

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ГИБРИДНОЙ СХЕМЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ С ТВЕРДООКСИДНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ С ВНУТРЕННЕЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА И С ГАЗОВОЙ ТУРБИНОЙ

© 2024 г. А. З. Жук, П. П. Иванов*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: peterivanov1248@gmail.com

Поступила в редакцию 26.12.2023 г.

После доработки 16.02.2024 г.

Принята к публикации 14.02.2024 г.

С помощью термодинамического моделирования проведена оптимизация гибридной схемы энергетической установки с твердооксидным топливным элементом с внутренней конверсией метана и с газовой турбиной. В предположении полного преобразования для однонаправленных реакций показана возможность работы топливного элемента без генерирования тепла для утилизации. В результате оптимизации гибридной энергетической установки получена оригинальная схема с топливным элементом с внутренними процессами регенерации тепла и конверсии метана, без газовой турбины, с КПД выше 90%.

DOI: 10.31857/S0040364424020196

ВВЕДЕНИЕ

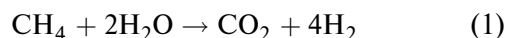
Термодинамическим исследованиям гибридных схем энергетических установок с твердооксидным топливным элементом и с газовой турбиной в литературе уделяется много внимания [1–3]. Наиболее перспективными считались и продолжают считаться гибридные схемы, где топливный элемент и газовая турбина работают последовательно в одном цикле [4, 5], т.е. топливный элемент заменяет камеру сгорания газотурбинного цикла. Это естественно, потому что газотурбинный цикл не самый удачный вариант для получения внешнего тепла для утилизации. Для этого есть другие циклы: паротурбинный, органический цикл Ренкина, цикл Калины и многие другие. Именно такая классическая гибридная схема сжигания метана в воздухе с последовательным включением топливного элемента и газовой турбины в один термодинамический цикл рассматривается в настоящей работе.

Использование метана в качестве топлива для высокотемпературного твердооксидного топливного элемента имеет два пути: предварительная внешняя конверсия [6] и внутренняя конверсия для преобразования метана в смесь CO , CO_2 и H_2 [7]. И в том, и в другом случае приходится иметь дело с теплом, генерируемым топливным элементом, и с теплом, необходимым для процесса конверсии. В настоящей работе рассматривается

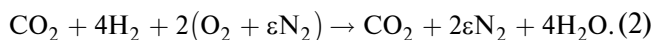
вариант топливного элемента с внутренней конверсией и с внутренним охлаждением топливного элемента путем подачи воздуха и метана при меньшей, чем в зоне реакции, температуре. Это позволяет реализовать полную внутреннюю утилизацию тепла, генерируемого электрохимической реакцией.

ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ВНУТРЕННЕЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ

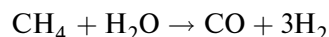
С термодинамической точки зрения в высокотемпературном твердооксидном топливном элементе (SOFC) с внутренней конверсией метана происходят два основных процесса: паровая конверсия метана в пористом аноде по формуле



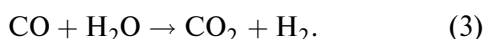
и преобразование тепла в электричество в мембранно-электродном узле по формуле



Здесь ε – мольная доля азота в воздухе ($\varepsilon = 3.31$). Обычно в литературе реакция (1) делится на две: собственно реакцию конверсии



и реакцию сдвига



Причем CO принимает участие в электрохимическом процессе. Представление реакций в виде (1) и (2) равносильно предположению о том, что ток, создаваемый окислением CO, пренебрежимо мал по сравнению с током от окисления водорода, и CO в конечном счете полностью преобразуется в CO₂ в реакции сдвига (3).

Энтальпия и энергия Гиббса реакции (2) по данным индивидуальных веществ из базы ИВТАНТЕРМО при температуре $T = 1073 \text{ K}$ равны $\Delta H_2 = -992.9$ и $\Delta G_2 = -786$ кДж в расчете на один моль метана. При этом в идеальном электрохимическом процессе вырабатывается электроэнергия

$$N_{\text{id}} = -\Delta G_2 = 786 \text{ кДж}$$

с идеальным термическим КПД

$$\eta_T = \frac{\Delta G_2}{\Delta H_2} = 0.7916.$$

Электродвижущая сила электрохимической реакции E_0 определяется по формуле

$$E_0 = \frac{-\Delta G_2}{4FM_{\text{O}_2}} = 1.0182 \text{ В}.$$

Здесь $F = eN_A = 96485$ — число Фарадея (Кл/моль), где e — заряд электрона, N_A — число Авогадро, M_{O_2} — число молей кислорода в реакции ($M_{\text{O}_2} = 2$).

В идеальном электрохимическом процессе генерируется тепло

$$Q_{\text{id}} = -\Delta H_2 + \Delta G_2 = \Delta G_2 (1 - \eta_T) / \eta_T = 206.9 \text{ кДж}. \quad (4)$$

Синергетическая связь между реакциями (1) и (2) состоит в том, что они обмениваются необходимыми друг другу реагентами (рис. 1) и теплом — тепло, поглощаемое в реакции конверсии (1) $\Delta H_1 = 191.2$, компенсируется теплом (4), выделяющимся в реакции (2). В неидеальном электрохимическом процессе тепла выделится больше, чем по формуле (4), но в любом случае

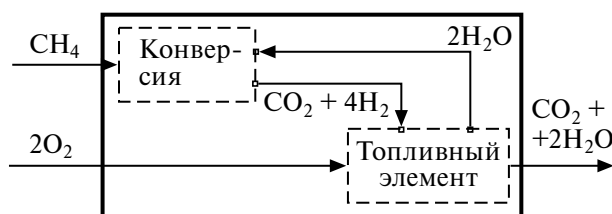


Рис. 1. Функциональная схема SOFC с внутренней конверсией метана.

есть режимы, в которых тепло сверх ΔH_1 идет на подогрев входных реагентов (метан и воздух) до рабочей температуры реакции.

Таким образом, SOFC с внутренней конверсией метана (внешний прямоугольник на рис. 1) может быть полезной абстракцией для термодинамического анализа энергетических установок. В этот объект входят топливо и окислитель (метан и воздух), из него выходят продукты окисления (углекислый газ и водяной пар в смеси с азотом). Этот объект генерирует только электричество. Нет требующих утилизации тепловых потерь.

На схеме энергетической установки (рис. 2) SOFC с внутренней конверсией обозначен как IR-SOFC (internal reforming SOFC) — такая аббревиатура используется в [2].

РАСЧЕТНАЯ СХЕМА ГИБРИДНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ С SOFC И ГАЗОВОЙ ТУРБИНОЙ

Гибридная схема показана на рис. 2. Основным генерирующим устройством является высокотемпературный твердооксидный топливный элемент IR-SOFC. Газовая турбина на выхлопных газах топливного элемента представляется вспомогательным генерирующим устройством для повышения эффективности преобразования энергии. Топливо — метан, окислитель — воздух. Компрессоры предусмотрены на линии подачи метана и воздуха, после турбины может понадобиться также субатмосферный компрессор.

Для моделирования процессов в устройстве IR-SOFC запишем уравнения реакций, на которых основана работа топливного элемента с внутренней конверсией метана, с использованием обозначений рабочих тел на схеме

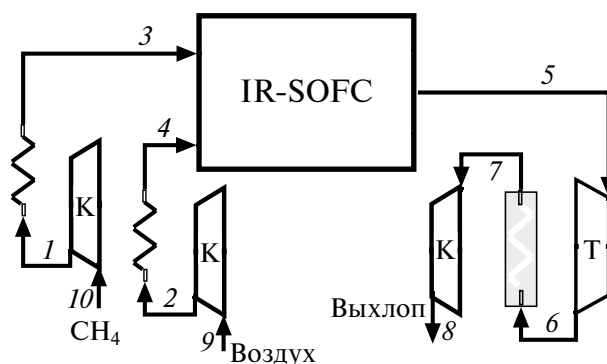


Рис. 2. Схема гибридной энергетической установки (К — компрессор, Т — турбина).

Здесь F — метан в позиции 3; A — воздух в позиции 4; V — поток рециркуляции пара от реакции (6) к реакции (5); M_1 — результат полной конверсии метана — смесь CO_2 и H_2 ; M_2 — выхлоп собственно топливного элемента, смесь CO_2 , N_2 и H_2O . Чтобы учесть внутреннюю рециркуляцию пара, необходимо добавить к основным реакциям уравнение (7), чтобы отделить поток пара от смеси M_2 и получить окончательный выхлоп M_3 — рабочее тело в позиции 5. Суммарной реакцией по отношению к системе (5)–(7) является уравнение (8).

Для каждой реакции (соответственно, для каждого процесса) единообразно вычисляются энтальпийный эффект dh_i и эффект по энергии Гиббса dg_i . В качестве примера приведем формулы для уравнения (5):

$$dh_1 = m_{M_1} h_{M_1} - m_F h_F - m_V h_V,$$

$$dg_1 = dh_1 - T(m_{M_1} s_{M_1} - m_F s_F - m_V s_V).$$

Здесь индексы M_1 , F , V обозначают рабочие тела, участвующие в реакции (5), m — расход в кг/с, h — энтальпия в кДж/кг, s — энтропия в кДж/(кг град), T — температура. Следовательно, размерность dh_i и dg_i в кВт. В учебниках эффекты реакции даются в Дж/моль, но, чтобы получить привычные цифры, достаточно взять расход метана 1 моль/с, т.е. 0.016 кг/с.

Рассматривая топливный элемент с конверсией при рабочих значениях температуры и давления 1073 К и 1 атм с расходом метана 1 моль/с и со стехиометрическим расходом воздуха, предполагая стехиометрический расход циркулирующего пара для полной конверсии метана, получаем значения dh_i и dg_i для четырех процессов (5)–(8), расположенные в первой паре колонок табл. 1. Заметим, что в четвертой строке находятся характеристики суммарной реакции (8) и их значения равны сумме первых трех строк в соответствующих колонках. Значение dh_4 чуть больше тепла от сгорания метана из-за регенерации тепла в схеме на рис. 2. Для простоты (не от-

влекаясь на тонкости регенерации тепла вне топливного элемента) будем определять КПД преобразования энергии в энергетической установке отношением к dh_4 полезной мощности, которая складывается из мощности электрохимической реакции N_{FC} (процесс (6)) и мощностей турбины и компрессоров:

$$\eta = (N_{FC} + N_{\text{TURB}} - \sum N_{\text{COMP}}) / (-dh_4). \quad (9)$$

КПД собственно топливного элемента или КПД электрохимической реакции определяется как

$$\eta_{FC} = N_{FC} / (-dh_2). \quad (10)$$

Он меньше термодинамического КПД электрохимической реакции

$$\eta_T = dg_2 / dh_2, \quad (11)$$

вследствие поляризационных эффектов, учитываемых коэффициентом нагрузки

$$k = N_{FC} / (-dg_2). \quad (12)$$

Тепловая мощность, генерируемая электрохимической реакцией, равна

$$Q_{FC} = dh_2 - N_{FC}.$$

Напомним, что здесь рассматривается класс режимов, когда вся эта мощность расходуется на поддержание реакции конверсии и на подогрев входных реагентов до рабочей температуры реакции. Этот класс режимов сужается еще больше условием постоянной величины коэффициента нагрузки k (отношение электрической мощности к возможной по термодинамике с учетом поляризационных эффектов), принятого здесь равным 0.85. Это довольно большое значение представляется вполне достижимым в результате детального моделирования процесса в топливном элементе с конверсией в работе [8].

Параметры рабочих тел в отмеченных точках на схеме рис. 2 приведены в табл. 2 для режима, оговоренного выше и отраженного в табл. 1 как вариант 1. Здесь π — степени сжатия входных компрессоров, α — коэффициент избытка окислителя.

Таблица 1. Значения dh_i и dg_i для процессов (5)–(8) для четырех рассмотренных вариантов

№ процесса	Вариант 1		Вариант 2		Вариант 3		Вариант 4	
	$\pi = 1, \alpha = 1$		$\pi = 4, \alpha = 1$		$\pi = 1, \alpha = 3.5$		$\pi = 1, \alpha = 5.09$	
	dg	dh	dg	dh	dg	dh	dg	dh
(5)	–68	191	–44	191	–68	191	–68	191
(6)	–786	–993	–811	–993	–1119	–1216	–1172	–1247
(7)	24	0	24	0	41	0	47	0
(8)	–830	–802	–830	–802	–1146	–1024	–1194	–1056

Таблица 2. Параметры рабочих тел в отмеченных точках на схеме рис. 2 для варианта 1

Точки на рис. 2	p , МПа	T , К	h , кДж/кг	m , кг/с
1	0.1013	298.0	−3529	0.01604
2	0.1013	298.0	300.6	0.2759
3	0.1013	721.1	−2281	0.01604
4	0.1013	721.1	741.5	0.2759
5	0.1013	1073	−1713	0.2919
6	0.01853	757.0	−2121	0.2919
7	0.01853	333.0	−2620	0.2919
8	0.1013	564.8	−2354	0.2919

Позиции 9 и 10 опущены, так как параметры в них совпадают с параметрами в позициях 2 и 1 соответственно, так как рабочее давление атмосферное.

Характеристики энергетической установки в режиме рассмотренного варианта 1 представлены в табл. 3 в первой строке.

**ОПТИМИЗАЦИЯ ГИБРИДНОЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ
C SOFC И ГАЗОВОЙ ТУРБИНОЙ ПО КПД**

В качестве параметров оптимизации здесь рассмотрены давление и коэффициент избытка окислителя.

Зависимость основных характеристик энергетической установки от давления представлена в табл. 3 для четырех значений степени сжатия входных компрессоров π . Давления меньше атмосферного не рассматриваются, что вполне естественно, когда окислителем является атмосферный воздух. Кроме определенных в предыдущем разделе характеристик, здесь приведены степень расширения в турбине p_5/p_6 и температура подогрева топлива и окислителя (позиции 3 и 4 на рис. 2).

С увеличением степени сжатия растут КПД и мощность электрохимической реакции (η_{FC} и N_{FC}). Причина этого становится понятна, если

Таблица 3. Характеристики энергетической установки на рис. 2 при четырех значениях степени сжатия входных компрессоров π

π	p_5/p_6	$T_3 = T_4$	η_{FC}	N_{FC}	$N_{TURB} - \Sigma N_{COMP}$	η
1	5.467	721.1	0.6729	668.1	41.62	0.8853
2	4.552	750.2	0.6835	678.6	17.44	0.8683
3	4.104	767.1	0.6897	684.7	0	0.8542
4	3.814	779	0.6941	689.1	−13.97	0.8422

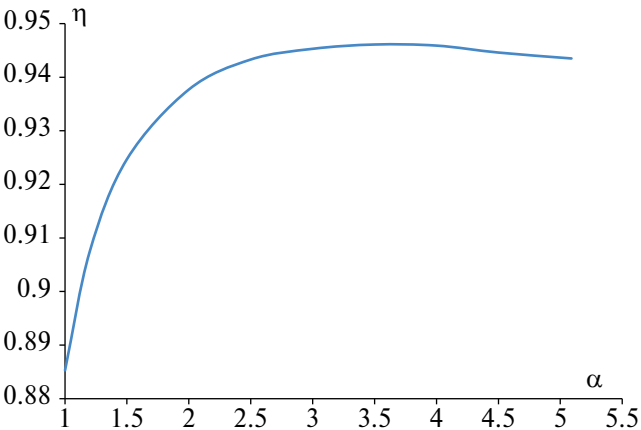


Рис. 3. Зависимость КПД установки η от коэффициента избытка окислителя.

в табл. 1 в качестве варианта 2 привести значения dh_i и dg_2 для $\pi = 4$ из табл. 3. Действительно, модуль dg_2 значительно больше по сравнению с первым вариантом, а формулы (10) и (12) объясняют рост η_{FC} и N_{FC} в четвертой строчке табл. 3 по сравнению с первой ее строчкой. Однако этого недостаточно для роста суммарной эффективности установки с ростом давления. КПД η падает из-за уменьшения мощности турбины за вычетом мощности компрессоров. С ростом давления увеличивается температура подогрева (T_3 и T_4), при этом сильно сужается рабочий диапазон турбины по давлению p_5/p_6 и по температуре, ведь температура на выходе из турбины T_6 должна быть на 35°С выше температуры подогрева.

Получается, что атмосферное давление является оптимальным для топливного элемента в рассматриваемой энергетической установке.

При сравнении вариантов 1 и 2 (табл. 1) обращает на себя внимание тот факт, что соотношение $dg_2/dh_4 > 1$ в варианте 2, и так как dg_2 по определению термодинамического КПД (11) и коэффициента нагрузки (12) является максимально возможной мощностью электрохимического процесса N_{FC} , то, согласно формуле (9), при $k \rightarrow 1$ вполне можно получить КПД установки больше единицы. Однако данные табл. 1–3 посчитаны для $k = 0.85$, и величина

Таблица 4. Характеристики энергетической установки на рис. 2 при трех значениях коэффициента избытка окислителя α

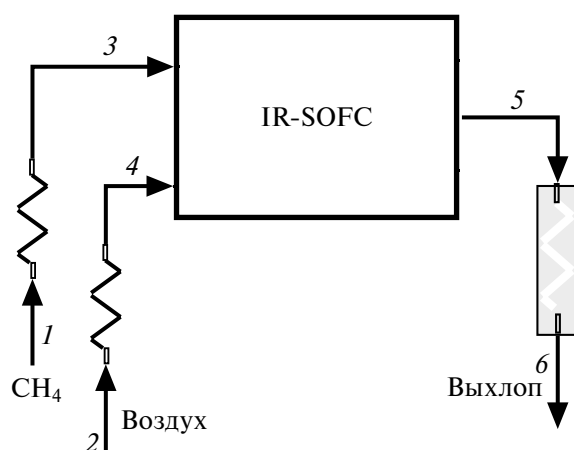
α	p_5/p_6	$T_3 = T_4$	η_{FC}	N_{FC}	$N_{TURB} - \Sigma N_{COMP}$	η
1	5.467	721.1	0.6729	668.1	41.62	0.8853
3.5	1.119	1011	0.7822	950.9	18.35	0.9461
5.09	1	1038	0.7989	996.4	0	0.9435

kdg_2/dh_4 при $k > 0.85$ не имеет физического смысла.

Похоже, что для топливного элемента с конверсией отношение dg_4/dh_4 для суммарной реакции всегда больше единицы и не соответствует пониманию термина “идеальный термический”. А вот если разложить суммарную реакцию (8) на отдельные реакции (5)–(7), формула (11) действительно дает правильное значение термодинамического КПД.

Следующим по логике шагом является попытка найти оптимум при увеличении коэффициента избытка окислителя (уменьшать нельзя, в данном случае это равносильно выбросу несгоревшего газа). На рис. 3 показана кривая зависимости КПД установки η от коэффициента избытка окислителя при атмосферном давлении. На этой кривой достойны внимания три точки: 1) начальная, с коэффициентом избытка $\alpha = 1$; 2) экстремальная, при $\alpha = 3.5$; 3) крайняя правая, при $\alpha = 5.09$. Характеристики энергетической установки, соответствующие этим трем точкам, приведены в табл. 4. Значения энтальпийного эффекта dh_i и энергии Гиббса dg_i для процессов (5)–(8), соответствующих второй и третьей строке табл. 4, добавлены в табл. 1 как варианты 3 и 4. Сравнение вариантов 1, 3 и 4 показывает последовательное увеличение модулей dg_2 , dh_2 и dh_4 , соответствующее росту α и N_{FC} .

Видно, что с увеличением α в табл. 4 растет температура подогрева топлива и окислителя (T_3 , T_4). Согласно рис. 2, этот регенеративный подогрев на участках 1–3 и 2–4 обеспечивается охлаждением выхлопа турбины на участке 6–7. Тепловой расчет схемы здесь производится с соблюдением минимального температурного напора между источником тепла T_6 и стоком тепла T_3 , T_4 , равного 35 К. Когда значения T_3 и T_4 достигают величины 1038 К, минимальный температурный напор обеспечивается только в ситуации, когда турбины нет, а температура T_6 равна рабочей температуре топливного элемента 1073 К. Таким образом, условия регенерации тепла накладывают ограничение на дальнейшее (после 5.09) увеличение коэффициента избытка окислителя.


Рис. 4. Расчетная схема оптимальной “гибридной” энергетической установки без газовой турбины.

По величине КПД вариант 4 (табл. 4, $\alpha = 5.09$) уступает совсем немного варианту 3 ($\alpha = 3.5$), так же как и с максимальным значением КПД, но превосходит его по простоте схемы: в нем отсутствуют не только компрессоры на входе из-за атмосферного давления в топливном элементе, но и газовая турбина с компрессором. Упрощенная схема показана на рис. 4, а параметры рабочих тел в отмеченных точках приведены в табл. 5.

Таблица 5. Параметры рабочих тел в точках на схеме рис. 4 (вариант 4 с $\alpha = 5.09$ в табл. 4)

Точки на рис. 4	p , МПа	T , К	h , кДж/кг	m , кг/с
1	0.1013	298.0	–3529	0.016
2	0.1013	298.0	300.6	1.404
3	0.1013	1038	–938.9	0.016
4	0.1013	1038	1097	1.404
5	0.1013	1073	372.8	1.42
6	0.1013	356.9	–444.3	1.42

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена гибридная схема энергетической установки, являющаяся аналогом газотурбинной установки с заменой камеры сгорания топливным элементом и газовой турбиной. Топливом и окислителем являются метан и воздух.

Предполагается, что паровая конверсия метана происходит полностью и в электрохимическом процессе участвует только водород. Обоснование этого предположения требует серьезного и глубокого анализа, который авторский коллектив собирается предпринять в ближайшем будущем, потому что процесс конверсии, описанный здесь уравнением (1), в кинетике рассматривается в две ступени с промежуточным продуктом реакции в виде CO.

Предполагается также внутреннее охлаждение топливного элемента путем подачи воздуха и метана при меньшей, чем в зоне реакции, температуре. Механизм внутреннего охлаждения является дополнительным инструментом, позволяющим совместно с поглощением тепла на конверсию реализовать полную внутреннюю утилизацию тепла, генерируемого электрохимической реакцией.

При перечисленных предположениях возникает оригинальный режим работы топливного элемента без генерирования тепла для утилизации.

Проведена оптимизация режима гибридной схемы энергетической установки по критерию максимума КПД с давлением и коэффициентом избытка окислителя в качестве параметров оптимизации.

Все расчеты проведены в предположении, что коэффициент нагрузки k равен 0.85.

Показано, что повышение давления в цикле не дает выигрыша в КПД. В оптимальном по давлению варианте топливный элемент работает при атмосферном давлении, а турбина и компрессор — в субатмосферном диапазоне. Сочетание твердооксидного топливного элемента с субатмосферной газовой турбиной представляется весьма перспективным, так как работает в сторону сглаживания их различия по единичной мощности (статистически характерная мощность для данной технологической реализации энергетической установки). Известно в то же время, что электрохимические установки реализуются, как правило, в виде батарей, по причине малой еди-

ничной мощности. В субатмосферном диапазоне облегчается создание эффективных турбин малой мощности.

Большой эффект дает повышение коэффициента избытка окислителя. Максимальный КПД (94.6%) достигается при коэффициенте избытка окислителя 3.5 с участием турбины менее 2% в суммарной мощности. При увеличении избытка окислителя до 5.09 необходимость в турбине отпадает вовсе, а КПД при этом снижается всего лишь на 0.26%. Данный режим можно принять за практический оптимум, т.е. “оптимальный” режим гибридной установки SOFC/GT — это режим без турбины, не гибридная, а только SOFC-установка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филимонова А.А., Чичиров А.А., Чичирова Н.Д., Печенкин А.В. Обзор проектных схем гибридных систем с твердооксидным топливным элементом и газовой турбиной для комбинированного производства тепла и электроэнергии // Журнал СВУ. Техника и технологии. 2022. Т. 15. № 7. С. 812.
2. Bao C., Wang Y., Feng D., Jiang Z., Zhang X. Macroscopic Modeling of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) and Model-based Control of SOFC and Gas Turbine Hybrid System // Prog. Energy Combust. Sci. 2018. V. 66. P. 83.
3. Buonomano A., Calise F., Dentice d'Accadia M., Palombo A., Vicidomini M. Hybrid Solid Oxide Fuel Cells—Gas Turbine Systems for Combined Heat and Power: A Review // Appl. Energy. 2015. V. 156. P. 32.
4. Wilson J.A., Wang Y., Carroll J., Raush J., Arkenberg G., Dogdibegovic E., Swartz S., Daggett D., Singhal S., Zhou X.D. Hybrid Solid Oxide Fuel Cell/Gas Turbine Model Development for Electric Aviation // Energies. 2022. V. 15. P. 2885.
5. Serbin S., Washchilenko N., Cherednichenko O., Burunsuz K., Dzida M., Chen D. Application Analysis of a Hybrid Solid Oxide Fuel Cell—Gas Turbine System for Marine Power Plants // Ships and Offshore Structures. 2022. V. 17. № 4. P. 866.
6. Pianko-Oprych P., Palus M. Simulation of SOFCs Based Power Generation System Using Aspen // Polish J. Chem. Technol. 2017. V. 19. № 4. P. 8.
7. Yiyang W.U., Yixiang S.H.I., Ningsheng C.A.I., Meng N.I. Thermal Modeling and Management of Solid Oxide Fuel Cells Operating with Internally Reformed Methane // J. Thermal Sci. 2018. V. 27. № 3. P. 203.
8. Жук А.З., Иванов П.П. Характеристики твердооксидного топливного элемента для термодинамического моделирования энергетических установок // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 777.