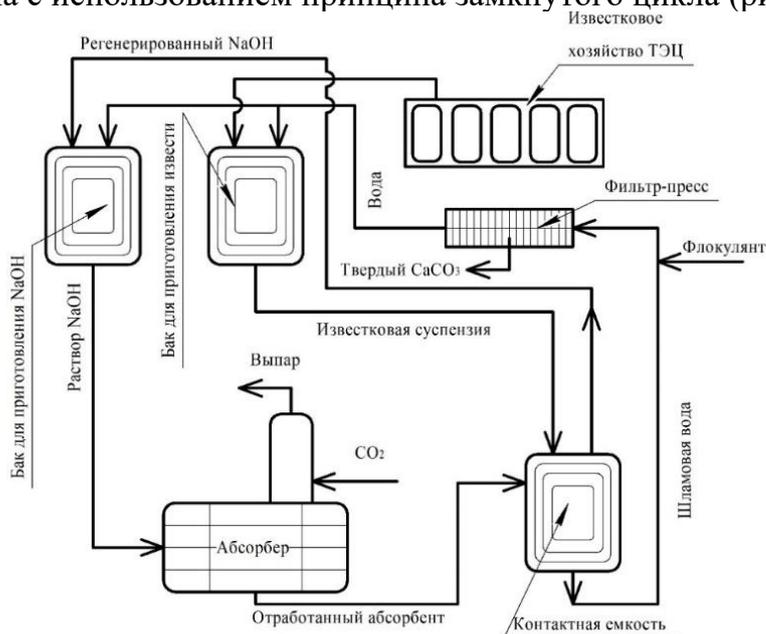


Рис. 2. Технологическая схема блока сорбции углекислого газа

Технология предусматривает использование растворов натриевой щелочи 6% и гашеной извести 6% и позволяет полное удаление  $\text{CO}_2$  по принципу замкнутого цикла из дымовых газов. Для функционирования блока декарбонизации необходимо 28,6 кг/ч извести.

**В третьей главе** изложена суть технологической схемы гибридной энергосистемы на нефтегазовых отходах с высокотемпературным топливным элементом для декарбонизованного процесса получения энергии на индустриально-энергетическом комплексе. Принципиальные технологические схемы с различными конфигурациями блоков для разных режимов работы гибридной системы представлена на рис. 3. Технические характеристики энергетических установок в составе гибридной системы в табл. 3. За основу разработанных архитектур гибридной энергосистемы предлагается технологическая схема опытно-промышленного образца гибридной системы мощностью 30 кВт.

Таблица 3. Технические характеристики энергетических установок в составе опытно-промышленной установки гибридной системы

Параметры	Топливный элемент	Газовая микротурбина
электрическая мощность	1 кВт	29 кВт
расход топлива	0,24 м <sup>3</sup> /час	12 м <sup>3</sup> /час
температура воздуха	15 - 25 °С	15 - 25 °С
температура топлива	15 - 50 °С	15 - 50 °С
температура в риформере	700 °С	нет
температура в ТОТЭ	725 - 950 °С	нет
рабочее давление	2-6 Па	3,5*10 <sup>5</sup> Па
используемое топливо	метан, метанол, природный газ, газовые отходы	метан/пропан, природный газ, керосин, дизель

Возможные варианты взаимодействия энергетических установок в гибридной системе могут быть следующие:



Термодинамически топливный элемент представляет собой открытую систему с обменовми массы  $m$  вещества  $i$ , теплоты  $Q$  и работы  $A$  (в данном случае электрической работы) с окружающей средой (рис. 4).

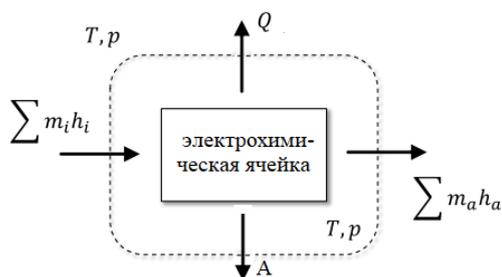


Рис. 4. Баланс энергии топливной ячейки:  $m_i$  – расход, кг/с,  $h_i$  – удельный коэффициент теплопередачи вещества,  $T, p$  – температура, давление,  $Q$  – теплота, Дж,  $A$  – электрическая работа

Энергетический баланс электрохимической ячейки описывается первым и вторым законами термодинамики. Электрохимическая ячейка производит работу  $A$  в виде электрического тока.

Расчеты газовой турбины проводились по методике О.В. Комарова, В.Л. Блинова, А.С. Шемякинського, 2018 г.

Энергобаланс гибридной энергоустановки выглядит следующим образом:

$$m_{\text{возд}} \times h_{\text{возд}} + m_{\text{Т,ТОТЭ}} \times \beta_{\text{Т}} \times L_{\text{Т}} + \int \frac{dQ_{\text{КС}}}{dt} - m_{\text{выхл}} \times h_{\text{выхл}} - \int \frac{dQ_{\text{потерь}}}{dt} - P_{\text{ТОТЭ,dc}} - P_{\text{ГТ}} = 0 \quad (1)$$

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; Т – топливо; КС – камера сгорания; ГТ – газовая турбина; dc – постоянный ток

Цифровое моделирование ТОТЭ проводилось на устройстве с центральным процессором Intel Xeon Gold, объем оперативной памяти 512 GB в универсальной программной системе анализа методом конечных элементов Ansys 2020 R2.

Геометрическая модель основана на ТОТЭ с поддержкой анодов, разработанной компанией Ningbo SOFCMAN, Китай (рис. 5). Ячейка топливного элемента с активной площадью  $10 \times 10 \text{ см}^2$  представляет собой активный мембранно-электродный комплекс, состоящий из электролита и примыкающих к нему пористых электродов с системой газораспределительных каналов. В каждой ячейке находится 30 повторяющихся блоков, а топливный стек сформирован из 30 сложенных друг на друга ячеек.

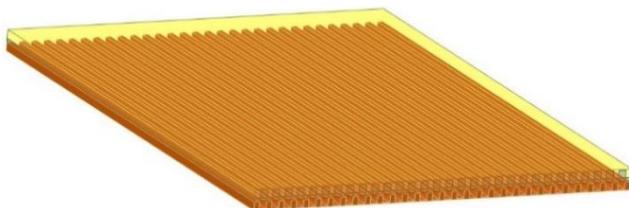


Рис. 5. 3D – модель 30 канальной ячейки планарного ТОТЭ

В программе Ansys Workbench была построена сетка (mesh) с элементами тетраэдральной формы 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.

По результатам цифрового моделирования прогнозируемая зависимость плотности тока от напряжения для построенной 3D-модели показала приемлемую точность с данными, полученными от производителя, как показано на рис. 6 с коэффициентом корреляции 0,998. Были построены вольт-амперные и ватт-амперные характеристики для трех видов топлива (водород, метан, синтез-газ из отходов нефтепереработки) (рис. 7).

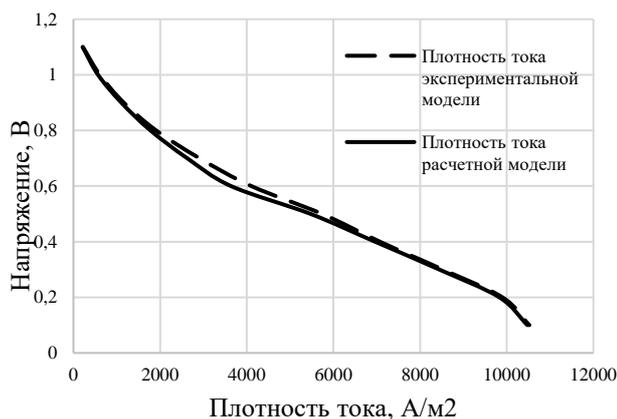


Рис. 6. Вольт-амперная характеристика для водородного топлива ячейки ТОТЭ по результатам экспериментальных данных и численного моделирования.

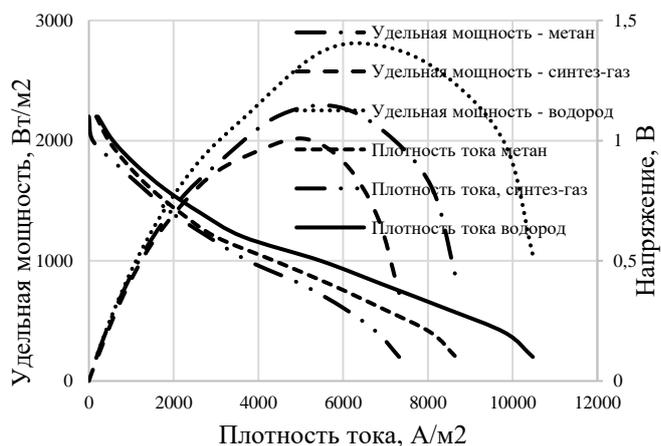


Рис. 7. Электрические характеристики различных видов топлива для ТОТЭ.

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. Результаты эффективности работы ТОТЭ на различных видах топлива, полученные численным моделированием, сведены в таблице 4.

Таблица 4. 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 <sub>2</sub> 0,68 O <sub>2</sub>	0,71 CH <sub>4</sub> 0,3 O <sub>2</sub>	0,36 CH <sub>4</sub> 0,4 CO 0,43 H <sub>2</sub> 0,11 O <sub>2</sub>
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. 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.

Для гибридной энергосистемы проведен технический расчет теплового баланса массопотоков энергоустановок, рассчитаны расходы пара, топлива, воздуха, а также содержание компонентов в выходных газах. По результатам проведенных расчётов вариантов взаимодействия энергетических установок гибридной системы полученные результаты сведены в таблицу 5.

Таблица 5. Рассчитанные параметры эффективности различных вариантов работы гибридной системы

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

При работе системы по варианту 1 снижается расход метана для газовой турбины за счет подачи оставшегося высокотемпературного синтез-газа от ТОТЭ, что позволяет экономить топливо (метан) для газовой микротурбины и получить большее количество выхлопных газов, которые можно полезно утилизировать для нагрева воды с получением пара или дистиллированной воды. При нагреве топлива (вариант 2), поступающего в камеру сгорания газовой микротурбины можно получить преимущество в виде повышения температуры на входе в турбогенератор без сжигания неконструкционного топлива в камере сгорания газовой турбины. Выход пара также больше, чем у газовой турбины в моноварианте. Электрический КПД гибридной системы больше, чем для отдельной газовой микротурбины, но ниже ТОТЭ. При соотношении мощности ГТ/ТОТЭ 29/31 наблюдается максимальное значение КПД (рис. 8 а), дальнейший подъем мощности ТОТЭ снижет общий КПД, так как идет увеличение расхода топлива, которое не может быть эффективно использовано в микрогазовой турбине.

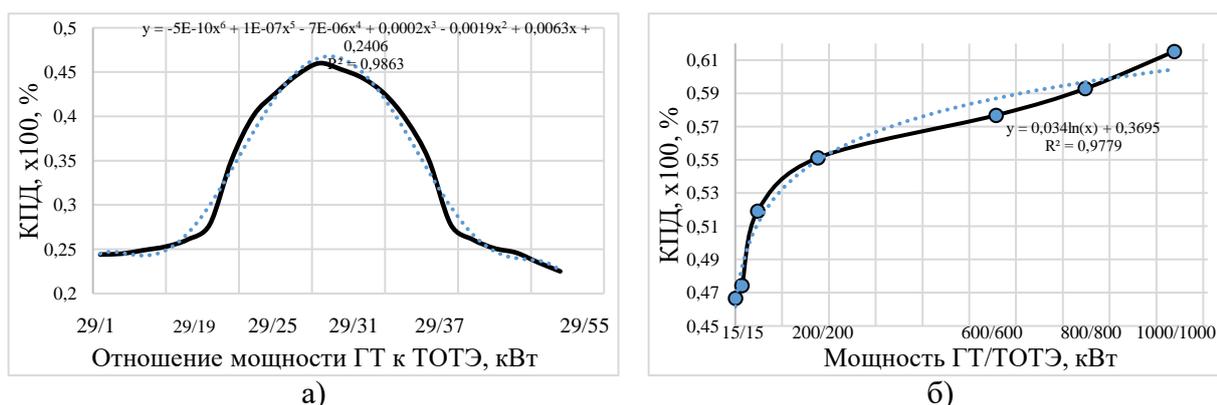


Рис. 8 а) Изменение КПД гибридной системы в зависимости от соотношения мощности ГТ/ТОТЭ; б) – Изменение КПД гибридной системы при увеличении мощности установок.

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 (рис. 8 б).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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 тепломассообменных 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 ТОТЭ-ГТ 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.

**Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:**

#### Публикации в рецензируемых научных изданиях ВАК Минобрнауки РФ

1. Филимонова А.А. Перспективы развития водородной энергетики в Татарстане / А.А. Филимонова, А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, А.Г. Филимонов, А.В. Печенкин // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2020. Т.22. № 6. С. 79-91.
2. Филимонова А.А. Обзор проектных схем гибридных систем с твердооксидным топливным элементом и газовой турбиной для комбинированного производства тепла и электроэнергии / А.А. Филимонова, А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, А.В. Печенкин // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технология. 2022. Т.15. № 7. С. 812-834.
3. Филимонова А.А. Устройства, принцип действия и эффективность риформинга углеводородного топлива в электрохимических энергетических системах / А.А. Филимонова, А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, А.В. Печенкин // Теплоэнергетика. 2023. №8. С. 75-85.
4. Филимонова А.А. Исследование влияния состава топлива на показатели работы гибридных энергетических установок с топливными элементами / А.А. Филимонова, А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, А.В. Печенкин, А.С. Виноградов // Экология и промышленность. 2023. №6. С. 4-9.

**Научные статьи, опубликованные в международных базах цитирования Scopus и (или) Web of Science**

5. Filimonova A.A. Directions Of Hydrogen Power Development In Tatarstan Republic / A.A. Filimonova, A.A. Chichirov, N.D. Chichirova, A.G. Filimonov, A.V. Pechenkin // E3S Web of Conferences. 2021. 288. 01074. P. 1-4.
6. Филимонова А.А. Оптимизация гидродинамического режима в камерах проточного электромембранного аппарата / А.А. Филимонова, А.А. Чичиров, А.В. Печенкин, Н.Д. Чичирова // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т.5. №1. С.11-17.
7. Iliev I.K. Theoretical and Experimental Studies of Combined Heat and Power Systems with SOFCs / I.K. Iliev, A.A. Filimonova, A.A. Chichirov, N.D. Chichirova, A.V. Pechenkin, A.S. Vinogradov // Energies. 2023. 16 (4). P. 1898.
8. Filimonova A.A. Technological Scheme of a Solid Oxide Fuel Cell – Microturbine Hybrid Power Plant for Electricity Production / A.A. Filimonova, A.A. Chichirov, A.V. Pechenkin, A.S. Vinogradov // International Journal of Intelligent systems and applications in engineering. 2023. 11(3). P. 301-306.
9. Beloev I. Numerical Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Energy Production Processes. / I. Beloev, A.A. Filimonova, A.V. Pechenkin, A.R. Gizzatullin, A.S. Vinogradov, I.K. Iliev // Engineering Proceedings. 2023. 41(1):11.

**Публикации в других научных изданиях**

10. Филимонова А.А. Вычислительная гидродинамика для моделирования движения потоков жидкости в ячейке электролизатора / А.А. Филимонова, А.В. Печенкин, А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова // В сборнике: Международный форум Kazan Digital Week-2022. Сборник материалов Международного форума. Казань. 2022. С. 232-237.
11. Печенкин А.В. Использование газообразных отходов заводов нефтепереработки и органической химии Республики Татарстан для получения тепловой и электрической энергии / А.В. Печенкин, Л.В. Абдуллина // Актуальные проблемы недропользования: тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых, 15–21 мая 2022 года. Том 3. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет. 2022. С. 283-286.
12. Печенкин А.В. Возможность использования водорода в топливных элементах / А.В. Печенкин // Энергия-2022. Теплоэнергетика: Семнадцатая всероссийская (девятая международная) научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. В 6 т., 11–13 мая 2022 года. Том 1. – Иваново: Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина. 2022. С. 89.
13. Печенкин А.В. Возможность использования газообразных отходов в гибридных установках / А.В. Печенкин, А.А. Филимонова, А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова // Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы - 2022: Материалы XI-й Международной научно-технической конференции, Казань, 08 декабря 2022 года. Том 2. 2022. С. 96-99.

---

Подписано в печать 21.09.2023. Формат 60x84 1/16.  
Бумага офсетная. Печать ризографическая.  
Усл. печ. л. 1. Тираж 100. Заказ № 2009/1.

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в типографии «Вестфалика» (ИП Колесов В.Н.)  
420111, г. Казань, ул. Московская, 22. Тел.: 292-98-92  
e-mail: westfalika@inbox.ru

---