

进气管通道直径对直接内部甲烷蒸汽重整性能的影响

于建国,王玉璋,翁史烈

(上海交通大学 机械与动力工程学院 动力机械及工程国家教育部重点实验室,上海 200240)

摘 要: 蒸汽重整对于固体氧化物燃料电池利用甲烷等燃料具有很明显的优势,基于 CFD 商业软件及对应燃料电池多孔介质内多组分流动和扩散、传热传质、电化学反应、电流场等复杂的物理过程和电化学反应所开发的程序,对平板式阳极支撑固体氧化物燃料电池(PES-SOFC)甲烷蒸汽重整过程进行数值计算,得到不同排气管通道直径下燃料电池内部各气体组分摩尔分数、温度、温度梯度、输出电压等参数的分布。在通道直径为 0.004 5 m 时,输出电压最高,达到 0.492 3 V,同时在通道直径为 0.004 5~0.005 m 范围,能保证比较优化的温度分布。

关 键 词: 固体氧化物燃料电池;重整;通道直径;电压

中图分类号: TM911

文献标识码: A

引 言

燃料电池在燃料效率、排放、维修和噪声污染方面都有很大优势,已经成为最具有潜力的重要能量转换工具^[1~3]。其中,固体氧化物燃料电池(SOFC)以其良好的燃料适应性,在燃料电池的应用和开发方面占有重要地位,其燃料可以包括天然气、LPG、甲醇或者煤气等^[4]。

固体氧化物燃料电池工作温度范围 600~1 000 ℃,电解质为固体,可提供较高的功率密度^[5]。高工作温度有很多优势,如在固体电解质中有高氧离子传导率,高反应动力学速率和高能量转换效率,碳氢化合物重整所带来的燃料适应性强,以及排出高温气体可以回收并在其它装置中利用^[6]。同时,高工作温度也带来一些问题,如电池材料的热疲劳失效、密封困难、维持工况条件的机理和功率需求的联合控制问题^[7]。SOFC 系统最理想的燃料是天然气,其主要成分是甲烷(80%~95%)。在 SOFC 中,富含 H₂/CO 的气体可以通过受热蒸汽重整(HSR)或者部分氧化(POX)来得到。蒸汽重整

工艺以其高效率的系统得到了广泛的应用^[8~12]。

本研究利用商用计算流体动力学(CFD)代码和对化学和电化学开发的程序,构建平板式 PES-SOFC 直接内部蒸汽重整的全三维数学模型。在改变 SOFC 结构参数的情况下,通过恒定孔隙率和渗透率下的 Darcy 气体模型、电池组件中以温度为参数的物理特性和电压电流规则来得到温度、化学组分、局部过电势、电势和电流密度的更详细空间分布,分析气体通道直径对电池性能参数的影响。

表 1 电池各部件性能

Tab. 1 Performance of various components of SOFC

	数值
阳极热传导率/W·(m·K) ⁻¹	6.23
阴极热传导率/W·(m·K) ⁻¹	9.6
电解质热传导率/W·(m·K) ⁻¹	2.7
连接器热传导率/W·(m·K) ⁻¹	9.6
阳极电阻率/Ω·m	$2.98 \times 10^{-5} \exp(-1392/T)$
阴极电阻率/Ω·m	$8.11 \times 10^{-5} \exp(600/T)$
电解质离子阻率/Ω·m	$2.94 \times 10^{-5} \exp(10350/T)$
连接器电阻率/Ω·m	6.41×10^{-8}
阳极孔积率	0.38
阴极孔积率	0.5

1 计算模型

平板式阳极支撑的高温固体氧化物燃料电池(PES-SOFC)单电池的结构如图 1 所示,单电池长度 60 mm,宽度 60 mm,阳极和阴极气体通道中心位置距电解质表面距离均为 5 mm,电解质厚度 0.05 mm,连接层厚度 0.5 mm。实验测量所得各部件的性能如表 1 所示。在 SOFC 单电池内部气体是有多

收稿日期: 2010-12-24; 修订日期: 2011-08-18

基金项目: 上海市科委科技攻关计划基金资助项目(08DZ1200102),国家重点基础研究发规划(973 计划)基金资助项目(2007CB210102)

作者简介: 于建国(1983-),男,河北承德人,上海交通大学博士研究生。

组分构成的,空气(主要考虑氧气和氮气)流过阴极通道,燃料和水蒸气流过阳极通道,在电解质和电极接触面发生化学反应,通过电解质在阴极和阳极之间进行质量和热量的交换。气体流动和传热传质的控制方程为全三维 $N-S$ 方程组。在多孔介质的电极内,除了应用全三维 $N-S$ 方程组外,还要结合应用具有相同多孔性和渗透性的 Darcy's 方程。本研究研究所应用的计算模型经过实验验证参见文献 [9, 11]。



图1 PES-SOFC 示意图

Fig.1 Schematic diagram of PES-SOFC

1.1 气体组分扩散

在多孔介质中,气体组分的扩散经常用分子扩散或努森扩散来描述。当多孔介质的孔径小于气体分子的平均自由程时(即努森数 $Kn \gg 1$),气体组分扩散主要是努森扩散;而当多孔介质的孔径大于气体分子的平均自由程时(即努森数 $Kn \ll 1$)气体组分扩散主要是分子扩散。对于 SOFC 燃料电池的多孔介质电极,一般来说 $Kn \approx 1$,因此必须同时考虑分子扩散和努森扩散。混合物中组分 i 的质量扩散系数 $D_{i,m}$ 为:

$$D_{i,m} = \frac{1 - X_i}{\sum_{j \neq i} X_j / D_{i,j}} \quad (1)$$

式中: X_i —组分 i 的摩尔分数;组分 i 和组分 j 的二元扩散系数 D_{ij} 由 Fuller 公式求解^[13]。

在直圆孔的多孔介质中,努森扩散 D_k 可以表示为^[9]:

$$D_k = \frac{1}{3} d_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (2)$$

式中: d_p —多孔介质的孔径; R —通用气体常数; T —温度; M_i —组分 i 的摩尔质量。

由于孔的曲折性和收缩性,气体组分的扩散系数应该通过孔的曲折系数和多孔介质的孔积率来修正。则总的有效扩散系数 $D_{i,e}$ 为:

$$D_{i,e} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \left(\frac{1}{D_{i,m}} + \frac{1}{D_k} \right)^{-1} \quad (3)$$

式中: ε_p —多孔介质的孔隙率; τ_p —多孔介质的迂

曲度。

为了考虑多孔介质内固体的热传导率,在多孔电极内的有效热传导率 λ 采用流体热传导率和固体热传导率的体积平均值为:

$$\lambda = \varepsilon_p \lambda_g + (1 - \varepsilon_p) \lambda_s \quad (4)$$

式中: λ_g —气体混合物的热传导率; λ_s —等方向的固体热传导率。

表2 计算工况

Tab.2 Calculation condition

	数值
工作压力/Pa	1.013×10^5
进口温度/K	1273.15
空气进口体积流量/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	1000.0
甲烷进口体积流量/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	40.0
平均电流密度/ $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	4000
电化学反应面积/ $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	3.0×10^{-3}
燃料利用率/%	80%
水蒸气/甲烷比(体积流量比)	3.5
计算通道直径/mm	3/4/4.5/5/7/8.5

注:空气体积流量为标准状态下。

1.2 电化学模型

电化学模型用来计算电流功率输出和阴、阳极通道内流体控制体的摩尔组分。计算工况如表2所示。在阳极,燃料由 H_2 和 H_2O 组成;在阴极,氧化剂由 O_2 和 N_2 的混合物组成。

在电池内燃料和空气采取顺流形式,发生在阴极和电解质的接触面上的电化学反应为:



然后,氧离子穿过电解质到达阳极。在阳极和电解质接触面上的电化学反应为:



通过氧化 H_2 产生的电动势 E_{TPB} 是一个局部量,它取决于气体组分和温度,可以通过著名的 Nernst 方程来计算:

$$E_{\text{TPB}} = \frac{-\Delta G}{2F} = \frac{-\Delta G^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2, \text{TPB}} P_{\text{O}_2, \text{TPB}}^{0.5}}{P_{\text{H}_2\text{O}, \text{TPB}}} \right) \quad (7)$$

式中: ΔG —吉布斯自由能差; F —法拉第常数,值为 96487 C/mol ; $P_{i, \text{TPB}}$ —标准压力下电极/电解质接触面上组分 i 的分压比。

以氢气为燃料,在进气温度为 1273.15 K 、进口燃料流量为 300 mL/min (标准状态下)、进口空气流量为 1000 mL/min (标准状态下)的工况条件下,对

比计算结果与同等条件下的实验结果, 本研究所用模型得到了很好的验证, 参见文献 [10]。在以甲烷为燃料的情况下, 验证了多组分参与的化学反应动力学模型, 包括一氧化碳的水转化反应以及甲烷的蒸汽重整反应等, 参见文献 [11]。

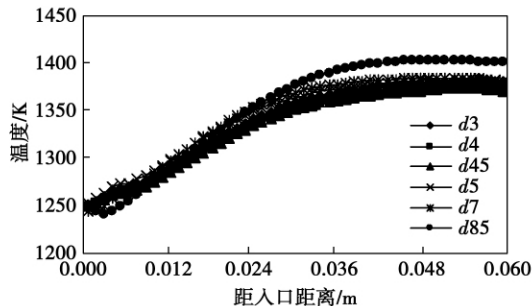


图2 沿燃料进气管中心线位置温度分布

Fig. 2 Temperature distribution along the centerline of the fuel air intaking pipe

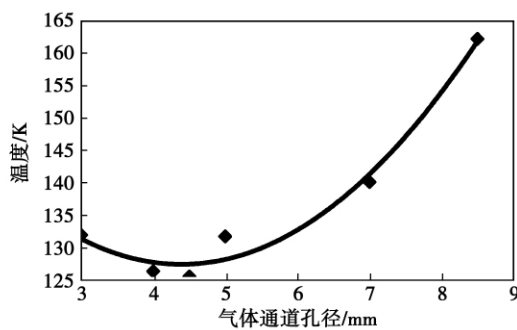


图3 最大温差随通道直径变化关系

Fig. 3 Change of the maximal temperature difference with the diameter of the passage

2 结果与讨论

2.1 通道直径对温度分布的影响

图2和图3分别是阳极中沿燃料进气管中心线位置的温度分布和SOFC单电池中最大温差随通道直径变化的关系。入口燃料温度为1273 K, 由图可以看出, 入口附近的温度要低于入口燃料温度, 这是因为甲烷蒸汽重整反应是强烈的吸热反应, 这过程中大量的热量用于提供甲烷蒸汽重整反应, 而燃料电池电化学反应所放出的热量并不足以与重整反应所吸收的热量平衡, 就导致了进口附近区域相对于入口燃料较低的温度。由图2和图3可以看出, 随着通道直径的增加, 燃料电池温度并不呈单调性变化, 对于PES-SOFC在本研究所计算的工况条件

下, 通道直径为0.0045~0.005 m范围的SOFC有相对较好温度分布和温度梯度分布, 对于燃料电池的设计和材料的选择较为有利。

2.2 通道直径对输出电压的影响

由图4可以看出, 输出电压并不随着排气管通道直径的增大而单向增大或减小, 其在一定通道直径范围有最优值。当通道直径为0.0045 m时, 有最大的输出电压0.4923 V。通道直径增大或者减小都会导致输出电压的降低。原因是输出电压不仅受能斯特电动势的影响, 还受气体扩散、活化过电势、欧姆过电势等多重因素影响。当通道直径较小的情况, 气体扩散比较不利, 浓度过电势较大, 是影响输出电压的一个主要因素; 当通道直径较大的情况, 由于进气孔所占有的体积较大, 电流可通过的导体空间就相对较小, 此时欧姆过电势较大, 是该情况下影响输出电压的主要因素。因此, 选取适合的通道直径, 有助于平衡气体扩散和欧姆损失所带来的问题, 以便提供较大的输出电压。

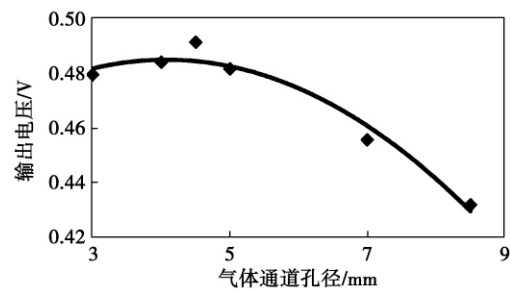


图4 通道直径对输出电压影响

Fig. 4 Influence of the passage diameter on the output voltage

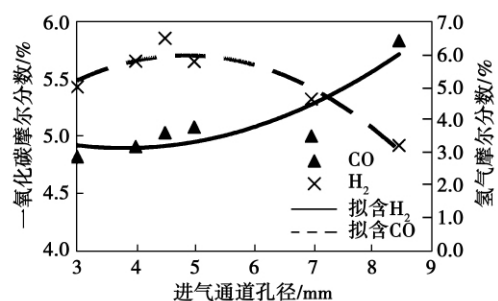


图5 通道直径对出口CO和H₂含量影响

Fig. 5 the effect of pipe size on the outlet CO and H₂ molar fraction

2.3 通道直径对出口参数的影响

图5是出口气体一氧化碳和氢气的摩尔分数。

由于甲烷基本耗尽,通道直径对出口处甲烷的含量影响在 10^{-6} 数量级,并且随着排气管通道直径的增加甲烷含量略有增加,但是维持该数量级不变,应用价值不高,可以忽略不计。而一氧化碳摩尔分数在 0.045 ~ 0.06 之间,氢气摩尔分数在 0.03 ~ 0.07 之间,含量也都比较少。在通道直径为 4.5 mm 左右,氢气含量有最大值,说明在该通道直径下,燃料利用效率不是最高。而出口处一氧化碳的含量基本上随着通道直径的增大而增加,因此,增加通道直径对燃料的利用不利。

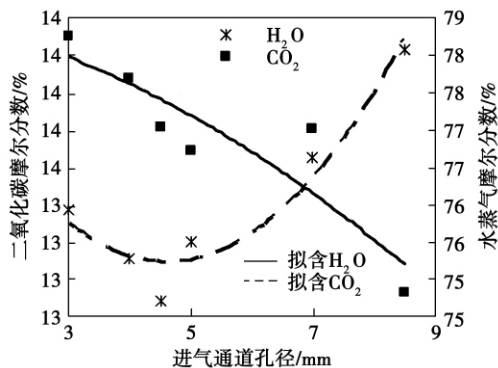


图6 通道直径对出口 CO₂ 和 H₂O 含量影响

Fig. 6 Influence of the passage diameter on the outlet CO₂ and H₂O content

出口二氧化碳和水蒸气摩尔分数随着通道直径变化的如图6所示。总体来说,随着通道直径增加,二氧化碳摩尔分数随之减少。原因可能是随着通道直径的增加,未反应的一氧化碳含量增加,根据甲烷、一氧化碳和二氧化碳的碳原子(C)守恒(假定反应过程无碳沉积),二氧化碳含量随之降低。而水蒸气在通道直径为 4.5 mm 处达到最低含量,根据 H 守恒,氢气利用率低。

3 结论

建立不同进气管通道直径下的 PES-SOFC 模型,得到了不同通道直径下的组分分布、温度分布、输出电压、出口参数的差异和规律:

(1) 阳极的温度变化并不随着通道直径的增大而呈单调性变化,而是对于通道直径在 0.004 5 ~ 0.005 m 范围的通道直径有相对最优的温度分布和温度梯度分布;

(2) 对于输出电压来说,当通道直径为 0.004 5 m 时有最大输出电压 0.492 3 V。

(3) 出口气体中,可燃气体总体比重较小(当 $d = 0.004 5$ m 时最大,总摩尔分数为 0.115),电化学反应较为充分。

参考文献:

- [1] Fuel Cell Handbook (7th Ed.), Technical Report DOE/NETL 2004/1206 [EB/OL], <http://www.detl.doe.gov>. 2004.
- [2] ROBERT J K, ZHU H, DAVID G. Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30(2): 2379-2404.
- [3] YU J G, WANG Y Z, XU L, et al. Development and investigation on the study state of Solid oxide fuel cell and hybrid power system [C] // Proceedings of the 1st International Conference on Sustainable Power Generation and Supply. China Nanjing, IEEE, 2009, 1-5.
- [4] 王玉璋, 惠宇, 于建国, 等. 平板式 SOFC 的 Ni/YSZ 阳极上甲烷重整过程实验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(14): 104-108.
WANG Yu-zhang, HUI Yu, YU Jian-guo, et al. Experimental study of the reforming process of methane on the Ni/YSZ anode of a plate type SOFC [J]. Journal of China Electric Machinery Engineering, 2009, 29(14): 104-108.
- [5] EDUARDO H P, MICHAEL D M, PHILLIP N H, et al. A cell-level model for a solid oxide fuel cell operated with syngas from a gasification process [J]. International Journal of Hydrogen Energy 2005, 30(11): 1221-1233.
- [6] 王玉璋, 于建国, 惠宇, 等. 新型平板式固体氧化物燃料电池的开发和性能分析 [J]. 动力工程, 2008, 28(1): 949-954.
WANG Yu-zhang, YU Jian-guo, HUI Yu, et al. Development and performance analysis of a new type plate solid oxide fuel cell [J]. Power Engineering, 2008, 28(1): 949-954.
- [7] XUE X, TANG J, SAMMES N, et al. Dynamic modeling of single tubular SOFC combining heat/mass transfer and electrochemical reaction effects [J]. J Power Source, 2005, 142(1-2): 211-222.
- [8] PETERS R, DAHL R, KLÜTTGEN U, et al. Internal reforming of methane in solid oxide fuel cell systems [J]. J Power Sources, 2002, 106(1-2): 238-244.
- [9] 于建国, 惠宇, 王玉璋, 等. SOFC 阳极上甲烷重整过程的性能和有效动力学模型 [J]. 上海交通大学学报, 2009, 43(5): 777-782.
YU Jian-guo, HUI Yu, WANG Yu-zhang, et al. Performance of the reforming process of methane on the anode of a SOFC and its effective dynamic model [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2009, 43(5): 777-782.
- [10] WANG Y Z, YOSHIBA F, WATANABE T, et al. Numerical analysis of electrochemical characteristics and heat/species transport for planar porous-electrode-supported SOFC [J]. J of Power Sources, 2007, 170(1): 101-110.
- [11] WANG Y, YOSHIBA F, TAKAO K, et al. Performance and effective kinetic models of methane steam reforming over Ni/YSZ anode of planar SOFC [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(9): 3885-3893.
- [12] CLARKE S H, DICKS A L, POINTON K, et al. Catalytic spans of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells [J]. Catal Today, 1997, 38(4): 411-423.
- [13] TODD B, YOUNG J B. Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel modeling [J]. J Power Sources, 2002, 110(2): 186-200.

(丛敏 编辑)

ted flywheel, magnetic bearing, integrated controller, DSP (digital signal processing) , FPGA (Field-programmable gate array)

进气管通道直径对直接内部甲烷蒸汽重整性能的影响 = **Influence of the Passage Diameter of an Inlet Pipe on the Direct Steam Reforming Performance of Inner Methane** [刊,汉] YU Jian-guo, WANG Yu-zhang, WENG Shi-lie (Education Ministry Key Laboratory on Power and Mechanical Engineering, College of Mechanical and Power Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200240) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2011, 26(6) . - 760 ~ 763

Steam reforming boasts very obvious edges for utilizing methane and other fuels in solid oxide fuel cells. Based on the commercial software CFD and various programs developed for the complicated physical process and electrochemical reactions relating to multi-component flow and dispersion, heat and mass transfer, electrochemical reactions and electric current field inside the porous media of fuel cells etc. , numerically calculated was the steam reforming process of methane inside a planar-electrode-support solid fuel cell (PES-SOFC) with distributions of such parameters as various gas component mole fraction, temperature, temperature gradient and output voltage in the fuel cell under different diameters of the exhaust pipe being obtained. The calculation results show that when the passage diameter is 0.0045 m, the output voltage is the highest, reaching 0.4923 V and in the meantime, when such a diameter ranges around 0.0045 – 0.005 m, a relatively optimized temperature distribution can be guaranteed. **Key words:** solid oxide fuel cell, reforming, passage diameter, voltage

城市污泥混掺小麦秸秆制备活性炭的研究 = **Study of the Preparation of Activated Carbon By Using Urban Sludge Mixed With Wheat Straws** [刊,汉] GUO Bin, LI Xu-guang, LIU Ren-ping, et al(College of Environment Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, China, Post Code: 050018) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2011, 26(6) . - 764 ~ 767

With two kinds of solid waste, urban sludge and wheat straw, serving as the main raw materials and zinc chloride being chosen as the activation agent, through a orthogonal test, optimized were the technological conditions for preparing hybrid activated carbon and performed were an analysis of the specific surface area, hole diameter distribution, iodine adsorption value, SEM and FTIR relating to the specimen of the activated carbon. It has been found that the optimum technological parameters for preparation of activated carbon can be listed as follows: immersion ratio 2:1, activation time duration 60 minutes, raw material ratio 1:1 and activation temperature 500 °C. Under such conditions, the specific surface area of the activated carbon thus obtained can be as high as 1034.431 m²/g, iodine value 804.216 mg/g and production rate 41.28%. The volumes of the big, intermediate and small holes inside the activated carbon are 0.317 mL/g, 0.257 mL/g and 0.742 mL/g respectively with the mean hole diameter being 2.32 nm. In the IR (infrared) peaks, C = C, O – H, C – OH and C – N represent the surface function group of the activated carbon. **Key words:** urban sludge, wheat straw, activated carbon, orthogonal test