

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ВНУТРЕННЕЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА В ПРИБЛИЖЕНИИ ПОЛНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ В ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ РЕАКЦИЯХ

© 2024 г. А. З. Жук, П. П. Иванов*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: peterivanov1248@gmail.com

Поступила в редакцию 20.03.2024 г.

После доработки 17.05.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

Рассмотрены изобарно-изотермические процессы в топливном элементе с внутренней конверсией метана при использовании приращений термодинамических потенциалов — энтальпии и энергии Гиббса — в термодинамическом цикле с полным преобразованием в однонаправленных реакциях. Этот подход представляется наиболее простым для определения термодинамического или идеального термического КПД электрохимической реакции, он легко объясняет встречающиеся в литературе парадоксальные ситуации с КПД больше единицы. Показано, что твердооксидный топливный элемент на метане является примером устройства со сложным процессом, когда возникает необходимость идентификации электрохимической ступени для определения термодинамического КПД. В этом случае дополнительно можно определить идеальный электрический КПД в качестве критерия термодинамической эффективности прямого преобразования химической энергии метана в электричество. Данный критерий позволяет довольно объективно оценить термодинамическую эффективность топливного элемента с конверсией метана без рассмотрения всей энергетической установки с регенеративным подогревом топлива и окислителя и с блоком утилизации тепла. На примере исследования зависимости идеального электрического КПД топливного элемента на метане и воздухе от коэффициента избытка окислителя показана обязательность отделения этапа смешения топлива и окислителя от собственно электрохимической стадии для корректного термодинамического анализа многоступенчатого процесса в топливном элементе.

DOI: 10.31857/S0040364424060138

ВВЕДЕНИЕ

В работе рассмотрен термодинамический цикл топливного элемента с целью определения идеального термического КПД цикла через термодинамические потенциалы рабочих тел. Термодинамический цикл в строгом определении — это замкнутая цепочка термодинамических процессов, в конце которой рабочее тело возвращается к начальным параметрам. Этому определению соответствуют, например, циклы Ренкина и Стирлинга. То же самое можно сказать о цикле Брайтона с экзотичными рабочими телами, например с CO_2 .

Чаще всего расчетный инструментальный цикл Брайтона применяется к газотурбинной установке, хотя процесс в ней не является замкнутым, следовательно, не является циклом. Чтобы слегка сгладить неловкость от такого несоответствия, иногда употребляются выражения «разомкнутый» или «открытый» термодинамический цикл.

Это похоже на «красную синьку», но в практическом плане трагедии нет, потому что основная масса рабочего тела — воздуха — берется из атмосферы и туда же возвращается. То обстоятельство, что термин «термодинамический цикл» без комментариев применяется к рассмотрению газотурбинной установки, реактивного двигателя и других подобных устройств преобразования энергии, дает право применять его и для рассмотрения топливного элемента, в котором в пределе может происходить один единственный процесс прямого преобразования химической энергии топлива в электричество. Так, под термодинамическим циклом можно понимать цепочку точек, между которыми рабочее тело становится объектом некоторого термодинамического процесса. Совпадение начальной и конечной точек цепочки не обязательно, так как рассматриваются разомкнутые циклы (цепочки). Например, цикл Брайтона для газотурбинной установки состоит из ше-

сти точек, между которыми протекают пять термодинамических процессов: изоэнтальпическое сжатие в компрессоре, изобарический подогрев воздуха, изобарическое горение впрыснутого топлива, изоэнтальпическое расширение продуктов сгорания в турбине и изобарическое охлаждение продуктов сгорания. Преобразование энергии в цикле Брайтона количественно выражается разностью значений термодинамического потенциала – энтальпии – при переходе от одной точки цикла к другой. Во время расчета при переходах надо следить за постоянством параметров рабочего тела – давления или энтропии.

С точки зрения термодинамики топливный элемент (FC на рис. 1) в простейшем случае представляет собой устройство, где происходит единственный термодинамический процесс – электрохимическая реакция окисления топлива в изобарно-изотермических условиях ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$). Термодинамический цикл состоит из двух точек: входа $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$ и выхода H_2O . Преобразование химической энергии топлива определяется приращением энтальпии ΔH при переходе от точки входа к точке выхода. Это – тепловой (энтальпийный) эффект, или энтальпия электрохимической реакции. Приращение другого термодинамического потенциала, энергии Гиббса ΔG , в этих условиях равно (с обратным знаком) максимальной работе, в данном случае в виде электрической энергии, которая может быть получена в системе при обратимом протекании химической реакции. В теплотехнике отношение максимальной работы к энтальпии реакции называется идеальным термическим КПД:

$$\eta_T = \Delta G / \Delta H. \tag{1}$$

В литературе по электрохимии он называется термодинамическим КПД.

Расчет термодинамического КПД топливного элемента проще по сравнению с соответствующим расчетом для цикла Брайтона – здесь

Таблица 1. Расход и термодинамические потенциалы рабочих тел на рис. 1, умноженные на расход (упрощенный вариант)

Рабочие тела	m , кг/с	g , кВт	h , кВт
H_2	0.002016	–30.45	8.463
0.5O_2	0.016	–26.21	4.338
H_2O	0.01801	–285.1	–229

Таблица 2. Суммарные потенциалы рабочих тел в точках термодинамического цикла и их приращения при переходе в следующую точку цикла и термодинамический КПД цикла

Точки цикла	Рабочие тела	m , кг/с	g , кВт	h , кВт	Δg , кВт	Δh , кВт	КПД
I	$\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$	0.01802	–56.66	12.8			
II	H_2O	0.01801	–285.1	–229	–228.5	–241.8	$\eta_T = 0.94$



Рис. 1. Топливный элемент.

постоянство давления и температуры соблюдается по определению. Для примера рассмотрим стандартную электрохимическую реакцию в изобарно-изотермических условиях при $p = 1$ атм и $T = 298$ К:



Для трех рабочих тел в уравнении (2), обозначенных на рис. 1, в табл. 1 приведены расход и энергия Гиббса и энтальпия, умноженные на расход. Расход 1 моль/с выбран для водорода. Остальные мольные расходы равны стехиометрическим коэффициентам уравнения (2). В расчетах использованы свойства индивидуальных веществ из базы данных ИВТАНТЕРМО [1].

Тривиальный двухточечный разомкнутый термодинамический цикл, совершаемый рабочими телами в данном случае, представлен в табл. 2. В следующих колонках приведены суммарные потенциалы, которые получаются алгебраическим сложением потенциалов участвующих рабочих тел, и их приращения при переходе от одной точки цикла к другой.

Значение КПД (табл. 2), вычисленное по формуле (1), совпадает с приведенным в [2, 3] для соответствующей реакции.

Алгоритм, по которому вычислен термодинамический КПД водородно-кислородного топливного элемента, представляет собой приложение общего метода исследования термодинамического цикла энергетической установки к топливному элементу. Данный алгоритм состоит из следующих операций:

- идентификация цикла, разбиение многоступенчатого процесса на отдельные термодинамические процессы между точками цикла;
- расчет термодинамических потенциалов рабочих тел в точках цикла;
- определение приращений термодинамических потенциалов между точками цикла, т.е. в отдельных термодинамических процессах;
- определение характеристик термодинамического цикла с использованием приращений потенциалов.

Приращения энтальпии имеют простой физический смысл – отдача (знак «минус») или поглощение (знак «плюс») энергии рабочим телом. Сумма всех приращений – это теплотворная способность топлива, поступающего в установку. Если в расчетах использовать потенциалы, умноженные на расход рабочего тела (что является весьма полезным приемом), сумма приращений представляет собой тепловую мощность установки.

В отличие от большинства работ по термодинамике топливного элемента [2–5], использованный алгоритм оперирует только потенциалами рабочих тел – функцией Гиббса и энтальпией. Такие параметры, как энтропия и парциальные давления, используются только во внутренних процедурах по расчету потенциалов.

Цель данной работы – исследование изобарно-изотермического электрохимического процесса и его термодинамического КПД (1).

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ КПД ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

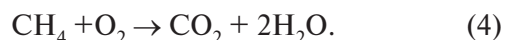
В [2, 3] рядом с уравнением реакции окисления водорода стоит реакция окисления углерода



с термодинамическим КПД 1.24. В теплотехнике, да и вообще по смыслу этого термина, КПД не может быть больше единицы. Следует разобраться с этим случаем. Табл. 3, 4 построены по аналогии с табл. 1, 2. В ИВТАНТЕРМО углерод присутствует в двух видах: в твердом и газообразном. В табл. 3 термодинамические циклы построены для обоих видов. Для твердого углерода с кислородом формула (1) для КПД действительно дает величину больше единицы, в то время как КПД реакции окисления газообразного углерода меньше единицы.

Для объяснения этой ситуации делаем предположение, что термодинамический цикл окисления твердого углерода до монооксида состоит не из двух точек, а из трех с двумя процессами: испарением и собственно электрохимической реакцией. Этот двухступенчатый цикл приведен в табл. 4. Термодинамический КПД электрохимической части цикла равен 0.977, а КПД 1.24 получается от суммарной двухступенчатой реакции, и для нее определение КПД (вернее псевдо-КПД η_Σ) по формуле (1) не имеет физического смысла. Таким образом, сложный процесс, не имеющий физического смысла, раскладывается на два процесса, имеющих понятный физический смысл.

В книге [3] есть еще одна реакция с КПД, равным единице:



По аналогии с табл. 1, 2 построены табл. 5, 6. При температуре 298 К (как в [3]) КПД действительно получается равным единице (приблизительно). При 1073 К (эта температура входит в диапазон, представляющий интерес в связи с твердооксидными топливными элементами при внутренней конверсии метана), согласно табл. 6, термодинамический КПД реакции заметно больше единицы, что говорит о том, что это – КПД суммарной реакции, в которой только одна ступень является электрохимической реакцией.

Таблица 3. Расход и термодинамические потенциалы рабочих тел на рис. 1, умноженные на расход (вариант 2)

Рабочие тела	m , кг/с	g , кВт	h , кВт
С(графит)	0.01201	– 0.6611	1.049
С (пар)	0.01201	670.3	717.7
0.5O_2	0.016	–26.21	4.338
CO	0.02801	–164	–105.1

Таблица 4. Суммарные потенциалы рабочих тел в точках термодинамического цикла и их приращения при переходе в следующую точку цикла и КПД цикла

Точки цикла	Рабочие тела	m , кг/с	g , кВт	h , кВт	Δg , кВт	Δh , кВт	КПД
С (графит) + $0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$							
I	С(графит) + 0.5O_2	0.02801	–26.87	5.387			
II	CO	0.02801	–164	–105.1	–137.1	–110.5	$\eta_\Sigma = 1.24$
С (пар) + $0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$							
I	С(пар) + 0.5O_2	0.02801	644.1	722.1			
II	CO	0.02801	–164	–105.1	–808.1	–827.2	$\eta_T = 0.977$
С (графит) \rightarrow С (пар) С (пар) + $0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$							
I	С(графит) + 0.5O_2	0.02801	–26.87	5.387			
II	С(пар) + 0.5O_2	0.02801	644.1	722.1	671	716.7	
III	CO	0.02801	–164	–105.1	–808.1	–827.2	$\eta_T = 0.977$
Σ					–137.1	–110.5	$\eta_\Sigma = 1.24$

При хрестоматийном изложении термодинамики топливных элементов [2, 4] ситуация с $\eta_T > 1$ (вернее с $\eta_\Sigma > 1$) считается вполне нормальной, если она сопровождается притоком тепла. Собственно говоря, это и есть признание того факта, что речь идет о более сложном, разомкнутом термодинамическом цикле, который надо идентифицировать путем более детального анализа рабочего процесса с дополнительной регенерацией тепла, когда электрохимический процесс и конверсия метана совмещены в одной активной зоне [6]. В любом случае для корректного термодинамического анализа необходимо выделить электрохимическую ступень в сложном процессе, аналогично тому, как это было сделано для реакции (3).

Корректное с точки зрения термодинамики рассмотрение реакции (4) проведено в следующем разделе.

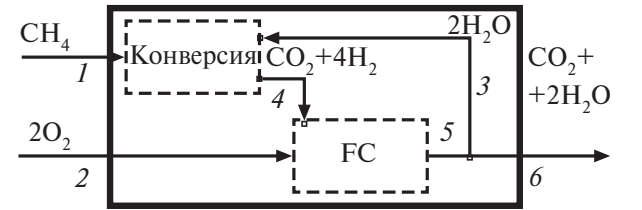


Рис. 2. Расчетная схема топливного элемента с внутренней конверсией метана.

Таблица 5. Расход и термодинамические потенциалы рабочих тел на рис. 1, умноженные на расход (вариант 3)

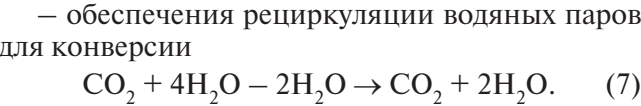
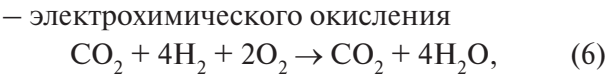
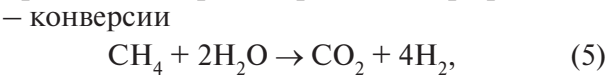
Рабочие тела	<i>m</i> , кг/с	<i>g</i> , кВт	<i>h</i> , кВт
<i>T</i> = 298 К			
CH ₄	0.01604	−112.1	−56.62
2O ₂	0.064	−104.9	17.35
CO ₂ +2H ₂ O	0.08004	−1022	−841.8
<i>T</i> = 1073 К			
CH ₄	0.01604	−284.5	−12.4
2O ₂	0.064	−459.9	67.89
CO ₂ +2H ₂ O	0.08004	−1562	−746.1

Таблица 6. Суммарные потенциалы рабочих тел в точках термодинамического цикла и их приращения при переходе в следующую точку цикла и псевдо-КПД η_Σ для топливного элемента на метане

Точки цикла	Рабочие тела	<i>m</i> , кг/с	<i>g</i> , кВт	<i>h</i> , кВт	Δg , кВт	Δh , кВт	КПД
<i>T</i> = 298 К							
I	2O ₂ + CH ₄	0.08004	−216.9	−39.26			
II	CO ₂ +2H ₂ O	0.08004	−1022	−841.8	−805.3	−802.5	$\eta_\Sigma = 1.00$
<i>T</i> = 1073 К							
I	2O ₂ + CH ₄	0.08004	−744.4	55.49			
II	CO ₂ +2H ₂ O	0.08004	−1562	−746.1	−817.5	−801.6	$\eta_\Sigma = 1.02$

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ
ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА
С ВНУТРЕННЕЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА

Процесс электрохимического окисления метана в твердооксидном топливном элементе с внутренней конверсией протекает в три реакции:



Расчетная схема топливного элемента с внутренней конверсией метана приведена на рис. 2. Эта схема имеет два входа (для метана 1 и кислорода 2) и один выход (для продуктов сгорания метана 6: смесь CO₂ и H₂O). Внутри схемы, очерченной сплошными линиями, обозначены два пунктирных прямоугольника, соответствующие процессу конверсии (5) и электрохимическому процессу (6). Позиция 3 – рециркуляция водяного пара для конверсии метана, 4 – продукты конверсии. Позиция 5 – продукты электрохимической реакции, 6 – то же после отделения части водяного пара на рециркуляцию.

Схема, показанная на рис. 2, является упрощенной. В ней отсутствует система подготовки топлива и окислителя – приведение их к рабочим параметрам рассматриваемых процессов (1073 К и 1 атм) за счет регенерации тепла выходной смеси 6 и системы утилизации сбрасываемого тепла. Отдельное рассмотрение термодинамики топливного элемента имеет целью определение эффективности прямого преобразования химической энергии топлива в электричество и демонстрацию преимущества топливного элемента с внутренней конверсией метана.

Для шести рабочих тел, обозначенных на рис. 2, в табл. 7 приведены расход и термодинамические потенциалы, умноженные на расход. Расход в 1 моль/с выбран для метана. Остальные расходы соответствуют стехиометрическим коэф-

фициентам в реакциях конверсии и окисления. В расчетах использованы свойства индивидуальных веществ из базы данных ИВАНТЕРМО [1].

Рабочие тела, проходя через топливный элемент (рис. 2), совершают разомкнутый термодинамический цикл. Точки этого цикла (четыре) представлены в табл. 8, где приведены суммарные потенциалы, которые получаются алгебраическим сложением потенциалов участвующих рабочих тел, и их приращения при переходе от одной точки цикла к другой. В таком многоступенчатом цикле можно определить два КПД, имеющих физический смысл: термодинамический КПД η_T по формуле (1), где приращения следует брать из электрохимической ступени цикла (в табл. 8 – между точками II и III), и идеальный электрический КПД η_E , тоже по формуле (1), где в качестве знаменателя надо брать суммарное приращение энтальпии (т.е. между точками I и IV). Физический смысл суммарного приращения энтальпии – теплотворная способность топлива. При использовании формулы (1) с обоими суммарными приращениями функций Гиббса и энтальпии получается псевдо-КПД η_Σ , не имеющий физического смысла.

Первая точка цикла – вход. Складываются потенциалы метана и кислорода. Во второй точке вместо рабочего тела метана появляется рабочее тело $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$, представляющее собой результат конверсии метана. С учетом того, что водяной пар для конверсии «заимствован» с более поздней точки цикла, потенциалы рабочего тела (водяного пара) входят в сумму с минусом. Процесс шел с поглощением тепла (энтальпия выросла, $\Delta h > 0$). Между точками II и IV цикла происходит электрохимический процесс, в результате которого образуется рабочее тело $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Выделяется энергия в количестве $-\Delta h$, из которой в идеале $N_{EL} = -\Delta g$ в виде электричества, остальное $-\Delta h + \Delta g$ в виде тепла. Отношение $\eta_T = -\Delta g / \Delta h$ называется термодинамическим КПД электрохимической реакции. Четвертая точка – выхлоп, в последнем переходе происходит отделение водяных паров для рециркуляции.

Таблица 7. Расход и термодинамические потенциалы рабочих тел на рис. 2, энергия Гиббса и энтальпия, умноженные на расход

Рабочие тела	m , кг/с	g , кВт	h , кВт
CH_4	0.01604	–284.5	–12.4
2O_2	0.064	–459.9	67.89
$2\text{H}_2\text{O}$	0.03603	–905.5	–399.8
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	0.05207	–1258	–220.9
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.1161	–2473	–1146
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.08004	–1562	–746.1

Сумма $-\Delta h$ по всем строкам – тепловая мощность, соответствующая химической энергии поступающего метана, или энтальпийный эффект реакции метана с кислородом, Q . Отношение $\eta_E = N_{EL} / Q$ можно назвать идеальным электрическим КПД топливного элемента. Его определение демонстрируется последней строкой табл. 8. По суммарным приращениям потенциалов можно организовать соотношение типа термодинамического КПД $\eta_\Sigma = \Delta g / \Delta h$. Это соотношение, которое можно назвать термодинамическим псевдо-КПД, в данном случае больше единицы (см. строку Σ табл. 8). Это значение $\eta_\Sigma = 1.02$ уже встречалось в табл. 6. В отличие от термодинамического КПД, оно является характеристикой не изолированной электрохимической реакции, а учитывает дополнительные сопровождающие реакции (в данном случае реакции (5) и (7)).

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ЦИКЛА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА МЕТАНЕ С ВОЗДУХОМ

Рассмотренный выше термодинамический цикл топливного элемента на метане и кислороде имеет практическое значение в варианте технологии power-to-gas, когда во время избытка энергии в системе она применяется для электролиза водяного пара, полученный водород используется для синтеза метана, и аккумулируемыми газа-

Таблица 8. Суммарные потенциалы рабочих тел в точках термодинамического цикла, их приращения при переходе в следующую точку цикла и значения КПД цикла η_T , η_Σ и η_E

Точки цикла	Рабочие тела	m , кг/с	g , кВт	h , кВт	Δg , кВт	Δh , кВт	КПД
I	$2\text{O}_2 + \text{CH}_4$	0.08004	–744.4	55.49			
II	$2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$	0.08004	–812.8	246.7	–68.39	191.2	
III	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}_2\text{O}$	0.08004	–1567	–746.1	–754.4	–992.9	$\eta_T = 0.7598$
IV	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.08004	–1562	–746.1	5.286	0	
Σ					–817.5	–801.7	$\eta_\Sigma = 1.02$
Определение η_E					–754.4	–801.7	$\eta_E = 0.941$

ми являются метан и кислород [7]. Однако воздух более естественный окислитель для топливного элемента, как и для любой энергетической установки. При замене кислорода воздухом в списке рабочих тел табл. 7 превращается в табл. 9. Оставлена стехиометрия по кислороду, т.е. безразмерный коэффициент избытка окислителя α принят равным единице. Количество молей азота в стандартном воздухе, соответствующее двум молям кислорода, равно $\varepsilon = 7.563$, α – коэффициент избытка окислителя. Рабочее тело в последней строке табл. 9 понадобится позже.

Четырехточечный термодинамический цикл, похожий на приведенный в табл. 8, показан в начале табл. 10. Видно, что значения Δh практически не изменились. Это ожидаемо, так как количество метана не изменилось. То, что какое-то количество балласта в виде азота проходит по циклу, не меняет энтальпию реакции. Совсем другое дело со значениями Δg . Энергия Гиббса электрохимической ступени реакции оказалась на 32 кВт больше из-за того, что к началу электрохимической реакции с продуктами конверсии метана смешивается большее количество воздуха. Это привело к росту как термодинамического, так и идеального электрического КПД.

Но воздух, в отличие от чистого кислорода, является бесплатным, поэтому коэффициент избытка окислителя – первый параметр для оптимизации. На рис. 3 представлена зависимость идеального электрического КПД четырехточеч-

ного термодинамического цикла от коэффициента избытка окислителя (кривая 1). Экстремума нет. Но очень быстро КПД становится больше единицы. А так как у него совершенно четкий физический смысл, он не может быть больше единицы.

Пусть процесс между точками II и III не является чисто электрохимическим. Вводим между ними еще одну точку цикла – состояние, когда окислитель и продукты конверсии смешались, но реакция еще не началась. Это – рабочее тело $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 + \alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2)$ из табл. 9. Новый пятиточечный цикл показан в табл. 10. Схема этого цикла приведена на рис. 4. Эта схема отличает-

Таблица 9. Расход и термодинамические потенциалы рабочих тел на рис. 2, энергия Гиббса и энтальпия, умноженные на расход (окислитель – воздух)

Рабочие тела	m , кг/с	g , кВт	h , кВт
CH_4	0.01604	–284.5	–12.4
$\alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2)$	0.2759	–2127	313.9
$2\text{H}_2\text{O}$	0.03603	–905.5	–399.8
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	0.05207	–1258	–220.9
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + (\alpha - 1)2\text{O}_2 + \alpha\varepsilon\text{N}_2$	0.3279	–4172	–899.9
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + (\alpha - 1)2\text{O}_2 + \alpha\varepsilon\text{N}_2$	0.2919	–3242	–500.1
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 + \alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2)$	0.3279	–3469	92.98

Таблица 10. Суммарные потенциалы рабочих тел в точках термодинамического цикла и их приращения при переходе в следующую точку цикла и КПД для топливного элемента с конверсией метана

Точки цикла	Рабочие тела	m , кг/с	g , кВт	h , кВт	Δg , кВт	Δh , кВт	КПД
I	$\alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2) + \text{CH}_4$	0.2919	–2412	301.5			
II	$\alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2) + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$	0.2919	–2480	492.7	–68.39	191.2	
III	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + (\alpha - 1)2\text{O}_2 + \alpha\varepsilon\text{N}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$	0.2919	–3266	–500.1	–786	–992.9	$\eta_T = 0.7916$
IV	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + (\alpha - 1)2\text{O}_2 + \alpha\varepsilon\text{N}_2$	0.2919	–3242	–500.1	24.4	0	
Σ					–830	–801.6	$\eta_\Sigma = 1.035$
Определение η_E					–786	–801.6	$\eta_E = 0.9805$
I	$\alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2) + \text{CH}_4$	0.2919	–2412	301.5			
II	$\alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2) + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$	0.2919	–2480	492.7	–68.39	191.2	
III	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 + \alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2) - 2\text{H}_2\text{O}$	0.2919	–2564	492.7	–83.56	–0.00195	
IV	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + (\alpha - 1)2\text{O}_2 + \alpha\varepsilon\text{N}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$	0.2919	–3266	–500.1	–702.4	–992.9	
V	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + (\alpha - 1)2\text{O}_2 + \alpha\varepsilon\text{N}_2$	0.2919	–3242	–500.1	24.4	–0.00156	$\eta_T = 0.7075$
Σ					–830	–801.6	$\eta_\Sigma = 1.035$
Определение η_E					–702.4	–801.6	$\eta_E = 0.8763$

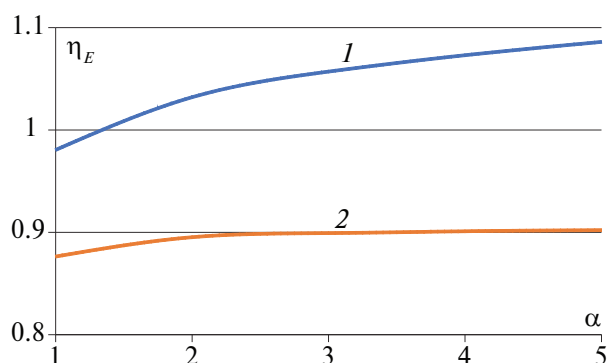


Рис. 3. Зависимость идеального электрического КПД η_E четырехточечного (1) и пятиточечного (2) термодинамического цикла от коэффициента избытка окислителя α .

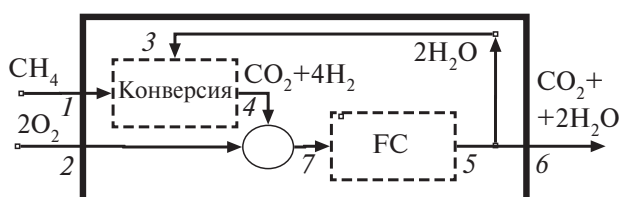


Рис. 4. Расчетная схема пятиточечного термодинамического цикла топливного элемента с внутренней конверсией метана.

ся от схемы на рис. 2 наличием дополнительного рабочего тела $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 + \alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2)$, представляющего собой смесь продуктов конверсии $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ с окислителем $\alpha(2\text{O}_2 + \varepsilon\text{N}_2)$ (позиция 7 на рис. 4). Как и ожидалось, энергия Гиббса на чисто электрохимической ступени снизилась, снизились соответственно все КПД, кроме суммарного. Если построить зависимость идеального электрического КПД (рис. 3, кривая 2), видно, что она попадает в область значений меньше единицы. Похоже, введение этапа смешения перед электрохимическим процессом является обязательным для корректного термодинамического анализа работы топливного элемента, что до сих игнорировалось. Это пренебрежение не вызывало видимого нарушения закона сохранения энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В приближении полного преобразования в однонаправленных реакциях в терминах термодинамических потенциалов рабочих тел — энтальпии и энергии Гиббса — рассмотрены изобарно-изотермические процессы в твердооксидном топливном элементе с внутренней конверсией метана как пример многоступенчатого процесса, включающего в себя электрохимическую стадию.

Если в топливном элементе с одноступенчатым процессом типа электрохимического окисления водорода эффективность прямого преобразования химической энергии в электричество определяется термодинамическим КПД $\eta_T = \Delta g / \Delta h$, т.е. отношением энергии Гиббса к энтальпии реакции, то в случае многоступенчатого процесса это не так. Здесь можно определить η_T для чисто электрохимической ступени и $\eta_\Sigma = \Delta g_\Sigma / \Delta h_\Sigma$ для суммарной реакции. При этом Δh в определении η_T и Δg_Σ в определении η_Σ не имеют очевидного физического смысла, а эффективность прямого преобразования химической энергии в электричество определяется идеальным электрическим КПД $\eta_E = \Delta g / \Delta h_\Sigma$.

В топливном элементе с одноступенчатым процессом $\eta_E = \eta_T = \eta_\Sigma$. В литературе иногда можно найти $\eta_T > 1$. При внимательном рассмотрении это всегда случаи многоступенчатого процесса с электрохимической реакцией на одной ступени, и фактически это не термодинамический КПД η_T , а псевдо-КПД η_Σ , не являющийся характеристикой собственно электрохимического процесса.

На примере исследования зависимости идеального электрического КПД топливного элемента на метане и воздухе от коэффициента избытка окислителя показана необходимость отделения этапа смешения топлива и окислителя от собственно электрохимического процесса для корректного термодинамического анализа многоступенчатого процесса в топливном элементе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Г.В., Иориш В.С., Юнгман В.С. Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием ИВТАНТЕРМО для Windows // ТВТ. 2000. Т. 38. № 2. С. 191.
2. Фильштин В. Топливные элементы. М.: Мир, 1968.
3. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат, 1991.
4. Лидоренко Н.С., Мучник Г.Ф. Электрохимические генераторы. М.: Энергоиздат, 1982.
5. Аверьков И.С., Байков А.В., Разносчиков В.В. Термодинамика твердооксидного топливного элемента // Альтернативная энергетика и экология. 2012. Т. 106. № 2. С. 11.
6. Дударев С.Ю., Парабин В.А., Цодиков М.В. и др. Устройство для получения электроэнергии. Патент на полезную модель RU124442U1. 2013.
7. Lehner M., Tichler R., Steinmüller H., Koppe M. The Power-to-Gas Concept. In: Power-to-Gas: Technology and Business Models. Springer-Briefs in Energy. Springer Cham, 2014. P. 7. https://doi.org/10.1007/978-3-319-03995-4_2.