

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

П. П. Иванов, Термодинамическое моделирование энергетических установок с твердооксидным топливным элементом, *ТВТ*, 2011, том 49, выпуск 4, 627–633

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 44.192.67.10

8 ноября 2024 г., 00:57:21



УДК 621.352:621.438

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК С ТВЕРДООКСИДНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ

© 2011 г. П. П. Иванов

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

Поступила в редакцию 10.12.2009 г.

Представлена математическая модель твердооксидного топливного элемента для исследования термодинамических циклов энергетических установок. Модель является одномерной в двух направлениях: в направлении течения топлива в подводящем канале и поперек плоскостей контакта электролита с электродами. Электрохимические реакции предполагаются в прилегающей к электролиту зоне ненулевой толщины. Исследуются природный газ в качестве топлива и его внутренняя паровая конверсия в пористом аноде. Передачи тепла рассматриваются с помощью модели обобщенного теплообменника, описываемого суммарными кривыми температуры от мощности для источников и стоков тепла. В качестве примера рассмотрена бинарная установка с топливным элементом при атмосферном давлении и субатмосферным газотурбинным утилизационным блоком.

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамический анализ энергетической установки подразумевает определение производительности имеющимися рабочими телами полезной работы и эффективности преобразования химической энергии и тепла в работу. Он предшествует стадии проектирования установки и не предполагает глубокой проработки отдельных компонентов и процессов. Например, при исследовании газотурбинных циклов компрессор и турбина с хорошей точностью могут быть представлены политропическим процессом на энтальпийно-энтропийной диаграмме рабочего тела, т.е. начальными и конечными параметрами и политропическим к.п.д., который оказывается весьма консервативным на множестве построенных машин.

Если речь идет о нетрадиционной энергетической установке, в которой, кроме турбин и компрессоров, имеется что-то типа топливного элемента, возникает вопрос об уровне описания нетрадиционного элемента. Очевидно, использовать всю мощь математической физики в виде трехмерных моделей неразумно, потому что в широких поисковых исследованиях это слишком затратно по времени и вместе с тем чревато ошибками сопоставления параметров модели и решаемой задачи. Так же можно ошибиться при чрезмерном упрощении модели.

Примером двумерного описания батареи топливных элементов при детальном расчете схемы гибридной энергетической установки с газовой турбиной является работа [1]. Но модель собственно электролитно-электродного узла (ЭЭУ) рассмотрена недостаточно: активационная поляризация задается сопротивлением, нет концентрационной поляризации. Противоположная ситуация наблюдается в работах [2, 3], в которых ЭЭУ описывается в терминах

поверхностных реакций, что является максимальным приближением к физике процессов, однако вызывает сомнение возможность использования таких моделей для расчета энергетических установок в целом.

По-видимому, пока не появилась эмпирическая статистика по твердооксидным топливным элементам, приемлемый компромисс между точностью и скоростью в их моделировании будет определяться растущей мощностью компьютера и накоплением знаний о физике процессов.

В настоящей работе для моделирования твердооксидного топливного элемента в рамках термодинамического анализа энергетической установки предлагается одномерная модель процесса по направлению течения топлива в подводящем канале (см. рис. 1). Эта продольная задача будет описываться дифференциальными уравнениями относительно рабочей площади топливного элемента. Правые части уравнений зависят от решения поперечной задачи в направлении, перпендикулярном плоскостям контакта электролита с электродами. В качестве поперечной задачи использована модель электролитно-электродного узла из работ [4, 5] с небольшой модификацией в части решения краевой задачи. В этой модели электрохимические процессы происходят в некотором объеме электрода, прилегающем к электролиту, а не концентрируются в плоскости интерфейса, что является математической абстракцией. Эта модель позволяет рассматривать реакцию окисления окиси углерода параллельно с реакцией окисления водорода, что немаловажно, если топливом является природный газ и в порах анода происходит внутренняя паровая конверсия метана. Предполагается, что топливный элемент имеет постоянную равную рабочей температуру, т.е. градиентами температуры в электродах, необходимых для вывода

генерируемого тепла, пренебрегается. Рабочая температура топливного элемента является константой в данном исследовании, потому что модель приведена в соответствие с одним конкретным экспериментом [6] с одной конкретной температурой 1073 К.

При моделировании энергетической установки в целом в настоящей работе выдерживается принцип максимальной простоты при соблюдении законов термодинамики. Например, окислитель может подводиться в противотоке к топливу и перпендикулярно к нему, но это усложняет расчеты, поэтому здесь рассматривается параллельное течение топлива и окислителя. Работа высокотемпературного топливного элемента обеспечивается сложной системой теплообменников, которые предлагается моделировать одним обобщенным теплообменником, где теплообменные поверхности и потоки теплоносителей могут неограниченно расщепляться для того, чтобы вписаться в суммарные кривые температуры от мощности для источников и стоков тепла. При этом появляется важный параметр, характеризующий процессы передачи тепла в установке, — минимальный температурный напор, который надо держать в поле зрения при определении эффективности преобразования энергии.

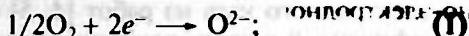
Конкретный вид рассмотренной энергетической установки — сочетание твердооксидного топливного элемента с субатмосферной газовой турбиной — представляется весьма перспективным, так как работает в сторону сглаживания основного противоречия в этой паре, которое состоит в том, что топливный элемент является источником малой единичной мощности, а газовая турбина, наоборот, большой. В субатмосферном диапазоне облегчается создание эффективных турбин малой мощности.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТВЕРДОКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

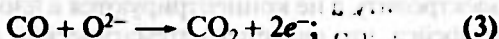
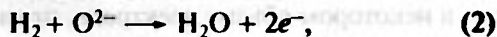
Температурные функции реакций

В модели твердооксидного топливного элемента рассматриваются следующие химические реакции:

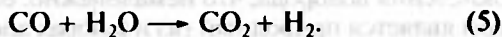
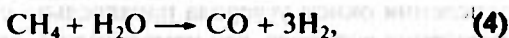
— на границе электролит—катод



— на границе электролит—анод



— в теле пористого анода



Если записать формулу реакции в следующем обобщенном виде:

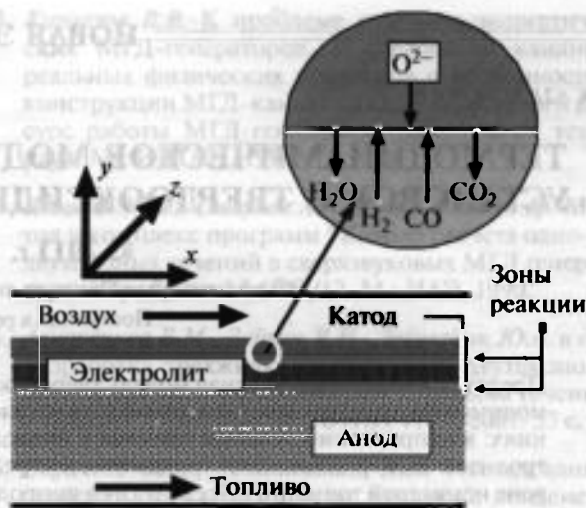
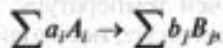


Рис. 1. Расчетная схема электролитно-электродного узла топливного элемента.

то энтальпийный, энтропийный эффекты (Δh , Δs), эффект по энергии Гиббса Δg и стандартные потенциалы E^0 могут быть вычислены как

$$\Delta h = -\sum a_i h_i + \sum b_j h_j, \tag{6}$$

$$\Delta s = -\sum a_i s_i + \sum b_j s_j,$$

$$\Delta g = \Delta h - T\Delta s, \quad E^0 = -\frac{\Delta g}{nF},$$

где F — число Фарадея.

Эти величины зависят только от температуры и, если принято упрощающее предположение о постоянстве температуры в топливном элементе, становятся константами задачи. Необходимые для их расчета значения энтальпии и энтропии для всех входящих компонент приведены в табл. 1 (данные из [7]).

Интегрируется система уравнений:

$$\frac{dM_i^f}{dA} = N_i^f \quad i \in \{H_2, H_2O, CO, CO_2, CH_4\};$$

$$\frac{dM^0}{dA} = N^0 \quad N^0 = -\frac{j}{4F};$$

$$\frac{dN_{chem}}{dA} = n_{chem}$$

$$\frac{dN_{ref}}{dA} = n_{ref}, \quad \frac{dN_{shift}}{dA} = n_{shift}, \quad \frac{dN_{el}}{dA} = n_{el}$$

$$n_{chem} = -\frac{j_{H_2}}{2F}(\Delta H_2 + \Delta H_1) - \frac{j_{CO}}{2F}(\Delta H_3 + \Delta H_1);$$

$$n_{ref} = N_{CH_4}^f \Delta H_{ref}, \quad n_{shift} = \left(N_{CO}^f - N_{CH_4}^f + \frac{j_{CO}}{2F} \right) \Delta H_{shift}$$

$$n_{el} = jU_{cell}$$

Здесь M_i^f – число молей компонент горючего, M^O – число молей кислорода, N_{chem} – мощность электрохимических реакций, N_{ref} – мощность реакции конверсии, N_{shift} – мощность реакции сдвига, N_{el} – электрическая мощность. Мощности реакций необходимы для определения выделяющегося тепла:

$$Q = N_{chem} + N_{ref} + N_{shift} - N_{el}$$

Интегрирование идет по переменной A , представляющей рабочую площадь топливного элемента. Начальные условия задачи Коши следующие:

$$M_i^f = G_f \frac{x_i}{0.001\mu_i}, M^O = G_A \frac{x_{O_2}}{0.001\mu_{O_2}}$$

$$N_{chem} = 0; N_{ref} = 0; N_{shift} = 0; N_{el} = 0.$$

Здесь G_f и G_A – расходы горючего и воздуха, x_i – весовая доля компонента, μ_i – молекулярный вес компонента.

Величины N_i^f , U_{cell} и j_{CO} являются результатом решения поперечной задачи, о чем будет сказано ниже. Плотность тока j – заданный параметр задачи ($j_{H_2} = j - j_{CO}$).

Идентификатор ΔH_i представляет собой энтальпийный эффект (см. (6)) i -й реакции из представленных уравнениями (1)–(5).

Поперечная задача

Поперечная задача состоит из процессов протекания тока через электроды и электролит и диффузии компонентов горючего и окислителя через пористые электроды. На аноде диффузия усложняется химическими реакциями паровой конверсии метана и сдвиговой реакции окиси углерода с паром.

Анод. На аноде решается краевая задача на отрезке y от нуля до толщины анода t_A (от интерфейса анода с подводящим каналом до интерфейса анода с электролитом) для системы уравнений:

$$\frac{d\phi_e}{dy} = -\frac{j_e}{\sigma^{eff}} \frac{dj_e}{dy} = R_a, \quad \frac{d\phi_i}{dy} = -\frac{j_i}{k^{eff}} \frac{dj_i}{dy} = -R_a; \quad (7)$$

$$\frac{dN_{H_2}}{dy} = 3R_4 + R_5 - \frac{v_{H_2}}{nF} j_e (1 - \beta); \quad (8)$$

$$\frac{dN_{H_2O}}{dy} = -R_4 - R_5 + \frac{v_{H_2O}}{nF} j_e (1 - \beta); \quad (9)$$

$$\frac{dN_{CO}}{dy} = R_4 - R_5 - \frac{v_{CO}}{nF} j_a \beta; \quad (10)$$

$$\frac{dN_{CO_2}}{dy} = R_5 + \frac{v_{CO_2}}{nF} j_e \beta; \quad (11)$$

$$\frac{dN_{CH_4}}{dy} = -R_4; \quad (12)$$

$$\frac{dp_i}{dy} = \sum_{j=1}^n \frac{RT}{pD_{ij}^{eff}} (p_j N_j - p_i N_j); \quad (13)$$

Таблица 1. Значения энтальпии и энтропии рассматриваемых компонент при 1073 К

	h , Дж моль ⁻¹	s , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
H ₂	31 362	168.2
H ₂ O	-199 880	235.6
CO	-81 019	236.8
CO ₂	-346 373	273.1
CH ₄	-12 399	253.6
e ⁻	22 303	47.49
O ²⁻	128 490	184.8
O ₂	33 945	245.9

$$\sigma^{eff} = \Phi \left(\frac{1 - \varepsilon}{\tau} \right) \sigma, \quad k^{eff} = (1 - \Phi) \left(\frac{1 - \varepsilon}{\tau} \right) k;$$

$$R_a = A_v \left(J_{0,ref}^{H_2} \left(\frac{p_{H_2}}{RTc_{H_2,ref}} \right)^{\gamma_{H_2}} + J_{0,ref}^{CO} \left(\frac{p_{CO}}{RTc_{CO,ref}} \right)^{\gamma_{CO}} \right) \times \left[\exp \left(\alpha \frac{nF\eta}{RT} \right) - \exp \left(-(1 - \alpha) \frac{nF\eta}{RT} \right) \right]; \quad (14)$$

$$R_4 = k_4^+ p_{CH_4} p_{H_2O} - k_4^- p_{CO} p_{H_2}^3;$$

$$R_5 = k_5^+ p_{CO} p_{H_2O} - k_5^- p_{CO_2} p_{H_2};$$

Здесь ϕ_e – потенциал частиц с электронной проводимостью, В; ϕ_i – потенциал частиц с ионной проводимостью, В; j_e – плотность электронного тока, А м⁻²; j_i – плотность ионного тока, А м⁻²; σ – электронная проводимость, См м⁻¹; k – ионная проводимость, См м⁻¹; R_a – объемная плотность тока от реакции окисления водорода и окиси углерода, А м⁻³; A_v – удельная реакционная поверхность, м² м⁻³; $J_{0,ref}^{H_2}$ – обменный ток от реакции окисления водорода, А м⁻²; $c_{H_2,ref}$ – опорная концентрация водорода, моль м⁻³; γ_{H_2} – порядок реакции окисления водорода; $J_{0,ref}^{CO}$ – обменный ток от реакции окисления CO, А м⁻²; $c_{CO,ref}$ – опорная концентрация CO, моль м⁻³; γ_{CO} – порядок реакции окисления CO; α – коэффициент симметрии при обмене зарядом; n – число молей электронов на моль реагента; R – газовая постоянная; $\eta = \phi_i - \phi_e$ – активационная поляризация на аноде, В; v_i – стехиометрический коэффициент реагента в реакциях окисления (2) и (3); D_{ij}^{eff} – эффективные коэффициенты диффузии, м² с⁻¹; N_i – мольные потоки компонент, моль м⁻² с⁻¹; p_i – парциальные давления компонент, Па; p – полное давление, Па; R_4 и R_5 – мольные скорости реакций конверсии (4) и сдвига (5), моль м⁻³ с⁻¹; D_i^e – эффективные коэффициенты диффузии; k_4^+ (м⁻³ Па⁻² с⁻¹) и k_4^- (м⁻³ Па⁻⁴ с⁻¹) – константы ско-

ростей прямой и обратной реакции конверсии; k_5^+ ($\text{м}^{-3} \text{Па}^{-2} \text{с}^{-1}$) и k_5^- ($\text{м}^{-3} \text{Па}^{-2} \text{с}^{-1}$) — константы скоростей прямой и обратной реакции сдвига.

Граничные условия следующие:

— на стыке анода с электролитом ($y = t_a$) $j_e = 0$; $j_i = j$; $N_i = 0$;

— на поверхности контакта с подводящим каналом ($y = 0$) $j_e = j$; $j_i = 0$; $p_i = p_i^0$. Верхний индекс "0" обозначает парциальное давление в подводящем канале.

Решение этой краевой задачи "в лоб" достаточно трудоемко, и не в последнюю очередь из-за специфики системы: уравнения (8)–(13) равномерно работают по всей толщине анода, в то время как уравнения (7) имеют смысл только в тонком слое анода, прилегающем к электролиту. Для ускоренного получения решения к уравнениям (7) необходимо применить особый подход.

Результативными оказываются замены $\eta = \phi_i - \phi_e$ и $j_i = j - j_e$ и выбор j_e в качестве независимой переменной. Из четырех уравнений (7) остаются два с понятными начальными условиями задачи Коши

$$\frac{d\eta}{dj_e} = \frac{-j \frac{1}{k^{\text{эфф}}} + j_e \left(\frac{1}{k^{\text{эфф}}} + \frac{1}{\sigma^{\text{эфф}}} \right) dy}{R_a} = \frac{1}{R_a}, \quad (15)$$

$$\eta = 0, \quad y = 0 \quad \text{при} \quad j_e = j.$$

Надо сразу признать, что $\eta = 0$ дает особую точку, при этом R_a в знаменателе обращается в нуль, так что надо начать интегрирование не с нуля, а с какой-нибудь малой величины, но этот произвол практически не сказывается на точности. Переменная y не входит явно в правые части уравнений, поэтому ее значения апостериори можно сдвинуть так, чтобы выполнялось условие $y = t_a$ при $j_e = 0$. Кроме того, система (15) становится задачей Коши только в предположении, что известны парциальные давления p_{H_2} и p_{CO} , которые входят в R_a .

В аналогичном предположении, при известных парциальных давлениях и j_{H_2} и j_{CO} , задачей Коши становится система (8)–(12) с нулевыми начальными условиями при $y = t_a$ и интегрировании в сторону $y = 0$.

В предположении, что известны мольные потоки N_i , задачей Коши становится система (13) с начальными условиями $p_i = p_i^0$ при $y = 0$.

Сказанное выше может быть положено в основу специального итерационного метода решения краевой задачи, состоящего в последовательном повторении задач Коши с сохранением параметров связи, а именно:

— система (15) при заданных (сохраненных) p_i ;

— система (8)–(12) при заданных (сохраненных) p_i и сохраненных j_{H_2} и j_{CO} ;

— система (13) при сохраненных N_i .

При интегрировании итерационным методом Эйлера запоминать надо значения фазовых координат в конце каждого шага. Хорошая сходимость обеспечивается следующей рекуррентной формулой:

$$p_i^{A,n} = p_i^{A,n-2} + \frac{p_i^{A,n-2} - p_i^{P,n-2}}{\frac{p_i^{P,n-1} - p_i^{P,n-2}}{p_i^{A,n-1} - p_i^{A,n-2}} - 1}.$$

Здесь верхний индекс A обозначает значение априори, P — апостериори, n — номер итерации.

Как видно из (14), распределение плотности тока j между составляющими j_{H_2} и j_{CO} определяется эмпирическими константами $J_{0,\text{ref}}^{\text{H}_2}$ и $J_{0,\text{ref}}^{\text{CO}}$, а также парциальными давлениями p_{H_2} и p_{CO} :

$$\beta = \frac{j_{\text{CO}}}{j_{\text{H}_2} + j_{\text{CO}}} = \frac{J_{0,\text{ref}}^{\text{CO}} \left(\frac{p_{\text{CO}}}{RTc_{\text{CO,ref}}} \right)^{\gamma_{\text{CO}}}}{J_{0,\text{ref}}^{\text{H}_2} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{RTc_{\text{H}_2,\text{ref}}} \right)^{\gamma_{\text{H}_2}} + J_{0,\text{ref}}^{\text{CO}} \left(\frac{p_{\text{CO}}}{RTc_{\text{CO,ref}}} \right)^{\gamma_{\text{CO}}}}. \quad (16)$$

В рассматриваемой модели η представляет собой активационную поляризацию как для одного, так и для другого процесса окисления. Однако обратимые потенциалы реакций E_i^1 , вычисляемые по формуле Нернста в зависимости от стандартных потенциалов E_i^0 и парциальных давлений p_{H_2} и p_{CO} , различны для реакций окисления водорода и СО:

$$E_{\text{H}_2}^1 = E_{\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2,0}} \quad E_{\text{CO}}^1 = E_{\text{CO}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}.$$

Средний обратимый потенциал должен быть равен сумме рабочего напряжения анода U_{anode} и активационной поляризации:

$$E^1 = U_{\text{anode}} + \eta = \frac{E_{\text{H}_2}^1 j_{\text{H}_2} + E_{\text{CO}}^1 j_{\text{CO}}}{j_e}, \quad (17)$$

т.е. происходит выравнивание обратимых потенциалов реакций окисления водорода и СО.

В зоне электрохимических реакций все параметры можно представить в виде функций от электронного тока j_e , что позволяет получить из (16) и (17) средние значения относительного тока от окисления СО и рабочего напряжения анода, используемые в продольной задаче:

$$\beta = \frac{1}{j} \int_0^j \beta(j_e) dj_e \quad U_{\text{anode}} = \frac{1}{j} \left(\int_0^j E^1(j_e) dj_e - \int_0^j \eta(j_e) dj_e \right).$$

Катод. На катоде зона электрохимической реакции описывается той же, что и на аноде, системой

Таблица 2. Параметры модели (по умолчанию из [5])

Удельная реакционная поверхность, $\text{м}^2\text{м}^{-3}$	A_v	2.65e6
Пористость	ε	0.35 [8]
Извилистость	τ	3.5 [8]
Доля частиц с электронной проводимостью	Φ	0.5
Диаметр пор, мкм	d_p	1
Электронное сопротивление анода, м См^{-1}		$2.98e - 5 \exp\left(-\frac{1332}{T}\right)$
Электронное сопротивление катода, м См^{-1}		$8.11e - 5 \exp\left(\frac{600}{T}\right)$
Обменный ток от реакции окисления водорода, А м^{-2}	$J_{0,\text{ref}}^{\text{H}_2}$	1320
Опорная концентрация водорода, моль м^{-3}	$c_{\text{H}_2,\text{ref}}$	10.78
Порядок реакции окисления водорода	γ_{H_2}	0.5
Обменный ток от реакции окисления CO, А м^{-2}	$J_{0,\text{ref}}^{\text{CO}}$	528 [9]
Опорная концентрация CO, моль м^{-3}	$c_{\text{CO},\text{ref}}$	10.78 [9]
Порядок реакции окисления CO	γ_{CO}	0.5 [9]
Обменный ток от реакции восстановления O_2 , А м^{-2}	$J_{0,\text{ref}}^{\text{O}_2}$	200
Опорная концентрация O_2 , моль м^{-3}	$c_{\text{O}_2,\text{ref}}$	2.38
Порядок реакции восстановления O_2	γ_{O_2}	0.5
Коэффициент симметрии при обмене зарядом	α	0.5
Число молей электронов на моль реагента	n	2

(7). Аналогом системы (8)–(12) является одно уравнение:

$$\frac{dN_{\text{O}_2}}{dy} = -\frac{v_{\text{O}_2}}{nF} j_e$$

Уравнение (13) используется без изменения. Аналогом (14) является

$$R_c = A_v J_{0,\text{ref}}^{\text{O}_2} \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{RT c_{\text{O}_2,\text{ref}}} \right)^{\gamma_{\text{O}_2}} \times \left[\exp\left(\alpha \frac{nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-(1-\alpha) \frac{nF\eta}{RT}\right) \right]$$

С помощью той же специальной процедуры, которая была применена на аноде, можно решить крайнюю задачу и получить среднее рабочее напряжение на катоде

$$U_{\text{cathode}} = \frac{1}{j} \int_0^j \left(E_{\text{O}_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{\text{O}_2}(j_e)}{101300} \right) dj_e - \frac{1}{j} \int_0^j \eta(j_e) dj_e$$

Электролит. Электролит определяет омическую поляризацию

$$\eta^{\text{Ohm}} = \frac{j t_e}{\sigma_e}$$

Здесь t_e – толщина электролита, σ_e – проводимость электролита [8]:

$$\sigma_{el} = \frac{3.6e7}{T} \exp\left(-\frac{8e4}{RT}\right) [\text{См м}^{-1}].$$

Рабочее напряжение элемента. Рабочее напряжение элемента определяется как

$$U_{\text{cell}} = U_{\text{anode}} + U_{\text{cathode}} - \eta^{\text{Ohm}}$$

ПОДГОНКА К ЭКСПЕРИМЕНТУ

Для контроля работоспособности модели выбраны экспериментальные данные из работы [6], полученные при температуре 1073 К и давлении 1 атм для водорода. Известны толщины анода – 1.22 мм, катода – 30 мкм и электролита – 25 мкм.

Параметры модели, заимствованные в основном из [5] для сравнения с экспериментом, приведены в табл. 2.

Эффективные коэффициенты диффузии D_{ij}^{eff} образованы из коэффициентов взаимодиффузии D_{ij} и кнудсеновской диффузии $D_{i,K}$:

$$D_{ij}^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon D_{ij} D_{i,K}}{\tau D_{ij} + D_{i,K}}, \quad D_{i,K} = \frac{2d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}$$

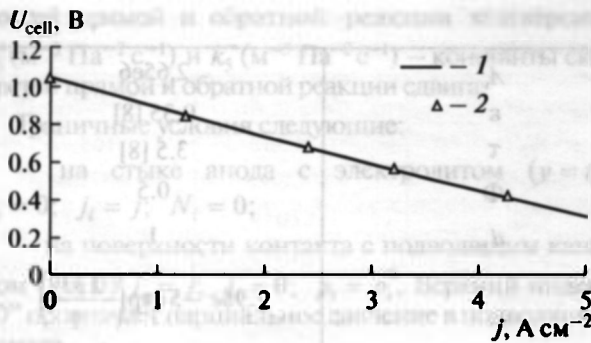


Рис. 2. Сравнение расчетной (1) вольт-амперной характеристики электролитно-электродного узла с экспериментальными данными (2).

Коэффициенты взаимодиффузии заимствованы из [9, 10]: $D_{H_2, H_2O} = 7.68$, $D_{H_2, CO} = 6.45$, $D_{H_2, CO_2} = 8.67$, $D_{H_2, CH_4} = 9$, $D_{H_2, OCO} = 2.22$, $D_{H_2, OCO_2} = 1.71$, $D_{H_2, OCH_4} = 7.71$, $D_{CO, CO_2} = 1.41$, $D_{CO, CH_4} = 2.85$, $D_{CO_2, CH_4} = 2.3$, $D_{O_2, N_2} = 1.83$.

На рис. 2 приведены рассчитанная вольт-амперная характеристика для 94%-ного водорода 1 и экспериментальные данные 2 из [6]. Хорошее совпадение получено при трехкратном увеличении исходных коэффициентов диффузии и увеличении плотности обменного тока на катоде от 200 до 936 $A m^{-2}$.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА С ТВЕРДОКСИДНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ

Схема установки с твердооксидным топливным элементом и субатмосферной газовой турбиной приведена на рис. 3.

Горючее и окислитель подаются в топливный элемент (ТЭ) при атмосферном давлении (позиции 6 и 10). Температура их должна быть равна рабочей температуре электрохимического процесса (здесь 1073 К). Известно, что при нагревании метана выпадает сажа, что недопустимо. Поэтому в качестве горючего используется смесь метана 1 с паром 2 через теплообменник 2–4 в соотношении, стехиометрическом по отношению к реакции паровой конверсии метана. Эта смесь доводится до рабочей температуры в теплообменнике 5–6. Если в 6 достигается термодинамическое равновесие, то может иметь место предварительная конверсия существенной доли метана вне топливного элемента. Однако в простом теплообменнике, без катализаторов, реакция идет плохо. Поэтому в качестве допущения всю конверсию оставляем на внутренний процесс в аноде. Окислитель – воздух из атмосферы – нагревается до рабочей температуры в теплообменнике 3–10.

На выходе из топливного элемента разбавленные паром и углекислым газом остатки горючего по линии 12 и обедненный кислородом воздух по линии

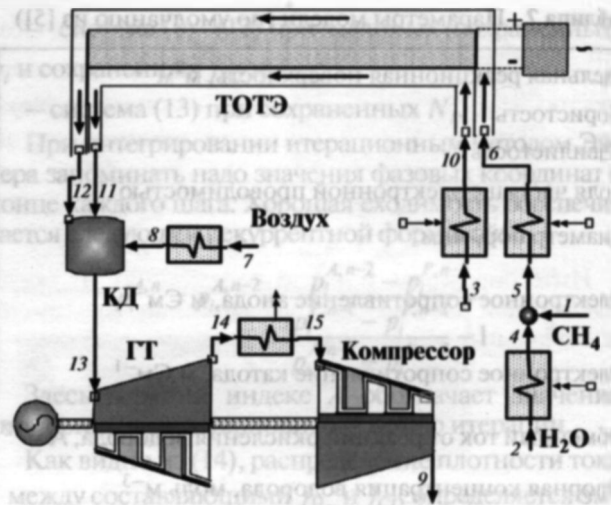


Рис. 3. Схема энергетической установки с твердооксидным топливным элементом (ТОТЭ) и субатмосферной газовой турбиной (ГТ).

11 подаются в камеру дожига (КД) вместе с дополнительным подогретым воздухом по линии 7–8. Дополнительный воздух необходим для того, чтобы ограничить температуру перед турбиной 13 на максимально допустимом уровне 1600 К при неполном использовании топлива в топливном элементе.

На выходе турбины стоит регенеративный теплообменник 14–15, на холодной стороне которого располагаются все указанные на схеме нагреватели рабочих сред: 2–4, 5–6, 3–10 и 7–8.

Теплообменные поверхности на схеме закреплены на нитках соответствующих рабочих тел (теплоносителей) как источники и стоки тепла. В термодинамической модели энергетической установки достаточно сохранять равенство сумм передаваемых и воспринимаемых тепловых мощностей и минимально допустимый температурный напор между суммарными кривыми зависимости температуры от тепловой мощности для источников и стоков тепла.

Параметры рабочих тел в помеченных точках схемы на рис. 3 приведены в табл. 3. При расходе метана 50 г/с мощность топливного элемента составляет 1516 кВт, турбины – 175.4 кВт. Величина к.п.д. установки равна 67.5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена математическая модель твердооксидного топливного элемента с несущим анодом для термодинамического анализа энергетической установки, описывающая внутреннюю паровую конверсию метана и объемное протекание электрохимических процессов. Для сокращения времени счета используется эффективная процедура решения краевой задачи сведением ее к последовательности задач Коши.

Таблица 3. Параметры рабочих тел в помеченных точках рис. 3

Позиция на рис. 3	p , МПа	T , К	h , кДж/кг	G , кг/с
1	0.1013	298.2	-3529	0.05000
2	0.1013	298.2	-15155	0.06188
3	0.1013	298.2	300.7	0.9457
4	0.1013	377.6	-12562	0.06188
5	0.1013	338.3	-8525	0.1119
6	0.1013	1073	-6482	0.1119
7	0.1013	298.2	300.7	0
8	0.1013	1000	1054	0
10	0.1013	1073	1138	0.9457
11	0.1013	1073	1156	0.7676
12	0.1013	1073	-9351	0.2958
13	0.1013	1294	-1767	1.063
14	0.04350	1110	-2028	1.063
15	0.04350	300.0	-3350	1.063
16	0.1013	322.1	-3267	1.063

В качестве примера рассчитаны характеристики бинарной установки с топливным элементом при атмосферном давлении и субатмосферной газовой турбиной.

Оригинальным моментом в работе является описание свойств рабочих тел и термодинамики электрохимических реакций с помощью базы данных ИВАНТЕРМО, являющейся одним из наиболее полных и авторитетных в мире источников свойств индивидуальных веществ. Новым является также обобщенное рассмотрение теплового баланса установки с помощью суммарных кривых температуры от мощности для источников и стоков тепла. Основным достижением работы является усовершенствование одной из продвинутых моделей электролитно-электродного узла до состояния, пригодного для термодинамического анализа схем энергетических установок с твердооксидным топливным элементом.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-08-00094-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stiller C., Thorud B., Seljebu S. et al.* Finite-Volume Modeling and Hybrid-Cycle Performance of Planar and Tubular Solid Oxide Fuel Cells // *J. Power Sources*. 2005. V. 141. P. 227.
2. *Zhu H., Kee R.J.* Modeling Distributed Charge-Transfer Processes in SOFC Membrane Electrode Assemblies // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. P. B715.
3. *Bessler W.G.* A New Computational Approach for SOFC Impedance from Detailed Electrochemical Reaction-Diffusion Models // *Solid State Ionics*. 2005. V. 176. P. 997.
4. *Hussain M.M., Li X., Dincer I.* Mathematical Modeling of Planar Solid Oxide Fuel Cells // *J. Power Sources*. 2006. V. 161. P. 1012.
5. *Hussain M.M., Li X., Dincer I.* A General Electrolyte-Electrode-Assembly Model for the Performance Characteristics of Planar Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells // *J. Power Sources*. 2009. V. 189. P. 916.
6. *Jiang Y., Virkar A.V.* Fuel Composition and Diluent Effect on Gas Transport and Performance of Anode-Supported SOFCs // *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150. P. A942.
7. *Белов Г.В., Иорш В.С., Юнзман В.С.* Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием ИВАНТЕРМО для Windows // *ТВТ*. 2000. Т. 38. № 2. С. 209.
8. *Zhu H., Kee R.J., Janardhanan V.M. et al.* Modeling Elementary Heterogeneous Chemistry and Electrochemistry in Solid Oxide Fuel Cells // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. P. A2427.
9. *Suwanwarangkul R., Croiset E., Entchev E. et al.* Experimental and Modeling Study of Solid Oxide Fuel Cell Operating With Syngas Fuel // *J. Power Sources*. 2006. V. 161. P. 308.
10. *Sunde S.* Simulations of Composite Electrodes in Fuel Cells // *J. Electroceramics*. 2000. V. 5(2). P. 153.