

УДК 621.352.6

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

© 2023 г. А. З. Жук, П. П. Иванов\*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

\*E-mail: peter-p-ivanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.01.2023 г.

После доработки 26.06.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Определены термодинамические характеристики электрохимического процесса в твердооксидном топливном элементе с использованием физической модели, учитывающей внутреннюю конверсию метана. Эти характеристики могут быть полезным инструментом для исследования термодинамических циклов энергетических установок без физического расчета процессов в топливном элементе. В качестве исходных данных при их использовании служат коэффициент нагрузки и удельное поверхностное сопротивление мембранно-электродного узла.

DOI: 10.31857/S0040364423050216

### ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (SOFC) отличаются от других рядом преимуществ. В обзоре [1] отмечаются следующие характеристики:

– большая устойчивость к наличию в топливе соединений серы (например,  $H_2S$  и  $CO_2$ );

– не происходит отравления угарным газом, наоборот, он даже может служить топливом;

– высокая рабочая температура открывает широкий простор для создания гибридных установок, например, с использованием газовых турбин.

Последнее преимущество, если посмотреть с другой стороны, скорее, недостаток, гибридизация является мерой вынужденной, потому что в электрохимическом процессе не удастся достаточно полно преобразовать химическую энергию топлива в электроэнергию. Попутно генерируется тепло довольно высокого потенциала, которое и жалко, и вредно сбрасывать в окружающую среду.

Толерантность SOFC к примесям кардинально увеличивает для них спектр потенциальных топлив. Становятся приемлемыми как дешевый водород, получаемый с помощью паровой конверсии метана, так и синтез-газ, получаемый путем газификации твердого топлива.

В последнее время активно обсуждаются хорошие перспективы SOFC в рамках технологии power-to-gas (P2G) [2]. Суть данной технологии заключается в том, что в период избытка мощности в системе возобновляемая энергия используется для производства водорода с помощью электролиза воды или пара, и тем самым SOFC получают чистое топливо. Перспективы SOFC в более

широком плане, конечно же, связаны с возможностью работать на нормальном энергетическом топливе, хотя бы на природном газе.

Энергетическая установка с SOFC на природном газе (или, для простоты, на метане) может включать в себя реактор для паровой конверсии метана с использованием тепла, вырабатываемого топливным элементом. Такую синергетическую связь между электрохимическим процессом и процессом конверсии можно организовать непосредственно внутри топливного элемента. В этом случае можно считать, что топливный элемент работает на метане, хотя на границе анод–электролит в реакции окисления участвуют только водород и CO. Метан конвертируется внутри пористого анода в  $H_2$  и CO. Монооксид углерода частично сам участвует в электрохимическом процессе, частично генерирует водород в сдвиговой реакции с водой. Такие твердооксидные топливные элементы с внутренней конверсией метана являются предметом интенсивных экспериментальных и расчетных исследований [3–5].

В настоящей работе рассмотрены суммарные термодинамические характеристики твердооксидных топливных элементов изолированно от гибридных схем, в составе которых они находятся. Это позволяет дистанцироваться от большого спектра возможностей утилизации тепла и больше внимания уделить собственно характеристикам SOFC, особенно сравнительно внешней и внутренней конверсий метана.

Расчеты для топливного элемента проведены с помощью одномерной модели [6] процесса по направлению течения топлива в подводящем кана-

ле. В этой модели продольная задача описывается 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 мембранно-электродного узла из работ [7, 8] с небольшой модификацией в части решения краевой задачи. Набор исходных данных модели дополнен из работ [9–11]. В данной 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 рабочую температуру, т.е. градиентами температуры в электродах, необходимых для вывода генерируемого тепла, можно пренебречь. Модель приведена в соответствии с экспериментом [12].

### 1. РАСЧЕТНАЯ СХЕМА

Схема топливного элемента как часть схемы гибридной энергетической установки показана на рис. 1. Она содержит все, что касается рабочих тел топливного элемента. Параметры рабочих тел — температура и расход (давление везде предполагается атмосферным), для заданного расхода метана 0.05 кг/с, коэффициента избытка окислителя 1.1, коэффициента использования топлива 0.9927, плотности тока 0.3 А/см<sup>2</sup> и рабочей температуры топливного элемента 1073 К в отмеченных точках схемы рис. 1 приведены в табл. 1.

Топливо (метан) поступает на схеме в точке 1. В точке 2 к нему примешивается пар в количестве в 100 раз меньше (в данном случае) необходимого для полной конверсии метана. Между позициями 3 и 5 смесь подогревается до рабочей температуры перед входом в анодное пространство. Воздух тоже подогревается до рабочей температуры на участке 10–11 перед входом в катодное пространство. Анодный и катодный газы из топливного элемента сливаются в точке 8. При

этом температура повышается до 1110 К из-за того, что топливо не было использовано полностью. Тепло от охлаждения газов до температуры окружающей среды на участке 8–9 идет на подготовку пара на участке 4–2 и на подогрев топливной смеси на 3–5 и воздуха на 10–11. Суммарные  $TQ$ -диаграммы для источников и стоков тепла с учетом четырех указанных на схеме рис. 1 теплообменных участков показаны на рис. 2. Выглядят они идеально — для всего диапазона тепловой мощности  $Q$  сдвиг диаграмм по температуре составляет величину чуть больше 35 (обычно принимаемый минимум для теплового расчета энергетических установок).

В тепловом балансе, иллюстрируемом  $TQ$ -диаграммами, не участвует тепло, генерируемое в SOFC. Это — отдельный потенциал для утилиза-

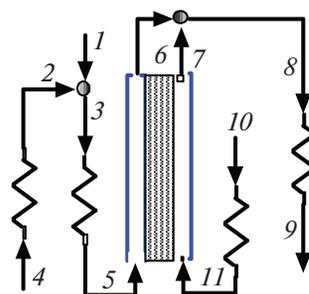


Рис. 1. Схема топливного элемента.

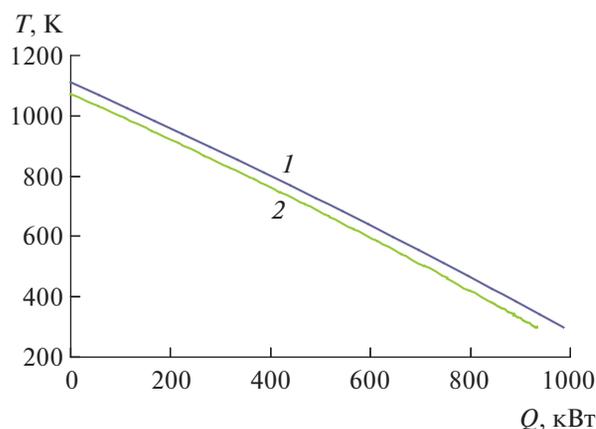


Рис. 2. Суммарные  $TQ$ -диаграммы для источников (1) и стоков (2) тепла для схемы на рис. 1.

Таблица 1. Температура и расход рабочих тел в меченых точках схемы на рис. 1

№	$T$ , К	$m$ , кг/с	№	$T$ , К	$m$ , кг/с
1	298.2	0.05	7	1073	0.7492
2	377.6	0.000619	8	1110	0.9963
3	299	0.05062	9	298.1	0.9963
4	298.2	0.000619	10	298.2	0.9457
5	1073	0.05062	11	1073	0.9457
6	1073	0.2471			

ционного блока. Электрическая мощность SOFC составляет 1931 кВт (0.77 от теплотворной способности метана). Тепловая мощность для получения в утилизационном блоке дополнительной электрической мощности – 518.8 кВт.

## 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

Суммарные термодинамические характеристики электрохимического процесса в топливном элементе, рассчитанном по схеме на рис. 1, можно определить следующим образом. Используемая расчетная модель [6] оперирует объектами типа рабочее тело, которые характеризуются расходом, температурой, давлением, энтальпией и энтропией:

$$W \equiv \{m, T, p, h, s\}.$$

Характеристики этих объектов заданы или определены расчетом на входе в SOFC и на выходе из него:  $W_5$  – для смеси метана и водяного пара на входе в анод;  $W_{11}$  – воздуха на входе в катод;  $W_6$  – анодного газа – остатка топлива в смеси с продуктами окисления;  $W_7$  – катодного газа – обедненного кислородом воздуха.

Законы сохранения массы и энергии с помощью этих характеристик записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} W_6^m + W_7^m &= W_5^m + W_{11}^m, \\ W_6^m W_6^h + W_7^m W_7^h + N_{FC} + Q_{FC} &= W_5^m W_5^h + W_{11}^m W_{11}^h. \end{aligned}$$

Здесь верхний индекс  $m$  обозначает расход,  $h$  – энтальпию;  $N_{FC}$ ,  $Q_{FC}$  – электрическая и тепловая мощности, генерируемые в топливном элементе.

Энтальпийный и энтропийный эффекты электрохимической реакции ( $\Delta H$  и  $\Delta S$ ) и эффект по функции Гиббса  $\Delta G$  определяются в тех же терминах как:

$$\begin{aligned} \Delta H &= W_6^m W_6^h + W_7^m W_7^h - W_5^m W_5^h - W_{11}^m W_{11}^h, \\ \Delta S &= W_6^m W_6^s + W_7^m W_7^s - W_5^m W_5^s - W_{11}^m W_{11}^s, \\ \Delta G &= \Delta H - T \Delta S. \end{aligned}$$

Имеет место тождество

$$\Delta H = N_{FC} + Q_{FC}. \quad (1)$$

Так как величина электрической мощности известна из расчета, формула (1) используется для определения тепловой мощности.

Коэффициент  $\eta_T$ , определяющий экзо- или эндотермический характер реакции, определяется по формуле

$$\eta_T = 1 - \frac{Q_{FC}}{\Delta H}.$$

Его называют обычно термодинамическим или идеальным термическим КПД, имея в виду ситуацию, когда характер реакции экзотермический,  $\Delta G = N_{FC}$  и формулу для  $\eta_T$  можно представить в виде

$$\eta_T = \frac{\Delta G}{\Delta H}. \quad (2)$$

Электродвижущая сила (ЭДС) электрохимической реакции  $E_0$  определяется выражением

$$E_0 = \frac{-\Delta G}{4FM_{O_2}},$$

где  $M_{O_2}$  – мольный расход кислорода через мембрану.

Коэффициент нагрузки рассчитывается по формуле

$$k = -N_{FC} / \Delta G. \quad (3)$$

По коэффициенту нагрузки определяется среднее рабочее напряжение ячейки:

$$V_c = kE_0.$$

Важной характеристикой совершенства топливного элемента является удельное поверхностное сопротивление мембранно-электродного узла:

$$R_{МЕА} = \frac{E_0(1-k)}{i_c}. \quad (4)$$

При расчете параметров топливного элемента его величина находится по заданному значению плотности тока  $i_c$ . В последнее время в экспериментальных работах  $R_{МЕА}$  публикуется как достижение (чем меньше, тем лучше). Пользуясь экспериментальным значением  $R_{МЕА}$ , можно на основе термодинамики без модельного расчета для топливного элемента получить достижимую плотность тока  $i_c$  и далее рабочую площадь топливного элемента:

$$A = \frac{N_{FC}}{i_c V_c}. \quad (5)$$

Определенные в данном разделе термодинамические характеристики электрохимического процесса для расчетного режима, параметры рабочих тел в котором представлены в табл. 1, приведены в первой строке табл. 2.

Результаты расчетов показывают, что вариация плотности тока почти не влияет на такие термодинамические характеристики, как  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\eta_T$  и  $E_0$ , и сильно влияет на остальные из табл. 2 (табл. 3). Влияние плотности тока на электрическую и тепловую мощности вполне логично – чем меньше плотность тока, тем больше первая и меньше вторая. Но, согласно формуле (5), происходит это за счет увеличения рабочей площади топливного элемента, т.е. имеет место типичная

**Таблица 2.** Термодинамические характеристики электрохимического процесса в расчетном режиме для плотности тока  $i_c = 0.3 \text{ A/cm}^2$ 

$N_{FC}$	$Q_{FC}$	$\Delta H$	$\Delta G$	$\eta_T$	$E_0$	$k$	$V_c$	$R_{MEA}$
1931	518.8	2450	2399	0.979	1.012	0.8052	0.8261	0.6573
1926	1176	3102	2190	0.7061	0.9242	0.8794	0.8227	0.3715
1039	-90	948.8	1353	1.426	1.133	0.7676	0.8618	0.878

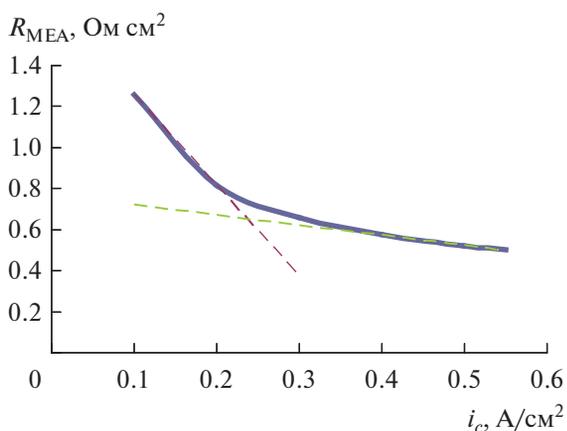
**Таблица 3.** Зависимость термодинамических характеристик электрохимического процесса от плотности тока

$i_c$	$N_{FC}$	$Q_{FC}$	$k$	$R_{MEA}$
0.1	2101	348.9	0.876	1.255
0.2	2013	437.9	0.839	0.8148
0.3	1931	518.8	0.8052	0.6573
0.4	1852	598.3	0.7727	0.5749
0.5	1775	675.2	0.7418	0.522
0.55	1737	709	0.7273	0.5011

инженерная задача – увеличение полезного эффекта достигается ростом затрат. Обычно в этой тенденции просматривается оптимум. Его легко заметить на кривой зависимости  $R_{MEA}(i_c)$  на рис. 3. Видно, что при снижении плотности тока  $R_{MEA}$  сначала растет медленно, потом начинается рост с большой интенсивностью. С помощью касательных к крайним участкам кривой довольно просто найти границу между этими двумя участками кривой. Зависимость  $k$  от плотности тока линейная:  $k = -0.3292i_c + 0.9061$ .

### 3. СОСТАВ ТОПЛИВА НА ВХОДЕ В SOFC

Ситуация с топливом, промоделированная выше, когда метан смешивается с незначительным количеством пара и нагревается до рабочей темпе-

**Рис. 3.** Зависимость удельного поверхностного сопротивления мембранно-электродного узла от плотности тока; штриховые прямые – касательные к крайним участкам кривой.

ратуры SOFC, является сильно идеализированной, потому что равновесный нагрев метана приводит к неприемлемому выпадению сажи. Единственным оправданием такого подхода является необходимость использования катализатора для проведения реакции конверсии метана, что является намерением на сохранение неизменного состава метана при быстром нагреве без катализатора.

Однако альтернативную ситуацию тоже надо рассмотреть: равновесный состав на входе в SOFC. Оказывается, равновесный состав без выпадения сажи возможен только при почти полной паровой конверсии метана, т.е. при внешней конверсии метана в отличие от внутренней, имевшей место в предыдущем анализе.

Таким образом, второй расчетный режим, рассмотренный в настоящей работе, это режим с внешней конверсией метана. Расчетная схема на рис. 1 остается неизменной. Необходимые параметры рабочих тел также не меняются, см. табл. 1, кроме расхода воды, который теперь равен  $0.0619 \text{ кг/с}$ . Но при этом весь эндотермический процесс паровой конверсии метана происходит на участке 3–5 схемы до входа в SOFC. Источником дополнительного тепла служит возросший расход выхлопных газов на участке 8–9. Но этого недостаточно для согласования  $TQ$ -диаграмм источников и стоков тепла – приходится использовать тепло, генерируемое в топливном элементе (в отличие от предыдущего случая с внутренней конверсией). Поэтому  $TQ$ -диаграмма в этом случае (рис. 4) сильно отличается от предыдущего расчета (рис. 2).

Самые интересные выводы можно получить из сравнения термодинамических характеристик режимов с внутренней и внешней конверсией метана, для удобства они совмещены в табл. 2 в первой и второй строках соответственно. Прежде всего, кажется удивительным тот факт, что электрическая мощность практически не изменилась, что, имея в виду постоянство расхода метана, говорит об одинаковой эффективности преобразования химической энергии топлива в электричество. А вот тепла генерируется больше в два раза. Правда, большая часть ( $0.6763$ ) от этого количества используется для конверсии метана на участке 3–5, и для получения энергии в утилизационном блоке остается только  $380.7 \text{ кВт}$ , что меньше, чем в первом варианте с внутренней конверсией.

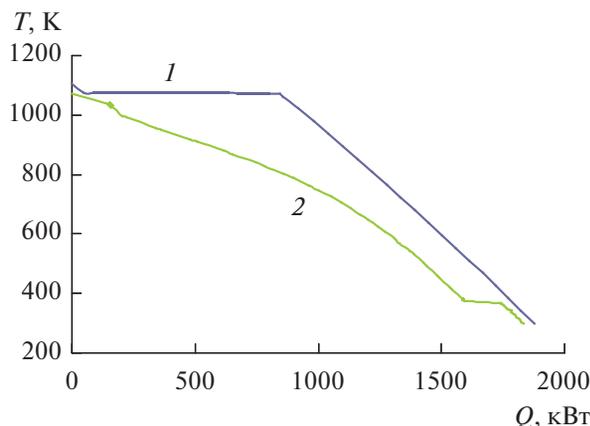


Рис. 4. Суммарные  $TQ$ -диаграммы для источников (1) и стоков (2) тепла для схемы на рис. 1 с внешней конверсией метана.

Тот факт, что вариант с внутренней конверсией обеспечивает меньшее значение  $Q_{FC}/N_{FC}$  по сравнению с внешней конверсией, говорит о снижении экзотермичности процесса, и коэффициент  $\eta_T$  топливного элемента приближается к единице, что сразу обращает на себя внимание. Оказывается, это не самая удивительная цифра. Добавим в табл. 1 третий вариант – с внутренней конверсией, но коэффициент использования топлива пусть будет равен 0.5. Для гибридной энергетической установки такой вариант может быть вполне осмысленным. И вот в этом случае  $Q_{FC}$  имеет отрицательное значение, а коэффициент  $\eta_T$  больше единицы. И то, и другое говорит об эндотермическом характере реакции.

Это тот редкий случай, когда термин “термодинамический КПД”, принятый в электрохимии для обозначения коэффициента  $\eta_T$  по формуле (2), представляется неудачным. Обычно термодинамический КПД в энергетике определяет уменьшение полезной энергии по сравнению с располагаемой вследствие ухода тепла. А здесь электрохимическая реакция идет не с выделением тепла, а с его поглощением. Подобная ситуация уже встречалась в предыдущей работе [13].

#### 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ С ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АППРОКСИМИРОВАННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

В разделе 1 настоящей работы показано, как с помощью модельного расчета SOFC можно получить суммарные термодинамические характеристики электрохимического процесса в топливном

элементе, которые необходимы для расчета эффективности преобразования энергии в установке, содержащей SOFC в качестве генерирующего элемента. Когда в подобном расчете речь идет о газовой турбине, никогда не проводятся каждый раз сложные газодинамические расчеты течения газа между лопатками турбины, а используются статистические, полученные из эксперимента значения таких термодинамических характеристик, как адиабатический КПД расширения газа в турбине и удельная мощность на единицу расхода воздуха. В случае SOFC статистика пока отсутствует, но можно пользоваться аппроксимацией термодинамических характеристик, полученных расчетным путем. Ключевыми характеристиками в этом плане являются коэффициент нагрузки  $k$  и удельное поверхностное сопротивление мембранно-электродного узла  $R_{MEA}$ . По заданному значению коэффициента нагрузки  $k$ , рассчитанным термодинамическим характеристикам  $\Delta H$  и  $\Delta G$  можно, не проводя модельного расчета SOFC, из формул (1), (3) получить значения электрической и тепловой мощности:

$$N_{FC} = -k\Delta G, \quad Q_{FC} = \Delta H - N_{FC},$$

а по заданному значению удельного поверхностного сопротивления можно из формулы (4) получить и плотность тока

$$i_c = \frac{E_0(1-k)}{R_{MEA}}.$$

Как отмечалось в разделе 2, в системе расчетов топливного элемента с внутренней конверсией коэффициент нагрузки  $k$  аппроксимируется линейной функцией плотности тока –  $k = -0.3292i_c + 0.9061$ , и можно найти приблизительно оптимальное значение удельного поверхностного сопротивления  $R_{MEA}$ . Значение  $R_{MEA}$ , как минимальное достигнутое значение, публикуется в последнее время во всех экспериментальных работах.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены расчеты для твердооксидного топливного элемента с помощью одномерной модели процесса по направлению течения топлива в подводящем канале, в рамках которой решается поперечная краевая задача о протекании тока через электроды и электролит и диффузии компонентов горючего и окислителя через пористые электроды. На аноде диффузия усложняется за счет химических реакций паровой конверсии метана и сдвиговой реакции окиси углерода с паром. Определены суммарные термодинамические характеристики электрохимического процесса в топливном элементе.

Рассмотрены предельные варианты локализации процесса паровой конверсии метана – внутренняя конверсия в объеме пористого анода и внешняя конверсия в теплообменнике перед топливным элементом. Показано, что в первом случае в режиме, когда коэффициент использования топлива меньше единицы, процесс в топливном элементе носит эндотермический характер, что указывает на то, что конверсия метана идет интенсивнее реакции электрохимического окисления.

Расчеты для предельного варианта с внутренней конверсией показывают, что для обеспечения протекания в порах анода равновесной реакции паровой конверсии метана без образования сажи достаточно иметь в начальном составе метана водяной пар в количестве 1% от необходимого для полной конверсии метана. Возможность создания такого состава при рабочей температуре топливного элемента является самым сильным предположением, использованным в работе.

Термодинамические характеристики топливного элемента могут быть полезным инструментом для исследования термодинамических циклов энергетических установок без проведения сложного расчета для процессов в топливном элементе. В разделе 2 настоящей работы показано, как с помощью модельного расчета для топливного элемента при заданной плотности тока  $i_c$  можно определить зависимость таких термодинамических параметров, как термодинамический КПД электрохимической реакции  $\eta_T$ , ЭДС электрохимической реакции  $E_0$ , коэффициент нагрузки  $k$ , среднее рабочее напряжение ячейки  $V_c$  и удельное поверхностное сопротивление мембранно-электродного узла  $R_{MEA}$  от энтальпийного и энтропийного эффектов электрохимической реакции  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . Если же принять значения коэффициента нагрузки и удельного поверхностного сопротивления мембранно-электродного узла в качестве исходных на основе статистики расчетных и экспериментальных данных, то для определения электрической и тепловой мощности и плотности тока топливного элемента достаточно иметь термодинамические параметры  $\Delta H$  и  $\Delta S$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X., Chan S.H., Li G., Hob H.K., Li J., Feng Z. A Review of Integration Strategies for Solid Oxide Fuel Cells // Journal of Power Sources. 2010. V. 195. P. 685.
2. Glenk G., Reichelstein S. Reversible Power-to-gas Systems for Energy Conversion and Storage // Nature Commun. 2022. V. 13. 2010.
3. Elharati M.A., Dewa M., Bkour Q., Hussain A.M., Miura Y., Dong S., Fukuyama Y., Dale N., Marin-Flores O.G., Ha S. Internal Reforming SOFC System Operating under Direct Ethanol Feed Condition // Energy Technology. 2020. V. 8. № 9. 2000350.
4. Singh P., Hu B. Advanced Anode for Internal Reforming and Thermal Management in Solid Oxide Fuel Cells. Final Report, DE-FE-0031182. University of Connecticut, 2020.
5. Dokmaingam P., Irvine J.T.S., Assabumrungrat S., Charojrochkul S., Laosiripojana N. Modeling of IT-SOFC with Indirect Internal Reforming Operation Fueled by Methane: Effect of Oxygen Adding as Autothermal Reforming // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 13271.
6. Иванов П.П. Термодинамическое моделирование энергетических установок с твердооксидным топливным элементом // ТВТ. 2011. Т. 49. № 4. С. 627.
7. Hussain M.M., Li X., Dincer I. Mathematical Modeling of Planar Solid Oxide Fuel Cells // J. Power Sources. 2006. V. 161. P. 1012.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. Sunde S. Simulations of Composite Electrodes in Fuel Cells // J. Electroceramics. 2000. V. 5(2). P. 153.
12. 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.
13. Жук А.З., Иванов П.П., Киселева Е.А. Моделирование электрохимического преобразования химической энергии биотоплива в электричество // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 300.