

УДК 621.352.6:51-74

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В БАТАРЕЕ ТВЁРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. К. Дёмин ✉, А. Ю. Чуйкин, М. Ю. Горшков, А. Н. Ефремов, А. В. Хрустов

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, Россия, Екатеринбург, ул. Академическая, 20*

✉ E-mail: A.Demin@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 23.10.2013 г.

Разработана тепловая модель энергоустановки на твёрдоокисных топливных элементах (ТОТЭ), работающей на метане, включающая три тепловыделяющих зоны: батарея трубчатых элементов, реактор парциального окисления (РПО) и дожигатель. Показано, что распределение температуры вдоль батареи зависит от трёх факторов: расхода метана, отношения объёмных расходов метана и воздуха в потоке, подаваемом в РПО, и тока батареи. Результаты моделирования хорошо коррелируют с экспериментальными данными, полученными на макете энергоустановки на ТОТЭ с батареями из 16 трубчатых элементов.

Ключевые слова: твёрдоокисный топливный элемент (ТОТЭ); энергоустановка; моделирование; тепловая модель.

THE INFLUENCE OF DIFFERENT FACTORS ON THE TEMPERATURE DISTRIBUTION IN THE BATTERY SOLID OXIDE FUEL CELLS

A. K. Demin ✉, A. Yu. Chuikin, M. Yu. Gorshkov, A. N. Efremov, A. V. Khrustov

Institute of High-Temperature Electrochemistry, UB of RAS, Russia, 620990, Akademicheskaya st., 20, Yekaterinburg

✉ E-mail: A.Demin@ihte.uran.ru

Received 23.10.2013

The thermal model of the power plant based on the solid oxide fuel cells (SOFC) fed with methane is developed. The power plant includes three heat-generating zones: a fuel-cell stack, a reactor of partial oxidation (RPO), and an afterburner. It is shown that temperature distribution along the battery depends on three factors: a methane consumption, a methane to air relation in the flow fed to the RPO, and a battery current. Results of modeling well correlate with the experimental data received on the power plant prototype with the SOFC stack consisted on 16 tubular cells.

Key words: solid oxide fuel cells (SOFC); power plant; simulation; thermal model.

ВВЕДЕНИЕ

Топливный элемент производит электроэнергию и тепло с очень высокой эффективностью: электрический КПД достигает 60%, общий КПД в случае когенерации электроэнергии и тепла — 90% [1–3]. Энергоустановка на твёрдоокисных топливных элементах (ЭУ-ТОТЭ) состоит из следующих основных узлов: батареи ТОТЭ, топливного процессора, дожигателя (камеры дожига остаточного топлива), системы подготовки топлива, теплообменника, теплоизоляции. Первые три являются источниками тепла.

Чаще всего в качестве первичного топлива в энергоустановке на ТОТЭ используют метан. В топливном процессоре происходит образование синтез-газа — смеси CO и H₂ за счёт взаимодействия метана с кислородом воздуха или с парами воды. В первом случае топливный процессор называется

реактором парциального окисления (РПО), во втором случае — реактором паровой конверсии (РПК); РПО работает в экзотермическом, а РПК — в эндотермическом режиме.

В батарее ТОТЭ происходит непосредственное превращение химической энергии синтез-газа в электроэнергию и тепло. В анодное пространство ТОТЭ поступает синтез-газ, в катодное — воздух. Из-за изменения состава газовой смеси в анодном пространстве элемента плотность тока вдоль элемента изменяется. Это обуславливает неравномерное тепловыделение в пределах элемента и может стать причиной температурной неоднородности в батарее ТОТЭ. Особенно остро проблема температурной неоднородности стоит в планарных топливных элементах, где перепад температуры превышает 100 °С [4]. Значительные перепады температуры нежелательны, поскольку на участках с более высокой температурой происходит более быстрая де-

градация материалов и увеличивается риск потери герметичности, а на участках с меньшей температурой — ниже удельные характеристики. Поэтому, чем меньше перепад температуры в пределах элементов, тем в более «комфортных» условиях он работает. В дожигателе происходит каталитическое окисление остатков СО и Н₂ в выходящей анодной смеси с выделением тепла. Взаимное расположение топливного процессора, батареи ТОТЭ и дожигателя сильно влияет на распределение температуры внутри батареи ТОТЭ.

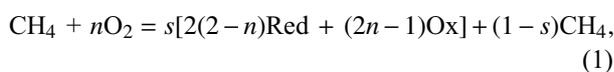
Наиболее просто устроена энергоустановка с РПО, поскольку в этом случае система подготовки топлива включает в себя простой смеситель метана и воздуха в нужном соотношении. В энергоустановке с РПК система подготовки топлива включает конденсатор пара из отходящего анодного газа, устройство для дозирования воды в испаритель, смеситель метана с паром из испарителя; к РПК необходимо подводить высокопотенциальное тепло от более «горячих» узлов установки — батареи ТОТЭ или дожигателя.

Целью данной работы было провести анализ влияния различных факторов на тепловыделение в основных узлах энергоустановки, в которой топливным процессором является РПО метана.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1.1. Тепловой поток в РПО

В общем случае изменение состава газовой смеси в РПО можно представить в виде уравнения (азот в реакции не участвует и в уравнении не показан):



где n — отношение O_2/CH_4 в смеси метан-воздух, Red — восстановленные компоненты (СО и Н₂), Ox — окисленные компоненты (СО₂ и Н₂О), s — доля конвертированного метана. При $t > 750$ °С и $n > 0.6$ содержание метана в равновесной смеси менее 0.1%, поэтому далее в расчётах принято $s = 1$.

Превращение газовой смеси в РПО происходит в две стадии. На первой стадии часть метана сгорает с образованием СО₂ и Н₂О. На второй стадии оставшаяся часть метана взаимодействует с СО₂ и Н₂О с образованием СО и Н₂, т. е. происходит пароглекислотная конверсия. На первой стадии тепло выделяется, вторая стадия протекает с поглощением тепла. При $n > 0.5$ тепловой эффект превращения в РПО положительный, что позволяет рассматривать

РПО как «чёрный ящик», в котором генерируется тепло.

Расчёт равновесной смеси, выходящей из РПО, не представляет трудностей. Зная величины расходов метана и воздуха, поступающих в РПО, тепловой эффект реакции (1) можно рассчитать по формуле

$$N_{Q, \text{РПО}} = K_1 \frac{q_{\text{CO}} \Delta H_{\text{CO}} + q_{\text{H}_2} \Delta H_{\text{H}_2} + q_{\text{CH}_4} \Delta H_{\text{CH}_4}}{V_A}, \quad (2)$$

где q — объёмные расходы компонентов, н.л/ч, пропорциональные их долям в конвертированной смеси; ΔH — энтальпии реакций окисления соответствующих компонентов, Дж/моль; $V_A = 22.4$ л/моль; $K_1 = 1/3600$ с/ч.

Для практических целей с хорошей точностью можно использовать приближённую формулу для теплового потока, генерируемого в РПО:

$$N_{Q, \text{РПО}} = K_2 q_{\text{CH}_4} \left(\frac{q_{\text{возд.}}}{q_{\text{CH}_4}} - 2.23 \right), \quad (3)$$

где $K_2 = 1.32$ Вт·ч/н.л. Видно, что $N_{Q, \text{РПО}}$ увеличивается с увеличением $q_{\text{возд.}}$, если $q_{\text{CH}_4} = \text{const}$, уменьшается с увеличением q_{CH_4} при $q_{\text{возд.}} = \text{const}$ и пропорционально q_{CH_4} при отношении $q_{\text{возд.}}/q_{\text{CH}_4} = \text{const}$.

На рис. 1 приведены зависимости теплового потока, генерируемого в РПО, от расхода метана

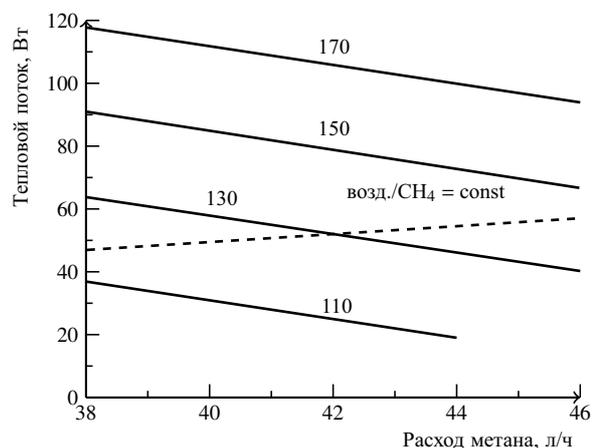


Рис. 1. Тепловой поток РПО в зависимости от расхода метана и расхода воздуха на парциальное окисление. Числа на линиях — расход воздуха в л/ч

для разных расходов воздуха. Из графика следует, что тепловой поток больше всего зависит от величины потока воздуха, что позволяет в широких пределах изменять тепловой поток РПО. При увеличении отношения $q_{\text{возд.}}/q_{\text{CH}_4}$ уменьшается доля Red-компонентов в синтез-газе, что влечёт некоторое снижение среднего значения ЭДС. Однако это

снижение невелико (для $n = 0.6$ и 0.7 различие среднего значения ЭДС меньше 8 мВ) и в рамках данного рассмотрения мы им пренебрегаем. Пунктиром на графике в качестве примера показана зависимость теплового потока от расхода метана при отношении $q_{\text{возд.}}/q_{\text{CH}_4} = 3.1$, что соответствует отношению $q_{\text{O}_2}/q_{\text{CH}_4} = 0.63$. Нижняя часть графика для $q_{\text{возд.}} = 110$ н.л/ч не приведена, так как при $q_{\text{CH}_4} > 44$ н.л/ч значение $n < 0.5$, что соответствует области углевыведения.

1.2. Тепловой поток в батарее

Тепловой поток, генерируемый батареей ТОТЭ, можно рассчитать по формуле

$$N_{Q, B} = n \cdot I \cdot (U_m - U/n), \quad (4)$$

где n — число элементов в батарее, I — ток, U — выходное напряжение батареи, U_m — термонеutralное напряжение для смеси в анодном пространстве ТОТЭ.

В результате парциального окисления метана образуется смесь, отношение водородсодержащих компонентов к углеродсодержащим в которой 2:1. Термонеutralное напряжение для этой смеси можно рассчитать по формуле

$$U_m = \frac{1/3\Delta H_{\text{CO}} + 2/3\Delta H_{\text{H}_2}}{2F}, \quad (5)$$

где ΔH_{CO} и ΔH_{H_2} — энтальпии реакций окисления CO и H₂ соответственно, F — постоянная Фарадея. При температуре 700–800°C $U_m = 1.346$ В.

На рис. 2 приведены зависимости теплового потока, генерируемого батареей ТОТЭ, а также напряжения на батарее и её электрической мощности

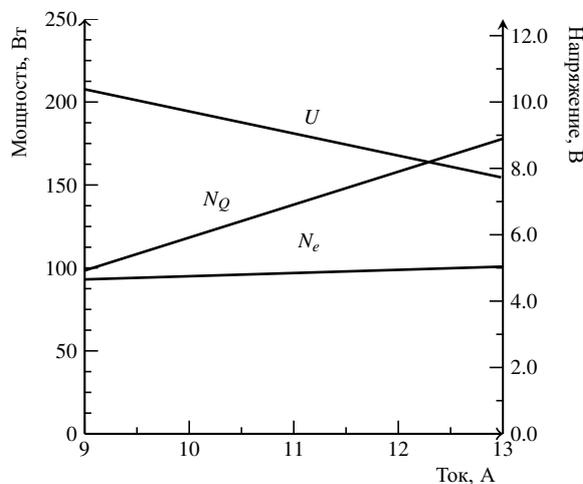


Рис. 2. Тепловой поток, электрическая мощность и выходное напряжение батареи в зависимости от тока батареи

от тока батареи. Видно, что при незначительном изменении мощности (в пределах 5%) можно за счёт изменения тока батареи сильно изменить её тепловой поток (более чем в два раза в условиях, показанных на графике). При изменении тока заметно изменяется выходное напряжение, хотя и в меньшей степени, чем ток. С учётом этого при создании конкретной энергоустановки на ТОТЭ необходимо выбирать приемлемый интервал изменения напряжения, которое с помощью электронных средств можно преобразовать до величины, требуемой потребителю.

1.3. Тепловой поток в дожигателе

В дожигателе в виде тепла выделяется та часть химической энергии метана, которая не превратилась в тепло в РПО и электроэнергию и тепло в батарее. Поскольку электрическая мощность батареи рассчитывается по формуле

$$N_e = IU, \quad (6)$$

то из (4) следует, что полный поток энергии в батарее равен:

$$N_{\text{tot}, B} = nIU_m. \quad (7)$$

Химическая энергия потока метана, подаваемого в установку, составляет:

$$N_{\text{CH}_4} = -K_1 \frac{q_{\text{CH}_4} \Delta H_{\text{CH}_4}}{V_A} \quad (8)$$

и с учётом уравнений (2)–(4) формулу для расчёта теплового потока, генерируемого дожигателем, можно представить в виде

$$N_{Q, ab} = K_3 V_{\text{CH}_4} (1 - 0.102 V_{\text{возд.}}/V_{\text{CH}_4}) - 1.35nI, \quad (9)$$

где $K_3 = 12.9$ Вт·(ч/н.л).

Из формулы (9) следует, что тепло, выделяющееся в дожигателе, растёт с увеличением расхода метана и уменьшается с увеличением тока и отношения воздух/метан в смеси, подаваемой в РПО. Поскольку изменять ток для регулирования тепловыделения в дожигателе нецелесообразно, можно влиять на его температуру, изменяя расход метана, при этом незначительно изменять отношение воздух/метан с таким расчётом, чтобы тепловой поток РПО не изменялся.

Зависимости теплового потока дожигателя от расхода метана при различных расходах воздуха на парциальное окисление при неизменном токе батареи приведены на рис.3. Видно, что даже в узких пределах изменения расхода метана тепловой поток дожигателя изменяется значительно. Сильно влияет на изменение теплового потока дожигателя и изменение потока воздуха в РПО, причём тем значительней, чем меньше расход метана.

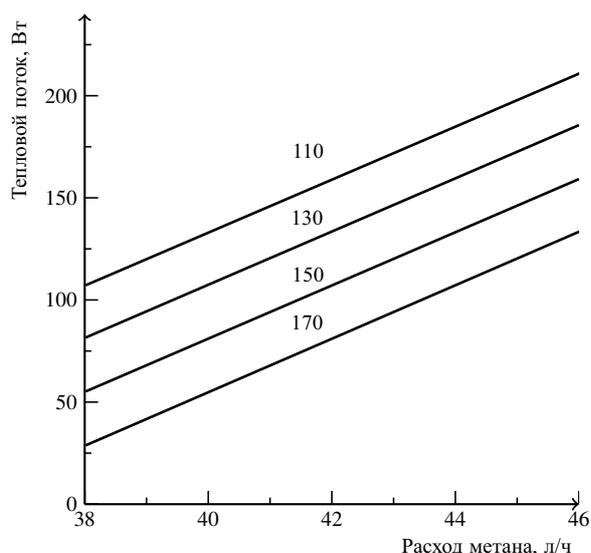


Рис. 3. Зависимость теплового потока дожигателя от расхода метана и расхода воздуха на парциальное окисление. Числа на линиях — расход воздуха на парциальное окисление в л/ч

Температурная зона батареи формируется за счёт тепловых потоков, генерируемых в РПО, батарее и дожигателе. Проведённый анализ показывает, что, изменяя ток батареи и расходы метана и воздуха, подаваемых в РПО, можно в широких пределах изменять тепловые потоки в указанных узлах установки. Это открывает возможность регулировать распределение температуры в батарее, создавая тем самым оптимальные условия для её работы.

2. СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Результаты, полученные в рамках теоретического рассмотрения, были сопоставлены с результатами, полученными ранее при испытаниях макета энергоустановки мощностью 100 Вт. Макет включал 16-элементную батарею трубчатых элементов, реактор парциального окисления метана, дожигатель и теплообменник. Единичный элемент представлял собой пробирку из электролита 10YSZ длиной 200 мм, диаметром 10 мм с толщиной стенки 0,4 мм. Элементы расположены в 4 ряда по 4 элемента в ряду и соединены последовательно по току. Во внешнее пространство пробирок поступал синтез-газ из РПО, внутрь пробирок поступал воздух.

Батарея размещена в средней части вертикальной керамической трубы с внутренним диаметром 48 мм, с толщиной стенки 5 мм, на внешней поверхности которой был размещён нихромовый стартовый нагреватель. РПО в виде цилиндра высотой 35 мм размещён над батареей; его конструкция

обеспечивает равномерное распределение синтез-газа в пространстве между пробирками. Дожигатель расположен ниже батареи; протяжённость зоны каталитического окисления остаточного топлива составляет примерно 30 мм. Ниже дожигателя расположен теплообменник, в котором воздух, подаваемый внутрь элементов, подогревался за счёт тепла выходящих анодных газов.

Труба помещена в кожух с теплоизоляцией из каолиновой ваты. Толщина слоя теплоизоляции 120 мм. Основные потери тепла происходят через стенки трубы за счёт теплопередачи через слой изоляции. Для контроля температуры батареи использовали термопары, горячие спаи которых находились на уровне верхней, средней и нижней частей батареи вблизи от элементов (в 2–3 мм).

После стартового разогрева и начала работы батареи нагреватель отключали, и установка работала в автотермическом режиме, т. е. поддержание рабочей температуры осуществлялось за счёт тепла, генерируемого узлами установки. Варьируя расходы метана и воздуха на парциальное окисление и ток в батарее можно было добиться, чтобы перепад температуры в пределах батареи был незначительным. Как правило, разность температур в трёх вышеупомянутых точках не превышала 10 °С.

На рис. 4 приведён фрагмент временной зависимости температуры верхней и средней части батареи в процессе длительных испытаний установки в различных режимах. На первом участке в РПО подавали смесь с параметрами $q_{\text{CH}_4} = 41.8 \pm 0.5$ л/ч и $q_{\text{возд.}} = 128 \pm 4$ л/ч. Батарея генерировала ток 11.7 ± 0.5 А при выходном напряжении 9.05 ± 0.05 В. Такие параметры соответствуют среднему тепловому потоку в РПО 48 Вт и тепловому потоку батареи 146 Вт. На втором участке параметры были изменены и поддерживались на следующем уровне: $q_{\text{CH}_4} = 37.7 \pm 0.4$ л/ч и $q_{\text{возд.}} = 1068 \pm 3$ л/ч, $I = 10.75 \pm 0.05$ А; напряжение при переходе к новым параметрам практически не изменилось. Средний тепловой поток в РПО составил 30 Вт, в батарее — 135 Вт.

Уменьшение тепловых потоков сопровождалось снижением температуры соответствующих участков батареи. Если на первом участке температура в пределах батареи составляла 800 ± 5 °С, то на втором она составила 750 ± 5 °С. Колебания температуры связаны с колебаниями расхода газов, подаваемых в РПО. В целом при изменении параметров газовых потоков в небольших пределах и поддержании их средних значений наблюдается изменение температуры также в узких пределах с сохранением её среднего значения.

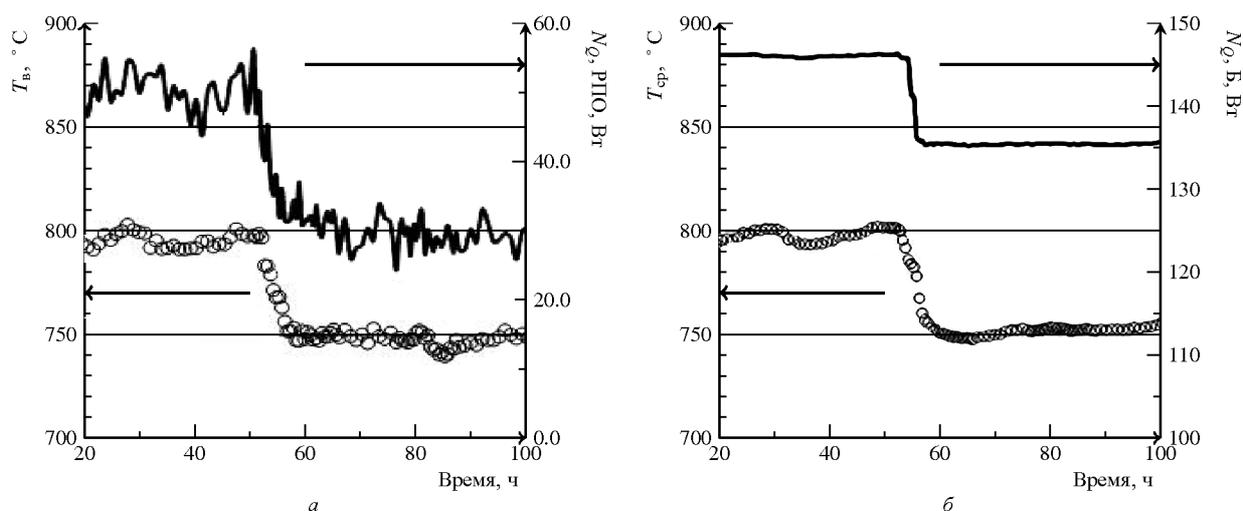


Рис. 4. Изменение температуры верхней части батарей и теплового потока РПО (а), и температуры средней части батарей и теплового потока батареи (б) во время испытаний

ВЫВОДЫ

Теоретические исследования показывают, что следующие параметры влияют на распределение температуры в батарее:

- расход метана;
- отношение воздух/метан в смеси, подаваемой в РПО;
- ток батареи.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке алгоритма для системы управления в составе энергоустановок на основе ТОТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственный контракт № 14.516.11.0108 от 14.10.2013 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demin A., Alderucci V., Ielo I., Fadeev G., Maggio G., Giordano N., Antonucci V. // Intern. J. Hydrogen Energy. 1992. Vol. 17. P. 451–458.
2. Elmer Th., Worall M., Riffat B. Saffa // 12th Intern. Conf. on Sustainable Energy Technologies (SET-2013). Hong Kong, 2013. P. 1–13.

3. Naimaster E. J., Sleiti A. K. // J. Energy and Buildings. 2013. Vol. 61. P. 153–160.
4. Bengt Sundén, Jinliang Yuan // Intern. J. Micro-Nano Scale Transport. 2010. Vol. 1. P. 37–55.

REFERENCES

1. Demin A., Alderucci V., Ielo I., Fadeev G., Maggio G., Giordano N., Antonucci V. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1992, vol. 17, pp. 451–458.
2. Elmer Th., Worall M., Riffat B. Saffa. 12th International Conference on Sustainable Energy Technologies (SET-2013). Hong Kong, 2013, pp. 1–13.

3. Naimaster E. J., Sleiti A. K. *J. Energy and Buildings*, 2013, vol. 61, pp. 153–160.
4. Bengt Sundén, Jinliang Yuan. *Int. J. of Micro-Nano Scale Transport*, 2010, vol. 1, pp. 37–55.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Дёмин Анатолий Константинович — канд. хим. наук, заведующий лабораторией, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург. Служебный телефон: (343) 374–54–31, e-mail: a.demin@ihte.uran.ru.

Чуйкин Александр Юрьевич — науч. сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург. Служебный телефон: +7 (343) 362–35–73, e-mail: chuykin@ihte.uran.ru

Горшков Максим Юрьевич — мл. науч. сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург. Служебный телефон: +7 (343) 362–35–73, e-mail: gorshkov@ihte.uran.ru

Ефремов Андрей Николаевич — мл. науч. сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург. Служебный телефон: +7 (343) 362–35–73, e-mail: andrey_effremuss@mail.ru

Хрустов Антон Владимирович — мл. науч. сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург. Служебный телефон: +7 (343) 362–32–63, e-mail: a_khrustov@ihte.uran.ru