新能源动力技术

文章编号:1001-2060(2008)03-0316-05

间接内重整固体氧化物燃料电池的建模与仿真

王礼进,张会生,翁史烈

(上海交通大学动力机械与工程教育部重点实验室,上海 200240)

摘 要:建立了一维基于催化涂层重整器的间接内重整固体 氧化物燃料电池的动态数学模型。在组分和能量守恒的基础 上,考虑了电化学模型,建立了基于分布集总参数技术和模块 化思想的间接内重整固体氧化物燃料电池的仿真模型。该模 型不仅能反映燃料电池的分布参数特性,还可以满足动态仿 真的需求。利用该模型分析了某一工况下固体氧化物燃料电 池的稳态性能,并进行了动态过程的仿真,结果证明该模型可 以反映间接内重整固体氧化物燃料电池的基本性能。

关键 词:间接内重整固体氧化物燃料电池;催化涂层重 整器:分布集总参数;建模;仿真

中图分类号: TM911.4 文献标识码: A

符号说明

- A;一通道截面面积/m²;
- C_p 一比热容/kJ°(kg°K)⁻¹;
- F-Faraday 常数;
- h_j─通道高度/m;
- Ⅰ,7-当地和平均电流密度/A°m⁻²;
- k一通道传热系数/ kJ°m⁻²°s⁻¹K⁻¹;
- L-燃料电池系统长度;
- P-压力/ Pa;
- R一气体常数/J°(mol°K)^{−1};
- u_j 一空气或者燃料的速度/m°s⁻¹;
- ₩一燃料电池系统宽度/m;
- y_i 一某一组分的摩尔分数;
- ∈−辐射黑度;
- λ一导热系数/ kJ°(m°s°K)⁻¹;
- σ 一电子或离子传导率/ Ω^{-1} ·m⁻¹;
- ρ−密度/kg°m⁻³;
- τ─各板厚度/m;
- v_{i,k}一当量化学系数

角标

- a-空气通道;
- anode 一阳极;
- cathode 阴极;

收稿日期: 2007-11-06; 修订日期: 2007-11-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50676061)

cw 一涂层板; elect rolyte 一电解质; f 一燃料通道; in 一进口; r 一重整器通道; PEN — PEN 板

引 言

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种将气体的 或者气化的燃料化学能直接转化成电能和热能的一 种能量转换装置^[1~2]。中高温燃料电池可以和其它 装置组成混合动力循环系统,非常适合分散电站。 预计在未来 20 年, SOFC 将在中等电站(1~10 MW) 中发挥重要作用^[3~4]。

当前主要有 3 种将碳氢燃料转化成氢气的重整 技术:蒸汽重整(SR)、部分氧化(PO)和自重整 (ATR)。其中:蒸汽催化重整是最普遍和传统的方 法,它一般需要工作在 750~900 [℃]之间,这正好和 高温固体氧化物燃料电池的工作温度相吻合⁶。传 统的燃料电池系统通常由独立的重整器和燃料电池 构成,为了简化燃料电池系统的结构,充分利用燃料 电池产生的大量热量,间接内重整固体氧化物燃料 电池将是一个很好的选择。

本文建立了基于催化涂层重整器的 IIR—SOFC 的动态数学模型,并结合了分布集总参数技术和模块 化建模的思想,建立了该燃料电池的仿真模型,分析 研究了燃料电池性能参数的分布特性和动态特性。

1 IIR-SOFC 数学模型

间接内重整固体氧化物燃料电池(IIR—SOFC) 有不同的结构(管型和平板型等)和重整器催化剂形 式(颗粒状和涂层等), IIR—SOFC 的建模和仿真研 究给出了圆管型颗粒状填充 IIR—SOFC 的稳态模型^[6], Lay Tiong Lim 给出了平板型涂层 IIR—SOFC 的稳态模型^[7], 而动态模型却比较少见。本文在前 人稳态模型的基础上建立了一维的,适用于顺流和 逆流的, 平板型 IIR—SOFC 的动态数学模型。在对 组分和能量守恒方程进行了分布集总参数和模块化 处理后, 该模型既可以反映系统的分布参数特性, 同 时又可以进行动态性能的仿真计算。

图1给出了该 IIR - SOFC 单元的结构原理图。 虚线给出了一个单元的结构,它主要由重整器、燃料 通道、空气通道、PEN 板和涂层板 5部分构成。燃料 在重整器通道中进行间接内重整,然后进入燃料通 道,如果还存在未完全重整完的甲烷,则继续在燃料 通道中进行直接内重整。

为了建模方便,提出以下假设:

(1) 理想气体,沿通道一维流动;

(2) 在每个单元忽略沿电池长度方向上压降和 气体物性参数的影响^[1,5,14]。



图1 逆流平板型间接内重整固体 氧化物燃料电池单元结构原理图

1.1 质量平衡方程

重整反应(Ⅰ):CH4+H20\⇔CO+3H2	(1)
置换反应(Ⅱ):CO+H2O⇔CO2+H2	(2)
可逆甲烷反应(IID:CH4+2H2O⇔CO2+4H2	(3)
阳极反应(IV): $H_2 + O^2 \rightarrow H_2O + 2e^{-1}$	(4)
阴极反应(V): $\frac{1}{2}O_2 + 2e^{-1} \rightarrow O^{2-1}$	(5)

组分平衡考虑了重整器通道、燃料通道和空气 通道 3 个部分。在重整器通道中,考虑了化学反应 式(1)~式(3),详细的化学反应速率采用了文献[8] 和文献[9]中的数据。燃料通道中考虑了反应式 (1)、式(2)和式(4),而在空气通道中则只考虑了反 应式(5),详细的反应速率采用了 P Aguiar 在文献 [1]中的数据。下面给出了详细的组分平衡方程。

$$\frac{\partial C_{r,i}}{\partial t} = -u_r \frac{\partial C_{r,i}}{\partial x} + \sum_{k \in \{ref(I), (II)\}} v_{i,k} R_k \frac{1}{h_r}$$

$$i \in (CH_4, H_2, CO, CO_2, H_2O) \quad (6)$$

$$\overrightarrow{M} \neq \cancel{M} \stackrel{\text{M}}{\text{Id}} \stackrel{\text{Id}}{\text{Id}} = -u_f \frac{\partial C_{f,i}}{\partial x} + \sum_{k \in \{ref(I), (II), (II)\}} v_{i,k} R_k \frac{1}{h_f}$$

$$i \in (CH_4, H_2, CO, CO_2, H_2O) \quad (7)$$

$$\overrightarrow{M} \neq \overrightarrow{C} \stackrel{\text{Id}}{\text{Id}} = -u_a \frac{\partial C_{a,i}}{\partial x} + v_{i,(Y)} R_{(Y)} \frac{1}{h_a}$$

$$i \in (0_2, \mathbb{N}_2) \tag{8}$$

1.2 能量平衡方程

在燃料电池系统中,电池的性能和温度的分布 是互相强烈耦合的,准确的电池温度分布特性是十 分关键的。考虑了重整器通道、燃料通道、空气通 道、PEN 板和涂层板 5 个不同部分。在流体通道中 考虑了固体结构的传热以及在各通道中发生的化学 反应焓变。在 PEN 板中考虑了传热损失,同时考虑 了在其中发生的电化学反应热。在涂层板中考虑了 传热损失,由于涂层很薄,将在涂层中发生的 3 个催 化反应的焓变考虑在重整器通道中^[1, q]。由于涂层 板和 PEN 板在高温下工作,考虑了它们之间的辐射 传热。

对于重整器通道:

$$\frac{\partial T_r}{\partial t} = -u_r \frac{\partial (T_r)}{\partial x} + \frac{k_{r, ow}}{\rho_r C_{p, r} h_r} (T_{ow} - T_f) + \frac{1}{\rho_r C_{p, r} h_r}$$

$$\sum_{\substack{\in \{x \in \{I\}, \langle II\} \}}} (-\Delta H)_k R_k \tag{9}$$

对于燃料通道: $\frac{\partial T_f}{\partial t} = -u_f \frac{\partial (T_f)}{\partial t} + \frac{k_{f, \text{PEN}}}{\rho_f C_{p, f} h_f} (T_{\text{PEN}} - T_f) + \frac{k_{f, ow}}{\rho_f C_{p, f} h_f} (T_{cw} - T_f) + \frac{1}{\rho_f C_{p, f} h_f} \sum_{k \in (\text{fnel}(I), (II))} (-\Delta H)_k R_k$ (10)

対于空へ通道:

$$\frac{\partial T_a}{\partial t} = -u_a \frac{\partial (T_a)}{\partial t} + \frac{k_{a, \text{PEN}}}{\rho_a C_{p, a} h_a} (T_{\text{PEN}} - T_a) \quad (11)$$

てったるど

$$\frac{\partial T_{\text{PEN}}}{\partial t} = \frac{1}{\rho_{\text{PEN}} C_{p_{\text{PEN}}} PEN} \left\{ \begin{array}{l} \lambda_{\text{PEN}} \frac{\partial^2 T_{\text{PEN}}}{\partial t^2} - k_{f_{\text{f}}} PEN \left(T_{\text{PEN}} - T_f \right) \times \\ \frac{1}{\tau_{\text{PEN}}} - k_{a, PEN} \left(T_{\text{PEN}} - T_a \right) \frac{1}{\tau_{\text{PEN}}} + \\ \left[\left(-\Delta H \right)_{(IV)} R_{(IV)} - I^\circ U \right] \frac{1}{\tau_{\text{PEN}}} + \\ \left[\left(\frac{\sigma \left(T_{ov}^4 - T_{\text{PEN}}^4 \right)}{1/\epsilon_{ov} + 1/\epsilon_{\text{PEN}} - 1} \right] \frac{1}{\tau_{\text{PEN}}} \right\} \right\}$$

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

对于涂层板:

$$\frac{\partial T_{ow}}{\partial t} = \frac{1}{\rho_{ov}C_{p, ov}} \begin{cases} \lambda_{ov} \frac{\partial^2 T_{ov}}{\partial t^2} - k_{f, ov} (T_{cw} - T_f) \times \\ \frac{1}{\tau_{ov}} - k_{r, ov} (T_{ov} - T_r) \frac{1}{\tau_{ov}} - \\ \left[\frac{\sigma(T_{cw}^4 - T_{PEN}^4)}{1/\epsilon_{cw} + 1/\epsilon_{PEN} - 1} \right] \frac{1}{\tau_{cw}} \end{cases}$$
(13)

1.3 电化字模型

燃料电池的开路电压和气体的组分、工作压力 以及 PEN 板的温度分布有关^[2~3,10]。

$$U_{\rm ocp} = U_{\rm H_2}^0 + \frac{RT_{\rm PEN}}{2F} \ln \left(\frac{p_{f, H_2}(p_{a, 0_2})^{0.5}}{p_{f, H_20}} \right) + \frac{RT_{\rm PEN}}{4F} \ln \left(\frac{1}{P_{\rm std}} \right)$$
(14)

纯氢气的开路电压 $U_{\rm H}^0 = 1.2723 - 2.7645e^ 4 \times T_{\text{PFN}}$.

由电池材料引起的欧姆电阻^[1,11].

$$R_{\rm ohm} = \frac{\tau_{\rm anode}}{\sigma_{\rm anode}} + \frac{\tau_{\rm electrolyte}}{\sigma_{\rm electrolyte}} + \frac{\tau_{\rm cathode}}{\sigma_{\rm cathode}}$$
(15)

电池的阳极和阴极上的极化损失采用了文献 [12] 中数据。

一般情况下电极都是良导体,故通常考虑燃料 电池是在一定的工作电压下运行的[1.9]。

燃料电池的相关性能参数定义为:

电流密度:

$$I = \frac{U_{\text{ocp}} - U}{R_{\text{ohm}} + R_{\text{anode}} + R_{\text{cathode}}}$$
(16)

$$\eta_{\text{SOFC}} = \frac{P_{\text{SOFC}} L W}{(y_{\text{CH}_{4}}^{\text{in}} L H V_{\text{CH}_{4}}^{\text{in}} + y_{\text{H}_{2}}^{\text{in}} L H V_{\text{H}_{2}}^{\text{in}} + y_{\text{CO}}^{\text{in}} L H V_{\text{CO}}^{\text{in}}) F_{f}^{\text{in}}}$$
(18)

仿真条件和方法 2

在燃料电池中,除各种气体的物性参数和燃料 电池的几何参数外[1,7],进口气体的摩尔成分、摩尔 流量、温度和各通道中的工作压力也作为初始条件 输入,同时考虑了 PEN 板和涂层板进出口处的热流 密度为零。

采用了分布集总参数技术对燃料电池的数学模 型进行了转换,图2给出了每个单元模块的定 义[13]。基于以上所建立的数学模型,在波音公司 EASY5 的仿真平台上,用 Fortran 语言编程来实现该 动态仿直模型。



燃料电池单元模块示意图 图 2

仿真结果和分析 3

3.1 模型验证

在所建立的 IIR—SOFC 仿真模型上,考虑文献 [7] 中的相关运行条件, 图3 给出了主要参数的性能 曲线,比较文献 61 和文献 71 中对应参数的曲线特 性,可知,在数值和趋势上,本文所得到的结果与它 们一致,从而验证模型的可行性和正确性。





3.2 稳态结果分析

考虑下面基本工作条件:工作电压 0.66 V,工作压 力 0.1 MPa, 进口燃料和空气温度 1 173 K, 燃料和空气 摩尔流量分别是 0.001 5 mol/s 和 0.03 mol/s 燃料摩尔 分数组成: 0. 235CH4, 0. 06H2, 0. 022CO, 0. 213CO2, 0.47H-0,空气摩尔分数组成:0.210,0.79N2。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

图4 给出了沿电池长度方向中各温度的分布情况。甲烷在重整器通道中发生重整反应,吸收大量的热量。在它的进口附近,由于处于发生着电化学放热反应的燃料通道出口附近,使得在重整器进口附近的温降比较小;在它的出口附近,则对应着同样发生重整反应的燃料通道进口附近,所以会引起一个较大的温降。这在一定程度需要引起注意,在正常情况下应该使PEN 板1 cm 间隔上温差低于10 K,以防止由于过大的温度梯度而造成 PEN 板开裂变形和电池工作不稳定。



图4 重整器、燃料和空气通道、涂层板和 PEN 板沿电池长度方向的温度分布





图5 给出了沿电池长度方向燃料中各种物质的 摩尔分数情况(实线代表重整器通道,虚线代表燃料 通道)。在重整器通道中,催化剂的催化能力为 0.003,甲烷和水蒸气沿重整器通道进行重整反应生 成氢气,从而氢气的浓度会慢慢增大。在燃料通道 中,剩余的甲烷会在进口附近通过直接内重整反应 很快消耗完,因此氢气浓度在燃料进口附近会继续 有所增加。然后,电化学反应开始占主导地位,释放 出大量的热,使整体温度回升,氢气浓度逐渐减小, 二氧化碳浓度逐渐增加。

各种电压损失和电流密度沿电池长度方向的分 布情况如图 6 所示,在高温燃料电池中,材料的欧姆 电阻只占很小的一部分,主要的损失是阴极和阳极 极化损失。电流密度主要与 PEN 板的温度分布有 关,随着位置的增大,由于 PEN 板温度的逐渐上升 而增大,然后随着 PEN 板温度的降低而减小。当 然,电流密度是一个很复杂的物理量,它不仅和 PEN 板的温度分布相关,还和燃料的分压以及燃料利用 率也有很大关系^[1]。



图6 电压和电流密度沿电池长度方向的分布

在该工作条件下,平均电流密度为4 699.5 A/m²,功率密度3 101.7 W/m²,发电效率为 39.5%。 以上的仿真结果也表明所建立的 IIR—SOFC 模型是可行的。

3.3 动态结果分析

在上述稳态工况的基础上,图7和图8给出了 在其它运行条件不变,燃料电池阴极空气流量在 200 s 时突然减小10%后,燃料电池系统主要参数的 动态响应过程。

图 7 给出了重整器、燃料和空气通道出口位置 的温度响应情况。重整器和空气通道的出口温度升 高,但燃料通道的出口温度稍有下降,这主要是由于 燃料通道的出口和重整器进口在同一位置,空气流 量的减小导致了重整吸热量的减少,从而使得燃料 通道的温度下降。图 8 则给出了电池单元平均电流 密度和发电效率的响应情况。平均电流密度提高到 4 862.0 A/m²,功率密度提高到 3 208.9 W/m²,发电 效率为 40.8%。

池的工作性能,但同时应注意电池过大的温度梯度 和电流密度的不均匀分布等,这些因素都不利于燃 料电池的稳定工作,所以在调节燃料电池时需要谨 慎。另外,从图中可以看出,系统的惯性延迟时间为 300 s 左右, 这主要是由于燃料电池本身存在很大的 热惯性所造成的。这一点对于控制系统的设计将具 有一定的参考意义。



重整器、燃料和空气通道 图7 出口处的温度变 化曲线



燃料电池单元平均电流 图 8 密度和发电效率的变化曲线

结 论 4

建立了基于催化涂层重整器的间接内重整固体 氧化物燃料电池的动态数学模型,采用了模块化建 SOFC 单元仿真模型,这将为今后的 GT-SOFC 混合 系统的仿直提供子模块。

该模型能较好地预测间接内重整燃料电池中各 基本参量,如温度、燃料组分、电流密度等的分布特 性,这对于燃料电池的系统设计、性能分析和优化具 有一定的指导意义。

动态仿真结果证明了燃料电池具有一定的热惯 性,这将为燃料电池控制系统的设计提供参考。

参考文献:

- [1] AGUIAR P, ADJIMAN C S, BRANDON N P. A node-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady - state performance [J]. Journal of Power Sources, 2004, 138(1-2); 120-136
- EG&G Technical Services Inc. Fuel Cell Handbook (seventh edition) [2] [M], U. S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, 2004
- 衣宝廉, 燃料电池一原理. 技术. 应用[M], 北京: 化学工业出版 [3] 社 2003.
- [4] 张会生,翁史烈,苏 明. 燃料电池-燃气轮机混合发电装置 研究现状[]], 电源技术, 2006 30(2): 165-168
- [5] PETRUZZI L, COCCHI S, FINESCHI F. A global thermo-electrochemical model for SOFC systems design and engineering J], Journal of Power Sources, 2003, 118(1-2): 96-107.
- AGUIA R P. CHADWICK D KERSHEN BAUM L. Modeling of an indi-[6] rect internal reforming solid oxide fuel cell[J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57(10): 1665-1677.
- [7] LAY TIONG LM, DAVID CHADWICH, LESTER KERSHENBAN. Achieving autothermal operation in internally reformed solid oxide fuel cells [J] . Simulation studies. Ind. Eng. Chem. Res, 2005, 44(25); 9609-9618.
- XU J, FROMENT G F. Methane steam reforming methanation and wa-[8] ter gas shift[J] . AIChE, 1989, 35(1): 88-96.
- HOANG D L, CHAN S H Modeling of a catalytic autothermal methane [9] reformer for fuel cell applications [J]. Applied Catalysis A, 2004, 268(1 -2): 207-216
- [10] CAMPANARI S, IORA P. Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry[J]. Journal of Power Sources, 2004, 132(1-2); 113-126.
- BESSEITEN. Modeling and simulation for solid oxide fuel cell power [11] systems[D]. Atlanata Georgia Insititute of Technology, 1994
- ACHENBACH E. Three-dimensional and time-dependent simula-[12] tion of a planar solid oxide fuel cell stack [J]. Journal of Power Sources, 1994, 49(1-3): 338-348
- [13] ZHANG HUISHENG, WENG SHILLE, SU MING. Dynamic modeling and simulation of distributed parameter heat exchanger[R] . ASME Turbo Expo, Nerada: ASME, 2005-68293, 2005
- [14] IORA P, AGUIAR P, ADJMAN C S, et al Comparison of two IT-SOFC models: Impact of variable thermodynamic, physical, and flow properties. Steady- state and dynamic analysis [J]. Chemical Engineering Science 2005, 60(11); 2963-2975.

(编辑 韩 锋)

absorbent added, the decarbonation efficiency and the CO₂ volumetric concentration in the discharged flue gas was calculated at different average carbonation conversion rates. **Key words**: Aspen Plus, calcination, carbonation, CO₂ separation

非等温柴油液滴对流蒸发的热膨胀与环境压力影响分析= Heat Expansion Caused by Convective Evaporation of Non-isothermal Diesel Oil Droplets and Analysis of its Effect on Ambient Pressure[刊,汉] / SUN Feng-xian, JIANG Ren-qiu (College of Power and Energy Engineering, Harbin Engineering University, Harbin, China, Post Code: 150001)// Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2008, 23(3). -311~315

Based on a model for a non— isothermal liquid droplet evaporation with inner temperature gradient and heat expansion being taken into account, studied through a numerical simulation were the heat expansion caused by diesel oil droplet evaporation in a hot convection atmosphere and its effect on ambient pressure. Under the condition of considering the thermophysical properties of liquid droplets and gas flow being under momentary changes with their temperature, pressure and constituents, through calculations, the curves showing the change in evaporation droplet radius in different hot atmospheres were obtained along with a comparison of the difference in the predicted results of droplet evaporation whether the heat expansion is taken into account or not. The research results show that there exists an obvious heat expansion in the convective evaporation process of diesel oil droplets, which can cause the life of liquid droplets to be shortened by over 10%. The effect of the ambient pressure exhibits a non—monotonous nature and may reverse under certain hot environmental conditions. **Key words:** non—isothermal liquid droplet, diesel oil, convective evaporation, heat expansion, ambient pressure

间接内重整固体氧化物燃料电池的建模与仿真= Modeling and Simulation of the Fuel Cell of an Indirect Internally Reformed Solid—oxide[刊,汉] / WANG Jin—li, ZHANG Hui—sheng, WENG Shi—lie (Education Ministry Key Laboratory on Turbo—machinery and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200240)// Journal of Engineering for Thermal Energy & Power.— 2008, 23(3).—316~320

A one—dimensional dynamic mathematic model was established for a fuel cell based on a catalytic—coating reformer and featuring an indirect internally reformed solid oxide. On the basis of the constituents and energy conservation and with an electrochemical model being taken into account, a simulation model of the fuel cell in question was established based on the distributed—lumped parameter technology and modularization concept. The model under discussion can not only reflect the distribution parameter characteristics of the fuel cell but also meet the demand for dynamic simulation. The steady —state performance of a SOFC (solid—oxide fuel cell) was analyzed at an operating condition and the simulation of a dynamic process was conducted by using the model in question. The research results show that the model can reflect the basic performance of the indirect internally reformed SOFC. Key words: indirect internally reformed SOFC (solid oxide fuel cell), catalytic coating reformer, distributed—lumped parameter, modeling, simulation

生物质/煤粉微量给料的实现与优化= Implementation and Optimization of Biomass/Pulverized Coal Microfeeding 刊,汉] / XU Xiang-qian, GONG Zhi-qiang, LU Chun-mei, ZHANG Meng-Zhu (College of Energy Source and Power Engineering, Shandong University, Jinan, China, Post Code: 250061)// Journal of Engineering for Thermal Enegy & Power. - 2008, 23 (3). - 321 ~ 323

To solve a variety of problems occurring in small—sized reburning test stands when pulverized coal and biomass are micro —fed, such as proneness to get sticky and clogged, non—uniform feeding and low accuracy, a two—wire screw—rod type feeder of pulverized coal was used to conduct a micro—feeding test. For pulverized coal/biomass of a small and large particle diameter, various methods, such as pre—drying and adding silicon gel powder in an amount of 5%— 10 % by weight and shaking at special locations, were adopted respectively to avoid the occurrence of agglomeration and rivulet flow phenomena, meet the requirement to limit the pulverized coal feeding rate at less than 1 g/min, and greatly improve the continuity and uniformity of the feeding. The feeding rate is usually within a range of 4% above or below the averaged rate. The methods under discussion feature high accuracy and good repeatability. **Key words:** micro—feeding, pulverized coal, biomass_particle, spiral feeder, inertial additive