

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА»

На правах рукописи



Волкова Юлия Владимировна

Разработка адаптированной к инженерной практике методики расчета
энергетических характеристик установок с твердооксидными
топливными элементами

Специальность 05.14.04 – Промышленная теплоэнергетика

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научные руководители:

доктор технических наук, профессор А. П. Баскаков,

доктор технических наук, профессор В. А. Мунц

Екатеринбург - 2016

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Аналитический обзор.....	12
1.1. Основные характеристики топливных элементов.....	12
1.1.1. Уровень разработок энергетических установок на тотэ в россии	12
1.1.2. Уровень мировых разработок в области тотэ	12
1.2. Механизм работы твердооксидного топливного элемента	14
1.3. Энергоустановки с паровым риформером.....	22
1.4. Энергоустановки с воздушным риформером.....	24
1.5. Энергоустановки с риформингом уходящими анодными газами.....	25
1.6. Методы расчета границы сажеобразования	27
1.7. Методы расчета равновесного состава продуктов неполного сгорания	32
1.8. Выводы к главе 1	36
Глава 2. Адаптированная к инженерной практике методика расчета равновесного состава	38
2.1. Расчет равновесного состава для воздушного, парового риформинга, батарей тотэ и при рециркуляции анодных газов.....	38
2.1.1. Воздушный риформинг	39
2.1.2. Паровой риформинг	41
2.1.3. Риформинг уходящими анодными газами	44
2.1.4. Расчет состава анодного газа на выходе из тотэ.....	46
2.2. Расчет границы сажеобразования для воздушного риформера	48
2.3. Расчет степени рециркуляции z , исключаящей сажеобразование в воздушном риформере и анодном канале	50
2.4. Влияние значения степени рециркуляции на ЭДС ТОТЭ на основе адаптированной к инженерной практике методики расчета	57

2.5. Зависимость теплоты реакции воздушного и парового риформинга от отношения окислителя и топлива в исходной смеси	60
2.5.1. Воздушный риформинг	60
2.5.2. Паровой риформинг.....	64
2.6. Расчет необходимого количества теплоты при риформинге уходящими анодными газами	65
2.7. Выводы по главе 2.....	70
Глава 3. Экспериментальное исследование воздушного риформера для энергетической установки на твердооксидных топливных элементах	72
3.1. Испытание воздушного риформера при нагреве электрическим нагревателем	72
3.1.1. Результаты испытаний воздушного риформера при нагреве электрическим нагревателем и анализ полученных данных	73
3.1.3. Вывод по испытаниям воздушного риформера при нагреве электрическим нагревателем.....	75
3.2. Описание испытаний воздушного риформера совместно с каталитической горелкой и теплообменником	75
3.2.1. Методика проведения испытаний	76
3.2.2. Математическая модель модуля «риформер/горелка/теплообменник» для энергетической установки на тотэ.....	82
3.2.3. Результаты проведенных исследований	86
3.2.4. Анализ результатов испытаний воздушного риформера совместно с каталитической горелкой и теплообменником	89
3.2.5. Оценка характеристик энергетической установки на базе модуля и батарей тотэ.....	92
3.2.6. Выводы по испытаниям воздушного риформера совместно с каталитической горелкой и теплообменником	95

3.3. Выводы по главе 3.....	95
глава 4. Экспериментальное исследование энергетической установки на базе тотэ мощностью 5 квт	96
4.1. Методика проведения испытаний энергетической установки на базе тотэ мощностью 5квт	96
4.2. Описание полученных экспериментальных данных	101
4.3. Сравнение экспериментальных и расчетных данных	102
4.4. Математическая модель энергетической установки на базе тотэ мощностью 5квт	110
4.5. Анализ результатов испытаний энергетической установки на базе тотэ мощностью 5 квт	114
4.6. Выводы к главе 4.....	119
Заключение	121
Условные обозначения	122
Список литературы	127
Приложение А	136
Приложение Б.....	140
Приложение В	140

Актуальность работы и степень разработанности в мире

Ежегодно количество людей на планете растет, и увеличивается потребность в электрической энергии, при этом все большее внимание уделяется эффективности и экологической безопасности источников преобразования энергии, так как запасы ископаемых топлив истощаются, а экологическая обстановка во многих районах достаточно сложная. Кроме того, многие страны, включая Россию, уделяют особое внимание развитию распределенной энергетики, как более выгодной в экономическом, технологическом и оборонном аспекте.

Широко используемое производство электроэнергии путем сжигания углеродсодержащего топлива и использование полученной теплоты для совершения механической работы в двигателе, вращающем электрогенератор, не является простейшим и экологически безопасным путем преобразования химической энергии топлива в электрическую. Прямое превращение энергии химических реакций реализуют в топливных элементах (ТЭ), которые состоят из двух электродов и электролита между ними (приложение А) [1].

На рисунке 1 представлено сравнение КПД топливных элементов и других систем получения электроэнергии (рассчитанного по низшей теплоте сгорания топлива). Видно, что в диапазоне до 100 МВт наиболее эффективными являются установки на топливных элементах, а в диапазоне от 2 до 800 МВт – гибридные системы на основе высокотемпературных топливных элементов и газовых турбин.

Электрохимическое преобразование топлива позволяет получить достаточно высокий КПД, до 60 %, и экологически чистый состав продуктов реакции (водяной пар, азот, углекислый газ) – именно эти показатели привлекают разработчиков энергетических систем вести исследования в области топливных элементов.

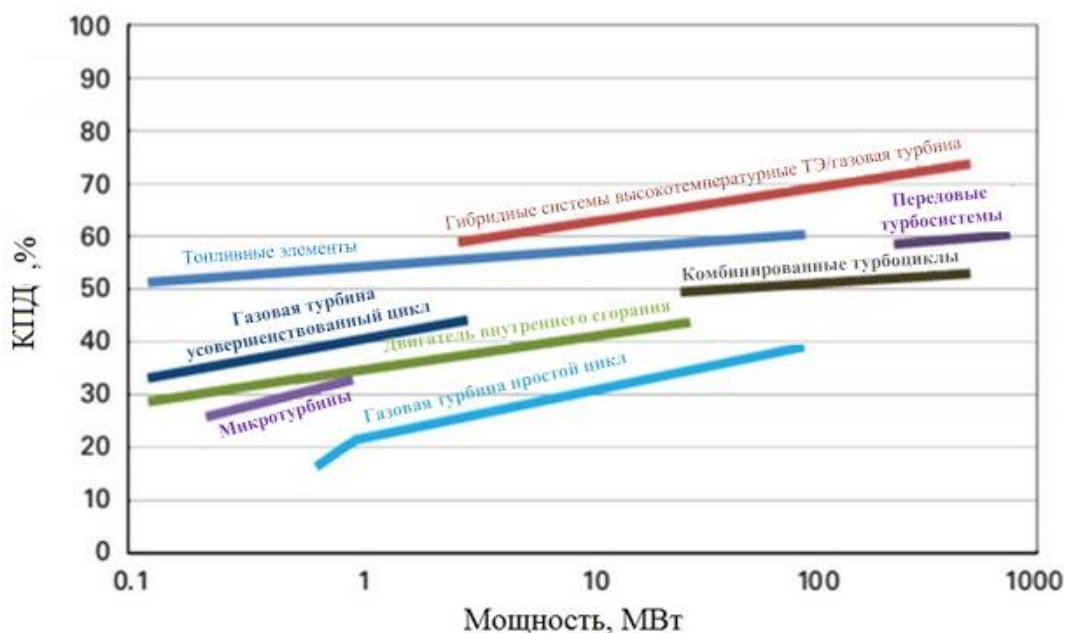


Рисунок 1 – Сравнение КПД топливных элементов и других систем получения электроэнергии [2]

Для энергетических установок, применяемых в стационарной распределенной промышленной теплоэнергетике, наиболее удобными являются твердооксидные (ТОТЭ) и расплавкарбонатные (РКТЭ) топливные элементы, так как в них в качестве окислителя можно использовать воздух, а в качестве топлива – смесь CO и H₂ (синтез-газ).

Существенной проблемой на пути широкого распространения ТЭ с расплавленным карбонатным электролитом является относительно небольшой ресурс работы, так как в расплаве в присутствии O₂ и CO₂ происходит коррозия материала катода, что быстро снижает вырабатываемую мощность. Поэтому топливные элементы с твердооксидным электролитом сегодня находят все более широкое применение в промышленной теплоэнергетике. Кроме того, в них можно получать электроэнергию из различных типов топлив, таких как природный газ, дизельное топливо, пропан, этанол, метанол, биогаз, уголь или чистый водород.

Перед внедрением установок на базе твердооксидных топливных элементов на объекты заказчика необходимо определить эффективность оборудования и особенности его эксплуатации, а также получить необходимые параметры для внесения в систему управления и проведения анализа эффективности работы.

При разработке энергетической установки на ТОТЭ необходимо выполнять расчеты ряда параметров, таких как состав синтез-газа на выходе из риформера, температуры, степень использования топлива, граница сажеобразования для воздушного риформера, ЭДС единичных элементов и т. д., чтобы создавать на их основе режимные программы. Для решения этих задач необходимы адаптированные к инженерной практике методики расчета основных энергетических параметров. Сегодня разработано программное обеспечение, которое не может быть применимо в установках на твердооксидных топливных элементах в связи с тем, что все они разработаны для научно-теоретических расчетов и не могут применяться в оборудовании.

Цель работы

Разработка и верификация адаптированной к инженерной практике методики расчета основных характеристик энергетических установок на твердооксидных топливных элементах с паровым, воздушным риформером или с рециркуляцией уходящих газов, который при применении позволит обеспечить повышение маневренности и надежности системы, а также снижение стоимости установки.

Для достижения цели в работе поставлен и решен ряд научно-технических задач:

1. Разработана адаптированная к инженерной практике методика расчета равновесного состава продуктов неполного сгорания для энергетических установок на твердооксидных топливных элементах с паровым, воздушным риформером или с рециркуляцией уходящих газов и определены границы его применимости.
2. Проведены режимные испытания модуля воздушный риформер/ каталитическая горелка/теплообменник и энергетической установки на базе твердооксидных топливных элементов мощностью 5 кВт. Определены основные параметры оборудования и особенности его эксплуатации, а также получены значения для внесения в систему управления;
3. Разработаны механизмы устойчивой работы воздушного риформера с катализатором на основе никеля после краткосрочного прохождения зоны сажеобразования;

4. Разработан адаптированный к инженерной практике метод расчета основных энергетических параметров модуля воздушный риформер/каталитическая горелка/теплообменник и энергетической установки на ТОТЭ с паровым риформером на основе анализа уравнений теплового баланса основных звеньев оборудования.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Подтверждена возможность устойчивой работы воздушного риформера природного газа с катализатором на основе никеля после краткосрочного прохождения зоны сажеобразования, оформлены рекомендации для инженерной практики для обеспечения безопасной работы оборудования в таких условиях.

2. Получена аналитическая зависимость теплоты реакции парового и воздушного риформинга от коэффициента подачи воздуха и водяного пара, соответственно.

3. Определены влияние степени рециркуляции на ЭДС топливного элемента и степень рециркуляции обеспечивающая протекание реакций в риформере с отсутствием сажеобразования. Выданы рекомендации для обеспечения работоспособности установок на ТОТЭ рециркуляцией анодных газов.

4. Предложена адаптированная к инженерной практике методика расчета основных энергетических характеристик установок на твердооксидных топливных элементах с паровым и воздушным риформером, а также при рециркуляции анодных газов.

Практическая значимость работы

1. Предложенная адаптированная к инженерной практике методика расчета основных энергетических параметров позволяет при внедрении в систему управления энергетической установкой на ТОТЭ повысить ее быстродействие.

2. Результаты расчетно-теоретических исследований с проведенными режимными испытаниями позволяют осуществлять безопасную работу энергетических установок на базе ТОТЭ с воздушным риформером вблизи зоны сажеобразования.

3. Разработанная адаптированная к инженерной практике методика позволяет выполнять прогнозирование необходимых параметров при разработке и проектировании установок с ТОТЭ различной мощности с достаточной для практики точностью.

Внедрение

Адаптированная к инженерной практике методика и результаты расчетно-теоретических исследований использованы при создании энергетической установки на твердооксидных топливных элементах. Данная установка разработана ООО «УПК», резидентом фонда Сколково, в рамках проекта «Создание энергоустановки на ТОТЭ для станций катодной защиты нефтегазового сектора и линии установок для других отраслей народного хозяйства» в соответствии с соглашением 23.04.2013 № Г-13-130, по «Временным техническим требованиям к установке катодной защиты ПАО Газпром». Необходимость разработки и внедрения энергетических установок на базе твердооксидных топливных элементов на объекты нефтегазового сектора подтверждена справкой о внедрении №08/02-08-15 от 09.06.2016 выданная Медногорским ЛПУ МГ, филиал ООО «Газпромтрансгаз Екатеринбург», справкой о внедрении №1 от 09.06.2016 выданной ООО «УПК» (Приложение Б) и Перечнем наиболее важных видов продукции для импортозамещения и локализации производств с целью технологического развития ОАО "Газпром" от 2015 г. (п. 1.1.1.12). Разработанная установка прошла заводские испытания, доказав свою эффективность и подготовлена для прохождения опытно-промышленной эксплуатации на объекте заказчика.

Личное участие автора

Заключается в постановке целей и задач исследований, разработке адаптированной к инженерной практике методики расчета, проведении экспериментальных исследований, разработке энергетической установки с воздушным риформером, обобщении результатов экспериментальных и численных исследований, разработке рекомендаций по использованию результатов.

Методология и методы исследования

Для решения поставленных задач в диссертации использованы основные теоретические положения теории тепло-массообмена, физической химии, данные по константам равновесия реакций горения и конверсии, уравнения материального и теплового баланса. Численное моделирование выполнено с использованием программных продуктов Microsoft Excel, Mathcad 15 и MathCAD Prime 3.1, верификация разработанных моделей выполнена на основании полученных автором результатов экспериментальных исследований, апробированных аналитических зависимостей и на основании уже известных данных.

Положения, выносимые на защиту

1. Зависимость теплоты сгорания реакции парового и воздушного риформинга от коэффициента подачи окислителя (воздуха или водяного пара) полученная на основе адаптированной к инженерной практике методики расчета равновесного состава.
2. Результаты испытаний Модуля риформер/горелка/теплообменник и энергетической установки на твердооксидных топливных элементах с паровым риформером мощностью 5 кВт.
3. Адаптированная к инженерной практике методика расчета основных энергетических характеристик установки на твердооксидных топливных элементах применимую для анализа работы и при разработке энергетических установок на ТОТЭ.

Степень достоверности и апробация результатов

Основные результаты исследований, приведенные в диссертации, докладывались на VII заочной международной научно-практической конференции «Система управления экологической безопасностью», Екатеринбург, 30-31 мая 2013; Конференции с международным участием «VIII Всероссийский семинар ВУЗов по теплофизике и теплоэнергетике» 12-14 ноября, 2013 года, Екатеринбург, УрФУ; VIII Ежегодной Международной научно-практической конференции «Повышение эффективности энергетического оборудования -2013», 11-13 декабря, 2013 г., Москва, МЭИ; Шестой Российской национальной конференции по теплообмену 27-31 октября 2014 г., Москва, МЭИ; VII международной научной конференции

молодых ученых Электротехника. Электротехнология. Энергетика – 2015; г. Новосибирск, 9–12 июня 2015 г., Международной конференции SOFC XIV, Глазго, июль 2015 г.; Конференции «Энерго- и ресурсосбережение нетрадиционные и возобновляемые источники энергии» 15-18 декабря 2015 г., УрФУ; XV Минский международный форум по тепломассообмену, 23 - 26 мая 2016 г.; Конференции Energy Quest 2016, Аскона, Италия, 6-8 сентября 2016 года.

Публикации

Всего по теме диссертации опубликовано 17 статей, из них 4 по перечню ВАК, одно учебное пособие с грифом УМО, получено 7 патентов.

Обоснование соответствия диссертации паспорту научной специальности 05.14.04 – «Промышленная теплоэнергетика»

Пункт 3. (из паспорта специальности) Теоретические и экспериментальные исследования процессов тепло- и массопереноса в тепловых системах и установках, использующих тепло. Совершенствование методов расчета тепловых сетей и установок с целью улучшения их технико-экономических характеристик, экономии энергетических ресурсов.

Пункт 5. (из паспорта специальности) Оптимизация параметров тепловых технологических процессов и разработка оптимальных схем установок, использующих тепло, с целью экономии энергетических ресурсов и улучшения качества продукции в технологических процессах.

В рамках диссертационной работы проводилась оптимизация тепловой схемы теплотехнического оборудования на базе твердооксидных топливных элементов на основании разработанной адаптированной к инженерной практике методики расчета с целью сбережения энергетических ресурсов и уменьшения затрат.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, перечня условных обозначений, списка литературы и двух приложений. Весь материал изложен на 142 страницах, содержит 61 рисунок, 128 формул, 15 таблиц.

1.1. Основные характеристики топливных элементов

1.1.1. Уровень разработок энергетических установок на ТОТЭ в России

В России твердооксидными топливными элементами начали заниматься с 60-х годов прошлого века в Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН: сначала разрабатывали твердые электролиты, проводящие ионы кислорода, а затем, в 70-х годах, стали разрабатывать макеты электрохимических устройств малой мощности. В 1989-е годы был изготовлен высокотемпературный электрохимический генератор на ТОТЭ мощностью 1кВт. Это была система с топливными элементами трубчатой конструкции, с Pt-электродами, затем эти работы продолжились в РФЯЦ ВНИИТФ (Снежинск) [7–9], где за основу была принята трубчатая конструкция элемента и созданы электроды, не содержащие благородных металлов, на их основе в период 2008 по 2013 год был создан опытный образец мощностью 1,5 кВт. Там же ведутся работы по разработке энергетической установки мощностью 100 кВт. В Екатеринбурге резидентом фонда Сколково, компанией ООО «УПК», были разработаны и испытаны энергетические установки на твердооксидных элементах планарной конструкции электрической мощностью 5 кВт и 2,5 кВт. В России работы в области создания элементов или отдельных материалов для ТОТЭ ведутся в ГНЦ Физико-энергетического института (г. Обнинск), Институте физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН) (г. Черноголовка), ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» и др. [10; 11].

1.1.2. Уровень мировых разработок в области ТОТЭ

За рубежом развитие разработок в этой области вызывает все больший интерес. Активное развитие данной тематики происходит в Японии, Германии, США, Дании, Китае, Франции, Швейцарии, Нидерландах, Великобритании и др. [12–17].

В Японии разработки, связанные с развитием и внедрением ТОТЭ, ведутся с 1989 года, сейчас этими вопросами занимается Организация новой энергии и промышленного технологического развития (NEDO) – технология твердооксидных топливных элементов является одной из возможностей для снижения выбросов

CO₂ и реализации распределенной энергетики. Под эгидой NEDO реализуются два проекта. Первый проходил с 2008 по 2012 годы, на него затрачено около 2,5 млрд рублей, целью проекта являлась разработка систем на ТОТЭ и их основных компонентов, а также демонстрационных макетов для отработки технологии. Второй проект начался в 2013 и закончится в 2017 году, его цель заключается в развитии технологий для коммерциализации систем на ТОТЭ. Основными разработчиками по первой программе выступили ряд компаний: AIST, Kyocera, Tokyo Gas, TOTO, Mitsubishi Heavy Industries. В рамках программы компаниями Mitsubishi Heavy Industries и Toyota Motor разработан прототип гибридной энергосистемы мощностью 250 кВт с электрическим КПД более 55 %, который состоит из микрогазовой турбины и модуля ТОТЭ. Наряду с такими схемами создаются и более сложные модели, включающие модуль ТОТЭ, паровую и газовую турбины [12].

В США программы разработки в области ТОТЭ осуществляются организацией SECA, целью которой является развитие энергосистем на ТОТЭ уровня 100 МВт, с КПД около 60 %, использующих в качестве топлива уголь. Это позволяет снизить вредные выбросы (NO_x, SO_x), уменьшить использование воды для конденсации и использовать CO₂ из уходящих газов за счет рециркуляции. На достигнутом этапе системы на ТОТЭ используют природный газ, в дальнейшем планируется переход на уголь. Программа рассчитана до 2020 года, и к концу программы участники должны разработать демонстрационный интегрируемый модуль на ТОТЭ мощностью от 250 кВт до 1 МВт. Всего программа насчитывает 37 компаний-участниц, среди которых производственные компании (Fuel Cell Energy, Delphi, Lg Fuel Cell Systems), небольшие инновационные исследовательские группы (NexTech Materials, Precision Combustion), технологические группы (Pacific Northwest National Laboratory, Faraday Technology, Boston University) [13]. Основным достижением считается изготовление опытного модуля ТОТЭ мощностью 25 кВт, со скоростью деградации < 1 % / 1000 часов, проработавшего 1500 часов, проектной коммерческой стоимостью 700 долл./кВт. Наряду с разработками SECA существует компания Bloom Energy, которая самостоятельно, за счет венчурных инвестиций, занимается изготовлением энергоустановок на ТОТЭ мощностью

100 кВт, но это не компания-производитель, а генерирующая компания, которая продает электроэнергию от установленных модулей таким компаниям, как eBay, Google, WalMart и т. д. [18].

Разработчики из Китая, Дании, Германии и Великобритании, напротив, ориентированы на небольшие энергетические установки для нужд жилищно-коммунальных хозяйств мощностью до 10 кВт при одновременной выработке электроэнергии и тепла для собственных нужд или для нужд небольших офисных зданий [12–17].

1.2. Механизм работы твердооксидного топливного элемента

На рисунке 1.1 показан механизм протекающих в твердооксидном топливном элементе реакций на примере водорода и монооксида углерода в качестве топлива.

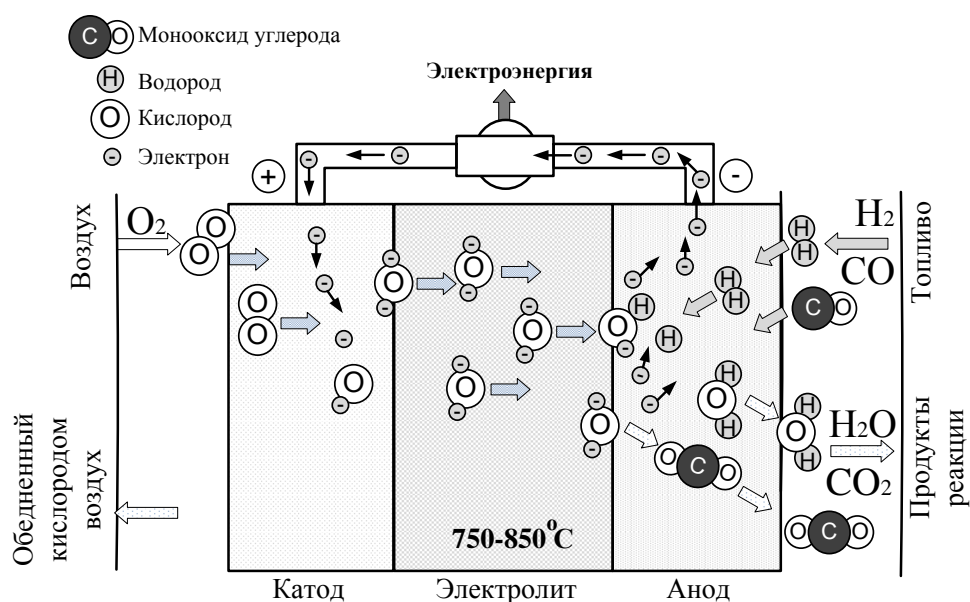


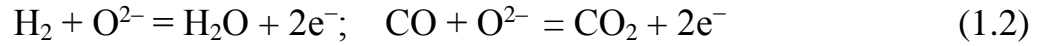
Рисунок 1.1 – Механизм реакций в топливном элементе с твердым электролитом

Перенос зарядов в твердых электролитах происходит следующим образом: на границе «катод – электролит» адсорбированные молекулы кислорода ионизируются за счет электронов, полученных из электрической цепи по реакции



Образовавшиеся ионы встраиваются в кристаллическую решетку электролита и диффундируют в ней, обеспечивая ионную электропроводность [8].

На аноде адсорбированная и каталитически активированная молекула топлива, например, H_2 или CO , взаимодействует с ионом кислорода, поступающим из электролита, в результате чего образуются молекулы H_2O или CO_2 и появляются свободные электроны



Молекулы H_2O и CO_2 переходят в газовую фазу, смешиваясь с еще непрореагировавшими CO и H_2 , а электроны – в электрод и далее во внешнюю цепь. На границе «анод – электролит» происходит уменьшение количества ионов кислорода из-за окисления топлива. Это снижает парциальное давление кислорода со стороны анода, что приводит к возникновению в электролите диффузионного потока ионов кислорода от катода к аноду [7–8]. Таким образом, через твердый электролит протекает ионный ток, равный электронному току во внешней цепи [19].

Твердооксидный электролит для ионов кислорода становится достаточно проводимым при относительно высоких температурах – от 650 до 950 °С, именно этим обусловлено применение высоких температур в ТОТЭ. При такой рабочей температуре H_2O получается в виде пара, а давление в топливных элементах обычно не превышает нескольких атмосфер. Исходные реагенты и продукты реакции в первом приближении можно считать идеальными газами. ТОТЭ обычно работают при изобарно-изотермических условиях, при таких условиях работа равна убыли свободной энергии Гиббса. Максимальная работа, которую можно получить в топливном элементе, равна произведению ЭДС элемента на количество прошедшего заряда [8]:

$$-\Delta G = W_{p,T} \quad \text{и} \quad W_{\text{э,max}} = E_{\text{э}}q_{\text{э}}.$$

Образование одного моля продукта реакции соответствует протеканию через цепь количества электричества, равного произведению количества электронов на одну образовавшуюся молекулу n ($q_{\text{э}} = n_{\text{э}}F$). Исходя из приведенных соображений, ЭДС идеального топливного элемента при разомкнутой электрической цепи можно записать в следующем виде:

$$E_{\text{э}} = \frac{-\Delta G}{n_{\text{э}} F}, \quad (1.3)$$

где $F = 9,648 \cdot 10^4$ Кл/моль – число Фарадея. Чтобы учесть влияние концентрационного состава топлива на входе в анодный канал топливного элемента, формулу (1.3) можно преобразовать [8]:

$$E_{\text{э}} = E^0 - \frac{RT}{n_{\text{э}} F} \sum \ln p_{\text{к}}^{\nu_{\text{к}}}, \quad (1.4)$$

где $E_{\text{э}}^0$ – стандартная ЭДС элемента для токообразующих реакций [7]; $p_{\text{к}}$ – парциальные давления компонентов смеси; $\nu_{\text{к}}$ – стехиометрический коэффициент компонента в реакции: положительные для образующихся компонентов, отрицательные у расходуемых; T – абсолютная температура, К; $R = 8,314$ Дж/(моль·К); $n_{\text{э}}$ – число электронов, участвующих в данной реакции, например, $n_{\text{э}} = 2$ в реакции (1.2).

При эксплуатации энергетических установок на топливных элементах получаемое напряжение отличается от идеального на величину поляризационных потерь, которые состоят из четырех типов: активационных – $\eta_{\text{акт}}$, омических – $\eta_{\text{ом}}$, концентрационных – $\eta_{\text{конц}}$ и компенсационных – $\eta_{\text{комп}}$ [20]. Так как соединители и электроды являются изопотенциальными, то напряжение элемента постоянно по всей поверхности топливного элемента, и его можно записать в следующем виде:

$$U_{\text{ТОТЭ}} = E_{\text{э}} - \eta_{\text{акт}} - \eta_{\text{ом}} - \eta_{\text{конц}} - \eta_{\text{комп}}.$$

Активационные потери $\eta_{\text{акт}}$ связаны с конечными скоростями полуреакций на границах «катод – электролит» и «электролит – анод» или, с точки зрения электрохимии, с поляризацией при переходе электрических зарядов через двойные электрические слои у соответствующих поверхностей [20–22].

Потери из-за омического сопротивления. Величина $\eta_{\text{ом}} = iR_{\text{ohm}}$, где i – плотность тока, А/см², а R_{ohm} – удельное электрическое сопротивление элементов ТОТЭ, главным образом электролита [10; 20].

Концентрационные потери $\eta_{\text{конц}}$ определяются интенсивностью диффузии горючих элементов от поверхности пористого анода к электролиту, поскольку в этом процессе они переносят положительные заряды. Для оценки таких потерь требуется знать распределение концентраций компонентов не только во входящей топливной и воздушной смеси, но и по толщине анода и катода соответственно [20].

Также уже в собранной батарее присутствуют незначительные **компенсационные потери**, такие как падение напряжения на контактах, внутренний ток и утечки, которые суммарно равны $\eta_{\text{комп}} = 0,07 \text{ В}$ [20; 23].

На рисунке 1.2 изображены перечисленные потери напряжения в ТОТЭ в зависимости от силы тока [5].

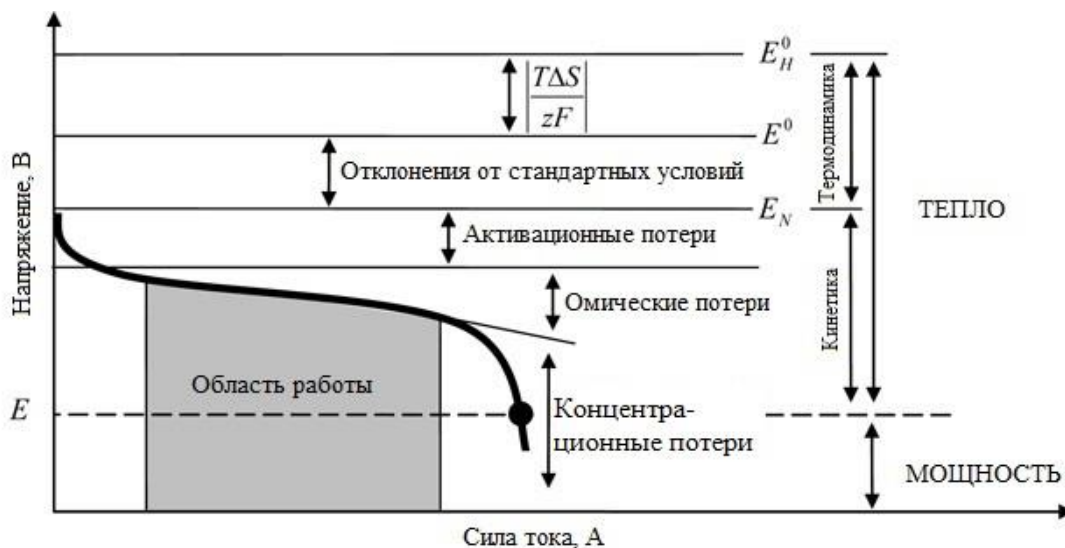


Рисунок 1.2 – Потери напряжения в ТОТЭ в зависимости от силы тока [5]

Из рисунка 1.2 видно, что при малых силах тока наиболее значительны активационные потери, а чем больше сила тока, тем больше становятся омические и концентрационные потери. Суммарные потери при эксплуатации можно снизить путем регулирования силы тока, чтобы работа ТОТЭ осуществлялась в зоне, где кривая ЭДС более пологая, таким образом избегая как очень высоких значений силы тока, так и низких. В зависимости от силы тока суммарно потери могут составлять от 5 до 35 %.

Так как расчет потерь с учетом поляризаций предусматривает наличие ряда конструктивных и технологических параметров топливных элементов, что зачастую является коммерческой тайной разработчика, то для оценки напряжения ТОТЭ для заданных рабочих условий можно использовать метод линеаризации зависимости напряжения от плотности тока (вольт-амперной характеристики) [22; 24]. В этом случае напряжение равно $U_{\text{ТОТЭ}} = E_0 - ASR$, где ASR – area specific

resistance (эквивалентное удельное сопротивление), которое интегрально учитывает все потери, возникающие при работе единичного элемента или батареи. Эквивалентное удельное сопротивление можно найти из вольт-амперной характеристики, используя следующее выражение [5; 57]:

$$U(i) = \frac{U(i - \delta) - U(i + \delta)}{2\delta}, \quad (1.5)$$

где i – необходимое значение плотности тока, δ – соседнее значение плотности тока и $U(i - \delta), U(i + \delta)$ – значение напряжения при меньшем и большем значении плотности тока соответственно.

Вольт-амперная характеристика не линейна, и эквивалентное удельное сопротивление можно считать постоянным лишь в некотором, достаточно узком диапазоне токов. При изменении параметров испытаний, таких как давление, температура, концентрация синтез-газа, требуется пересчитывать *ASR* [22]. Кроме того, эквивалентное удельное сопротивление зависит от конструкции элемента, материалов, из которых он сделан, технологии изготовления, рабочих условий и от изменения свойств материалов во время работы.

В качестве **электролита** в основном в твердооксидных топливных элементах используется иттрий, стабилизированный цирконием (YSZ, например, $ZrO_2 + 8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$), который проводит только ионы O^{2-} , а также обладает высокой химической, кристаллической стабильностью и низкой электронной проводимостью [16]. Основными функциями электролита в ТОТЭ являются: разделение топлива и окислителя, перенос ионов кислорода от катода к аноду, а также предотвращение потока электронов, которые возникают на аноде, к катоду, так как это отрицательно сказывается на характеристиках ТОТЭ и обуславливает саморазряд. При этом ионная электрическая проводимость керамического электролита обусловлена наличием ионных дефектов в кристаллической решетке [8; 25].

Анод в ТОТЭ является электродом, на котором топливо электрохимически окисляется. В качестве анодного материала широко используются керамические композиты из иттрия, стабилизированного цирконием, и металла, например, ни-

келя (анод из Ni/YSZ). Анодный электрод должен обладать достаточной проводимостью (от 1 до 10^2 Ом/см²) и быть достаточно пористым (30–35 %), чтобы пропускать H₂ и CO [25].

Катод – это электрод, на котором молекула кислорода ионизируется до O²⁻. В основном в качестве катода применяется композит на основе оксида лантана La и YSZ. Пористость катода должна быть в том же диапазоне, что и у анода. Кинетика реакции ионизации кислорода на катоде является лимитирующей для всех реакций, протекающих в ТОТЭ, а их высокая рабочая температура позволяет снизить высокое поляризационное сопротивление катода [25].

При снижении температуры от 900 до 700 °С снимаемая мощность падает в 5–6 раз, например, при температуре 700 °С максимальная плотность мощности составляет всего 25 мВт/см², а при 900 °С – 250 мВт/см² [10]. Чтобы топливные элементы из традиционных материалов (Ni-кермет/YSZ/LSM) работали в диапазоне от 650 до 750 °С, необходимо уменьшать толщину электролитного слоя до 10–15 мкм.

Топливные элементы с внешним риформингом топлива, в которых получение синтез-газа выделено в отдельную часть, наиболее перспективны в практическом применении [27–32]. Процессы получения смеси CO и H₂ из природного газа хорошо изучены и достаточно давно применяются в различных отраслях промышленности. Получить CO и H₂ можно не только из природного газа, но и из других видов топлива (уголь, этанол, метанол, попутный газ, биогаз, дизельное топливо) [26; 47, 94].

Единичные топливные элементы выдают напряжение от 0,5 до 0,8 В, чтобы получить необходимую мощность, их объединяют в батареи (приложение В), соединяя металлическими соединителями (интерконнекторами), которые служат одновременно для подвода и отвода реагентов и для снятия электрического тока.

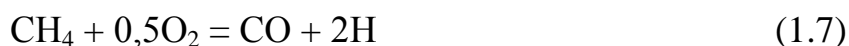
В основном разработчики для создания энергетических систем на основе ТОТЭ используют элементы планарной конструкции из-за технологического удобства, возможностей промышленного производства и достаточного уровня развитости этого типа элементов.

Чувствительность топливных элементов к термическим напряжениям, вызванным быстрым нагревом или охлаждением, обусловлена различными коэффициентами линейного расширения у электролита и материалов электродов. Эту проблему разработчики систем на ТОТЭ решают различными путями: например, изготавливают полностью керамические батареи малой мощностью (50 Вт), такие модули пока еще на уровне испытаний [75], но чаще всего стараются подобрать материалы, у которых близкие коэффициенты линейного расширения.

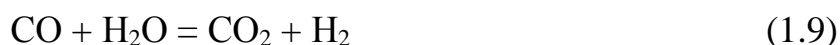
Чтобы увеличить срок работы топливных батарей, избежать их разрушения и выхода из строя, требуется решить ряд следующих научно-технологических задач: обеспечение одновременного нагрева батарей ТОТЭ до рабочих температур с приемлемой скоростью и градиентом; постепенное подключение и снятие нагрузки, исключающее достижение значений напряжения ниже безопасного уровня; получение и подача синтез-газа с содержанием метана менее 4 % к аноду; поддержание условий, при которых на аноде и в риформере не будет происходить осаждение углерода; очистка природного газа от сернистых соединений; поддержание теплового режима батарей ТОТЭ за счет отвода теплоты; рекуперация тепла; защита катализаторов при пуске и т. д. Таким образом, энергетические установки на твердооксидных топливных элементах – это сложные системы, в обеспечении эффективной и бесперебойной работы которых ведущую роль играет теплотехника. Поэтому основной упор при разработке энергосистем на ТОТЭ уделяется созданию вспомогательных модулей, таких как системы очистки топлива и производства синтез-газа, системы отведения и рекуперации теплоты, системы подачи топлива и окислителя, отвода продуктов реакции и т. д., так как их стоимость может составлять до 75 % от стоимости всей системы, а от эффективности вспомогательного оборудования зависит КПД всей установки.

Так как к аноду для осуществления электрохимической реакции с получением постоянного тока нужно подводить смесь, состоящую из горючих компонентов CO и H₂ (синтез-газ), то для ее получения сегодня используются риформеры, в которых углеродсодержащее топливо путем неполного окисления преобразуется в

синтез-газ. В них могут протекать реакции парового, частичного окисления кислородом или сухого (углекислотного) риформинга, также применяется комбинирование реакций, для того чтобы получить автотермический режим работы устройства.



Все реакции достаточно легко осуществимы в слое катализатора на основе никеля или драгоценных металлов. Кроме этих реакций в расчетах равновесного состава используют реакцию водяного газа, представляющую собой разность реакций (1.6) и (1.8):



Катализаторы для риформера. Для осуществления реакции парового, воздушного или сухого риформинга используется слой катализатора. Выбор того или иного катализатора обусловлен различными факторами, такими как срок службы, устойчивость к сажеобразованию и присутствию серы в топливе, стоимость, объемная скорость и т. д. В России разработчики используют ГИАП 25 или ГИАП 8 [76] на основе никеля, объемная скорость последнего до 4000 ч^{-1} . Разработчики компании Wartsila используют катализатор AR-301 на основе никеля (30 % Ni / 2–5 % MgAl_2O_4) разработанный компанией Topsoe [77], который более устойчив к сажеобразованию: рабочая температура такого катализатора находится в диапазоне от 325 до 650 °С. Наряду с этим многие разработчики применяют катализаторы на основе других активных компонентов, например рубидия 2 % Ru / Al_2O_3 [31], или катализаторы на основе драгоценных металлов, объемная скорость которых может достигать 32000 ч^{-1} [32].

Кроме риформера в энергетической установке присутствуют модули подготовки технологических газов окислителя и топлива.

Очистка топлива от сернистых соединений. Углеводородное топливо зачастую содержит соединения серы. На АГНКС Свердловской области содержание сернистых соединений в природном газе может достигать до $0,024 \text{ г/м}^3$, так как соединения серы входят в состав одоранта и присутствуют в самом природном газе.

В риформер и анодный канал с катализатором на основе никеля требуется подавать топливо с содержанием сероводорода $<0,0015 \text{ г/м}^3$ (1 ppm), большее количество сернистых соединений его отравляет, дезактивируя анод и снижая напряжение, а также это может стать угрозой для дальнейшей исправной работы всей энергетической установки. Очистку от сернистых соединений можно осуществить при помощи цеолита NaA ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$) [77] или используя оксид цинка (HTZ-5), где протекает реакция $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$; в этом случае для очистки от сернистых соединений температура реактора должна быть достаточно высокой, на уровне 400–450 °C [77].

Очистка воздуха, подаваемого в катодный тракт. Так как воздушные каналы топливных элементов имеют достаточно малые размеры, то присутствие мелких частиц пыли приведет к их засорению и прекращению подачи воздуха, поэтому его предварительно очищают при помощи воздушных фильтров. Подачу очищенного воздуха осуществляют используя воздуходувки или компрессоры.

1.3. Энергоустановки с паровым риформером

Технология пароводяной конверсии метана сегодня достаточно хорошо изучена и разработана, так как она широко применяется при производстве аммиака [7]. Схема энергетической установки с паровым риформером приведена на рисунке 1.3. Так как реакция (1.6) сильно эндотермическая, $\Delta H^0 = 206 \text{ кДж/моль}$, то для ее протекания требуется подведение значительного количества теплоты. Разработчики энергетических модулей на ТОГЭ используют различные способы подведения теплоты к риформеру, например, используют тепло при сжигании уходящих из анодного канала газов в горелке дожигания и при помощи теплообменника или совмещенного модуля передают теплоту.

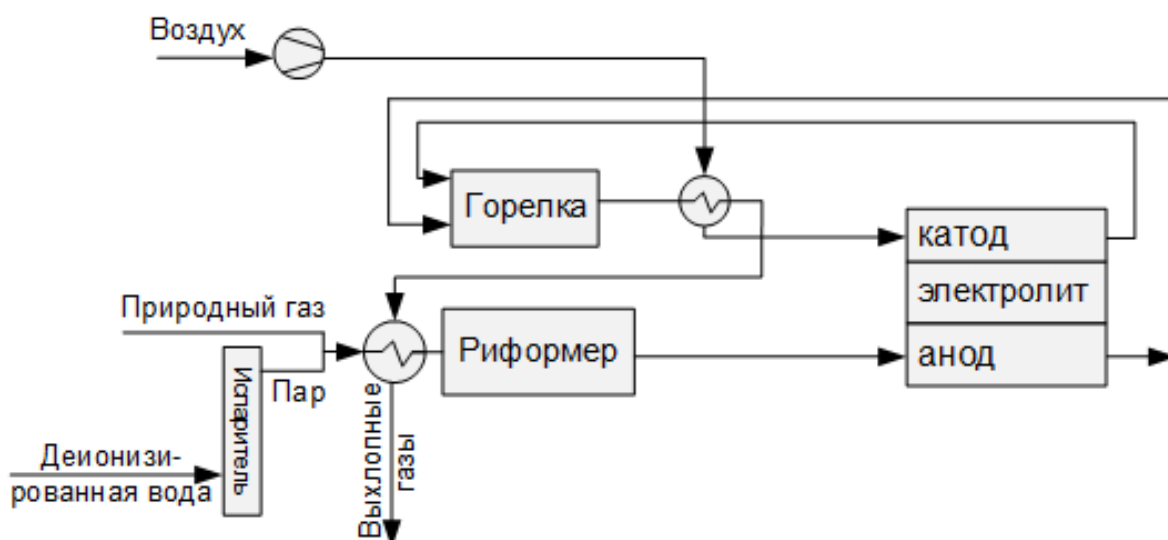


Рисунок 1.3 – Схема энергетической установки с паровым риформером

Основной параметр, влияющий на протекание реакции (1.6), – это отношение пара к метану ($\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$) в подаваемой смеси. Как следует из экспериментальных данных, приведенных в источнике [33], с увеличением отношения $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ концентрация водорода в продуктах конверсии снижается, а максимальный выход водорода на моль метана можно получить при $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 1:1$, но в этом случае высока опасность образования сажи. При значении $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$, равном 4, выход водорода в сравнении с $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 3:1$ снижается на 10 %. Соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ в паровых риформерах, работающих в температурном диапазоне от 550 до 750 °С, стараются поддерживать на уровне 3, что позволяет исключить сажеобразование. Состав продуктов реакции на выходе из риформера обычно очень близок к равновесному и зависит от температуры протекания реакции, а также давления в устройстве, поэтому его можно рассчитать исходя из температуры на выходе из риформера, мольных соотношений «пар/метан» в исходной смеси и давления.

Особенность рассмотренных установок – это наличие источника деионизированной воды с удельной электропроводностью в диапазоне 3–5 мкСм/см, используемой для получения пара. Так как вода с такой электропроводностью не подлежит длительному хранению, то зачастую разработчики оснащают установки фильтрами обратного осмоса [34].

1.4. Энергоустановки с воздушным риформером

В некоторых случаях применение парового риформинга невозможно, так как отсутствует источник воды или пара, тогда наиболее эффективное решение – частичное окисление углеводородного топлива кислородом воздуха по реакции (1.7). В этом случае в получаемом синтез-газе соотношение $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/2$ и дополнительно присутствует азот, которого тем больше, чем больше коэффициент подачи воздуха в риформер (например, при $\alpha_{ref} = 0,55$ азота будет около 60 % по объему, а при $\alpha_{ref} = 0,5$ $r_{\text{N}_2} = 55$ %).

В установках с воздушным риформером, так же как и с паровым, требуется избегать работы в области сажеобразования, в этом случае в риформер требуется подавать несколько большее количество воздуха, чем стехиометрически необходимо. Причем если увеличение количества окислителя, подаваемого в риформер, в случае с паровым риформером незначительно снижает электрический КПД ТОТЭ, то при воздушном это падение КПД становится существенным [35]. Поэтому при эксплуатации нужно подбирать степень подачи воздуха в риформер α_{ref} с учетом надежной работы риформера и ТОТЭ и эффективности всей системы.

Схема энергетической установки с воздушным риформером приведена на рисунке 1.4. В схеме может присутствовать эжектор для того, чтобы исключить вторую воздуходувку. В этом случае воздух для риформера эжектируется за счет природного газа, который обычно подается с повышенным давлением. Если давления топлива недостаточно, может устанавливаться вторая воздуходувка.

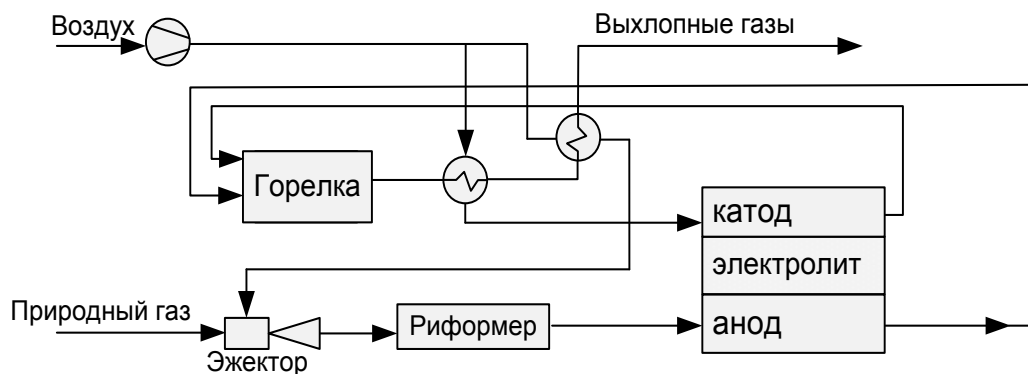


Рисунок 1.4 – Схема энергетической установки с паровым риформером

Еще одним преимуществом воздушного риформинга является то, что для протекания реакции не требуется подводить тепло, т. к. реакция (1.7) экзотермическая, $\Delta H^\circ = -36$ кДж/моль. По сравнению с паровым риформером воздушный будет иметь меньший вес и размер [5].

1.5. Энергоустановки с риформингом уходящими анодными газами

Недостатком установки на ТОТЭ с паровым риформером является потребность в источнике воды, системе водоподготовки, а также, в некоторых случаях, и в парогенераторе. При использовании воздушного риформинга наличие в синтез-газе азота снижает парциальные давления компонентов, что в свою очередь ухудшает мощность топливных элементов. При воздушном риформинге срок службы катализатора на основе никеля несколько меньше, чем при протекании реакций парового риформинга [26; 45, 93].

Между тем газы, уходящие из анодного канала ТОТЭ, состоят в основном из H_2O и CO_2 и содержат небольшие количества H_2 и CO (в зависимости от степени поглощения кислорода в ТОТЭ). Чтобы повысить эффективность энергетической установки на ТОТЭ с воздушным риформером, часть уходящих анодных газов можно возвращать в риформер (рисунок 1.6), где в этом случае риформинг метана будет происходить не только кислородом воздуха, а углекислым газом и паром по реакциям (1.8) и (1.6) соответственно. В этом случае CO и H_2 , которые содержатся в анодных газах, проходят через риформер, не вступая в реакцию, а H_2O и CO_2 реагируют с компонентами природного газа. Анализ Vincenzo и др. [36] показал, что такая рециркуляция позволяет повысить электрический КПД на 5 %.

При использовании такой схемы один из основных параметров – это степень рециркуляции z , то есть это то количество анодных газов, которое необходимо возвращать в риформер, чтобы избежать сажеобразования и осуществить риформинг.

Многие разработчики энергетических систем на ТОТЭ [25; 37] выполняют расчеты степени рециркуляции, обеспечивающей протекание реакций (1.6) и (1.8). При этом одним из основных аспектов при использовании никелевого катализатора

является определение минимального значения степени рециркуляции, которое позволит не только осуществить риформинг, но и обеспечить отсутствие сажеобразования. Большинство исследователей, например Hallinen и др. [32] или Dietrich и др. [37], используют драгоценные металлы в качестве катализатора, которые достаточно устойчивы к образованию сажи. Для оценки возможности сажеобразования в основном используется отношение О/С (кислород/углерод) в поданной смеси, которое рассчитывается в источнике [32] по формуле $\frac{O}{C} = \frac{\dot{n}_{CO} + 2\dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{CH_4} + \dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{CO}}$ или используя выражение из источника [36]: $\frac{\text{пар}}{\text{углерод}} = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{CH_4, \text{recycle}} + \dot{n}_{CO, \text{recycle}} + \dot{n}_{CH_4, \text{fuel}}}$. В работе [32] принимается, что если в подаваемой в риформер смеси газов $\frac{O}{C} > 2,3$, то сажеобразования не будет. Обе формулы нельзя применять для риформеров, работающих в режиме, при котором кроме рециркулирующих газов подается еще воздух. Кроме того, формула из источника [36] не учитывает кислорода, поступающего с рециркулируемыми анодными газами, содержащимися в CO_2 .

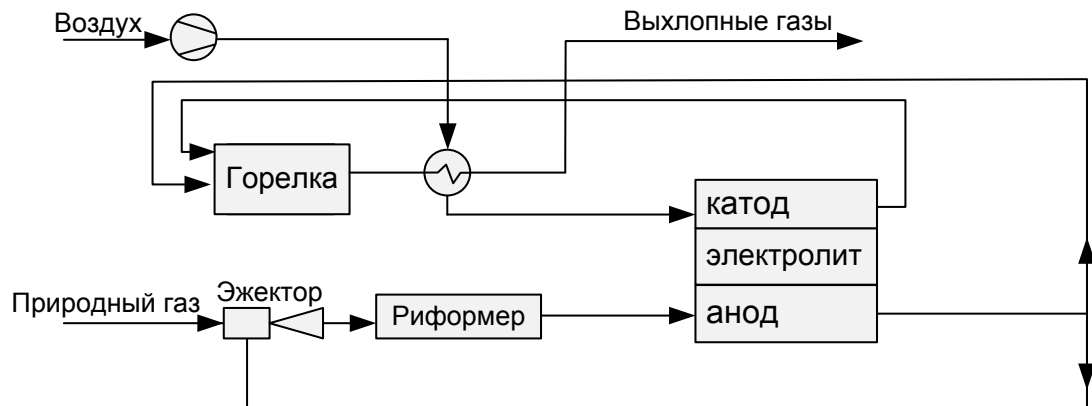


Рисунок 1.6 – Схема энергетической установки с рециркуляцией анодных газов

Уходящие прореагировавшие анодные газы можно возвращать, когда установка уже вышла на номинальный режим работы и с топливных батарей снимается мощность. А до того как к батарее ТОГЭ будет подключена нагрузка, все компоненты топливной системы должны быть нагреты выше точки росы, так как анодный газ при степенях поглощения кислорода $\alpha_{f, \text{out}}$ от 0,5 до 0,8 содержит достаточно большое количество паров воды, которые могут сконденсироваться на компонентах системы, например в риформере или рециркуляционном устройстве, что

в свою очередь может оказать отрицательное влияние на их работу. Поэтому в таких установках до выхода на номинальный режим в риформер подают или пар, или воздух; в зависимости от этого в конструкции установки предусматривают модуль пуска, в котором может быть размещен бак с водой, необходимой для пуска, и другие вспомогательные компоненты системы. При полной химической регенерации отработанных газов, когда в риформер не подаются отдельно ни пар, ни воздух, влияние начальных условий (от пуска установки) на стационарный режим работы ТОТЭ исчезает.

Для осуществления возврата анодных газов в риформер разработчики в основном используют эжектор [36; 38; 39–44] или специально разработанную воздуходувку [46; 47]. Выбор эжектора для рециркуляции обусловлен тем, что такой струйный насос при работе в расчетных режимах достаточно надежен и в нем нет движущихся частей. Применение воздуходувки требует предусмотреть ее работу при температуре до 850 °С и обеспечить надежную герметизацию, чтобы смазка не попадала в поток рециркулируемых газов. Также использование воздуходувки увеличивает собственные затраты энергоустановки и снижает эффективность всей системы.

1.6. Методы расчета границы сажеобразования

Риформинг углеродсодержащего топлива опасен тем, что в случае подачи недостаточного количества окислителя может образовываться свободный углерод, который осаждается на катализатор в риформере и на анодах топливных элементов. Сажа может выноситься из риформера с потоком и затем попадать в батарею ТОТЭ, в этом случае активная поверхность катализатора анода покрывается слоем углерода, что снижает производительность элемента [52], надежность и может провоцировать выход из строя всей энергоустановки.

Наиболее опасной для работоспособности установки на ТОТЭ является длительная работа в зоне сажеобразования. На рисунке 1.7 изображена фотография сажи на Ni-катализаторе (предоставлена партнерами из Китайской академии наук),

образование которой произошло в результате подачи газовой смеси в риформер, когда длительное время отношение кислорода к углероду находилось в диапазоне 0,4–0,6 ($\alpha_{ref} = 0,2–0,3$) при температуре 700 °С. После осаждения такого количества углерода устойчивая работа установки на ТОТЭ невозможна. На фотографии видно, что на входе в риформер выпадение сажи происходило менее интенсивно, чем на выходе из него.



Рисунок 1.7 – Осаждение углерода вдоль трубки риформера:
а – на входе, б – в середине; в – на выходе

При эксплуатации энергетических установок на ТОТЭ может произойти краткосрочное прохождение зоны осаждения углерода, например при пуске или при нарушении работы воздухоподающего устройства. Исследования таких процессов с воздушным риформером не проводились.

Основные реакции, в которых при определенных условиях может образовываться свободный углерод, – это



Эти две реакции проходят при различных температурах: (1.10) при более высоких температурах, а (1.11) при более низких. В соответствии с термодинамическими соображениями суммарное сажеотложение снижается с повышением температуры, при этом основное образование углерода в диапазоне 600–800 °С и атмосферном давлении идет по реакции Будуара (1.11), что было также подтверждено в работе [45].

Поэтому при проектировании и эксплуатации важным параметром является расчет границы сажеобразования, для того чтобы исключить работу риформера в зоне, где возможно образование свободного углерода.

В случае если рабочая температура в риформере более 825 °С, можно применять упрощенную формулу для расчета границы сажеобразования α_c , то есть минимального значения коэффициента подачи воздуха, при котором сажеобразование термодинамически невозможно. Формула (1.12) получена в источнике [81], исходя из соображений, что при температуре более 825 °С содержанием метана в равновесном составе продуктов реакции при заметном содержании H_2O можно пренебречь:

$$\alpha_c = \frac{n - l}{2n + 0,5m - l}, \quad (1.12)$$

где n, m, l, q – атомарные доли углерода, водорода, кислорода и азота соответственно в условной молекуле топлива. При использовании в качестве топлива природного газа, т. е. смеси различных компонентов с объемными долями r_i , указанные величины можно определить следующим образом:

$$\begin{aligned} n &= r_{CH_4} \cdot 1 + r_{C_2H_6} \cdot 2 + r_{CO_2} \cdot 1 + \dots \\ m &= r_{CH_4} \cdot 4 + r_{H_2O} \cdot 2 + r_{C_2H_6} \cdot 6 + \dots \\ l &= r_{H_2O} \cdot 1 + r_{CO_2} \cdot 2 + \dots \\ q &= r_{N_2} \cdot 2. \end{aligned}$$

Если в топливе $n \leq l$, т. е. кислорода достаточно для окисления всего углерода до CO , то $\alpha_c \leq 0$ и сажевыделения не будет при указанных температурах даже без подмешивания окислителя к топливу; для метана ($n = 1, m = 4, l = 0$) $\alpha_c = 0,25$.

Формулу (1.12) можно с достаточной точностью применять при $t > 825$ °С, ниже данного диапазона температур она дает существенную ошибку.

Так как риформеры для батарей твердооксидных топливных элементов рассчитывают на работу в температурном диапазоне от 650 до 800 °С, применять такую упрощенную формулу становится опасно.

Если известны парциальные давления компонентов и температура в реакторе, то возможность протекания реакций (1.10) и (1.11) можно определить исходя из расчета фактического значения отношений компонентов и сравнения полученных данных с константами равновесия [53].

Например, для реакции (1.10) константа равновесия $K_{\text{CH}_4=\text{C}+2\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p \cdot a_c}{p_{\text{CH}_4}}$, а для реакции (1.11) $K_{2\text{CO}=\text{C}+\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot a_c}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p}$, где p_i – парциальные давления соответствующих компонентов; p – абсолютное давление в риформере, атм; a_c – активность углерода. Принимая, что углерод находится в свободном состоянии, $a_c = 1$, а риформер работает при атмосферном давлении, при температуре 600 °С и коэффициенте подачи воздуха $\alpha_{\text{ref}} = 0,3$, значения парциальных давлений компонентов, участвующих в реакции, необходимо подставить в формулу для констант равновесия реакций (1.10) и (1.11) и сравнить со значением константы равновесия для температуры 600 °С (таблица 4.2 в источнике [1]). В результате получается:

$$\frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p \cdot a_c}{p_{\text{CH}_4}} = 206,3 \text{ ат}^2, \quad K_{\text{CH}_4=\text{C}+2\text{H}_2}^{600^\circ\text{C}} = 2,007 \text{ ат}^2, \quad 206,3 \text{ ат} \gg 2,007 \text{ ат}.$$

Сажеобразование по реакции (1.10) при данной температуре невозможно.

$$\frac{p_{\text{CO}_2} \cdot a_c}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p} = 0,125 \text{ ат}^{-1}, \quad K_{2\text{CO}=\text{C}+\text{CO}_2}^{600^\circ\text{C}} = 2,356 \text{ ат}^{-1}[1], \quad 0,125 \text{ ат}^{-1} < 2,356 \text{ ат}^{-1}.$$

Сажеобразование реакции (1.11) при данной температуре возможно.

Из расчетов видно, что в таких условиях сажеобразование по реакции (1.10) происходить не будет, а по реакции (1.11) возможно.

Недостаток такого метода – это необходимость предварительного расчета парциальных давлений компонентов смеси или их фактическое измерение, что при промышленном производстве оборудования на ТОТЭ экономически нецелесообразно.

Кроме предложенных выше методов расчета зарубежные авторы используют для расчета границ и зон сажеобразования программное обеспечение. Например, М. Liu в своей работе [44] для определения использует бинарную С-Н-О-диаграмму

(рисунок 1.7), построенную в программном продукте FactSage 5.4.1 [48]. На диаграмме построены границы сажеобразования для температур 450, 600, 800 и 970 °С, в зоне выше соответствующей кривой возможно появление свободного углерода с его дальнейшим осаждением, причем чем выше над кривой располагается точка смеси топлива с окислителем, тем большее количество свободного углерода будет образовываться.

Расчет каждого компонента в смеси газов выполнялся следующим образом: $\text{CH}_4 - \text{C} = 1$, $\text{H}_4 = 4$, итого 5, следовательно, $\text{C} = 1/5 = 0,2$; $\text{H} = 4/5 = 0,8$. Затем полученные значения наносятся на диаграмму.

Использование такого способа требует наличия программного продукта FactSage 5.4.1 и компьютера.

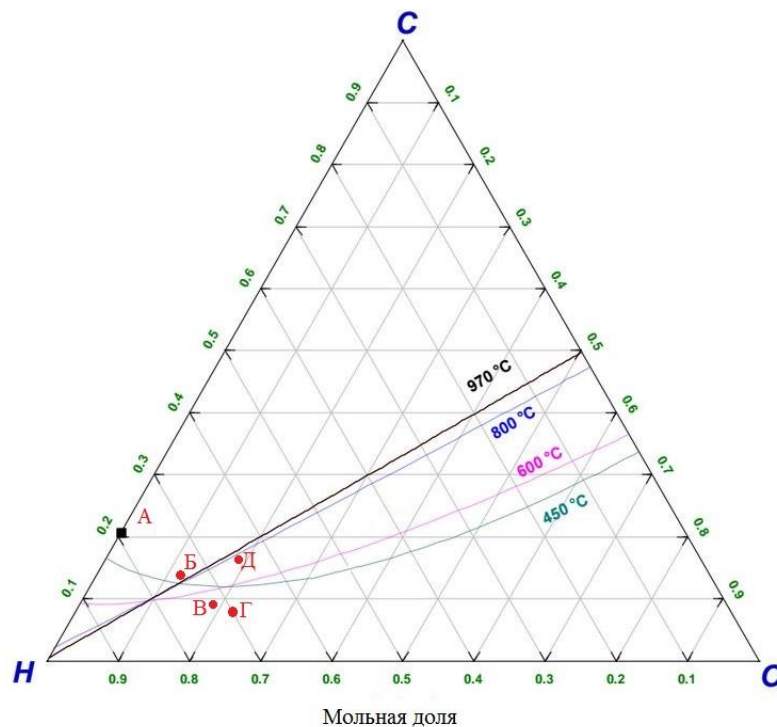


Рисунок 1.7 – Бинарная C-N-O-диаграмма с областями сажеобразования, для различных соотношений «топливо/окислитель»: А – CH_4 ; Б – $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$; В – $\text{CH}_4/2\text{H}_2\text{O}$; Г – $\text{CH}_4/3\text{H}_2\text{O}$; Д – $\text{CH}_4/0,5\text{O}_2$ на основании диаграммы из источников [44; 48]

Чтобы внести граничные условия работы воздушного риформера в систему управления энергоустановкой на ТОГЭ, значение границы сажеобразования

должно быть рассчитано для различных температур и составов природного газа. Использование перечисленных методов имеет свои ограничения, и при создании энергетической установки на ТОТЭ с воздушным риформером не могли быть использованы в разработке.

1.7. Методы расчета равновесного состава продуктов неполного сгорания

Одна из основных задач при проектировании и эксплуатации энергетических установок на ТОТЭ – это выявление зависимостей и расчет основных параметров, таких как ЭДС, мощность, КПД, плотность тока и т. д. Все перечисленные параметры в той или иной степени зависят от состава газа, выходящего из риформера, а также от концентраций компонентов в смеси в различных точках вдоль анода. Многие исследователи используют для расчета специализированное программное обеспечение, например, М. Р. Heddrich и другие [35; 44] применяют для расчета значений, при условии достижения термодинамического равновесия в заданных условиях, программу FactSage [48]. R.U. Dietrich и др. [37] термодинамическое моделирование выполняли с использованием Aspen Plus [49]. Также можно использовать программу HSC Chemistry [50]. Все перечисленные программные продукты платные, например, коммерческая версия программы HSC Chemistry стоит 1695 USD [50], и для выполнения расчетов от пользователя требуется наличие определенных навыков. Chang и др. [78] используют для термодинамических расчетов бесплатную программу Gaseq, разработанную Крисом Морлей [51]. Перечисленные программы также имеют свои ограничения, например, при расчете равновесного состава в программе Gaseq в зоне сажеобразования ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$: $\text{CH}_4 = 1$; $\text{O}_2 = 0,5$; $\text{N}_2 = 1,88$) расчет выполняется с ошибкой, при которой углерод, который должен быть в свободном состоянии, включается в объемные доли метана и монооксида углерода: при расчете в случае, когда сажеобразование термодинамически невозможно ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$: $\text{CH}_4 = 1$; $\text{O}_2 = 1$; $\text{N}_2 = 3,76$), расчет становится точным.

Существует несколько способов расчета равновесного состава продуктов конверсии. Один из них основан на уравнениях баланса компонентов и уравнений констант равновесия реакций [81].

$$M_{\text{CO}_2} + M_{\text{CO}} + M_{\text{CH}_4} = n, \quad (1.13)$$

$$2M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{H}_2} + 4M_{\text{CH}_4} = m, \quad (1.14)$$

$$2M_{\text{CO}_2} + M_{\text{CO}} + M_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{O}_2}^{\text{окисл}} + \ell, \quad (1.15)$$

$$M_{\text{CO}_2} + M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{CO}} + M_{\text{H}_2} + M_{\text{CH}_4} + M_{\text{N}_2} = M_g, \quad (1.16)$$

$$2M_{\text{N}_2} = q + M_{\text{N}_2}^{\text{окисл}}, \quad (1.17)$$

$$\frac{M_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{H}_2}}{M_{\text{CO}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = K, \quad (1.18)$$

$$\frac{M_{\text{H}_2}^3 \cdot M_{\text{CO}}}{M_{\text{CH}_4} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{p}{M_g} \right)^2 = K_4, \quad (1.19)$$

здесь $M_{\text{CO}_2}, M_{\text{H}_2\text{O}}, M_{\text{CO}}, M_{\text{H}_2}, M_{\text{CH}_4}, M_{\text{N}_2}$ – число молей газообразных продуктов реакции, M_g – суммарное количество газообразных продуктов реакции, K и K_4 – константы равновесия реакций (1.9) и (1.5) соответственно.

Составленные системы нелинейных уравнений (1.2)–(1.18) можно решить при помощи программных продуктов, таких как Mathcad, Matlab и др. В источнике [81] Баскаковым А. П. для расчета равновесного состава описан упрощенный метод, который является аналитическим решением такой системы уравнений для случая, когда в системе термодинамически невозможно образование свободного углерода ($M_c = 0$). Азот в реакции не участвует, и его количество определяется из уравнения баланса (1.17). При $\alpha = 1$ продукты неполного сгорания отсутствуют, т. е. весь углерод реагирует до CO_2 , а водород – до H_2O . Тогда из уравнений (1.13)–(1.19) можно получить: $M_{\text{CO}_2}^{\text{стех}} = n$; $M_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{стех}} = 0,5m$; $\ell + M_{\text{O}_2}^{\text{окисл}} = 2n + 0,5m$, откуда

$$M_{\text{O}_2}^{\text{окисл}} = 2n + 0,5m - \ell. \quad (1.20)$$

Так как $\alpha = M_{\text{O}_2}^{\text{окисл}} / M_{\text{O}_2}^{\text{стех}}$, т. е. $M_{\text{O}_2}^{\text{окисл}} = M_{\text{O}_2}^{\text{стех}} \cdot \alpha$. С учетом (1.20) уравнение (1.15) принимает следующий вид:

$$\ell + \alpha(2n + 0,5m - \ell) = 2M_{\text{CO}_2} + M_{\text{CO}} + M_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (1.21)$$

Если в уравнении (1.17) умножить и разделить $M_{\text{N}_2}^{\text{окисл}}$ на $M_{\text{O}_2}^{\text{окисл}}$, то (1.17) может быть записано в следующем виде:

$$M_{\text{N}_2} = 0,5q + 0,5 \frac{M_{\text{N}_2}^{\text{окисл}}}{M_{\text{O}_2}^{\text{окисл}}} M_{\text{O}_2}^{\text{окисл}} = 0,5(q + \Psi M_{\text{O}_2}^{\text{окисл}}), \quad (1.22)$$

где $\Psi = \frac{r_{\text{N}_2}^{\text{окисл}}}{r_{\text{O}_2}^{\text{окисл}}} = \frac{0,79}{0,21} = 3,76$ (для воздуха).

Подставив в (1.22) величину $M_{\text{O}_2}^{\text{окисл}}$ через $M_{\text{O}_2}^{\text{стех}}$:

$$M_{\text{N}_2} = 0,5[q + \Psi\alpha(2n + 0,5m - \ell)], \quad (1.23)$$

представим уравнение (1.17) в виде (с учетом (1.12)):

$$M_{\text{N}_2} = 0,5q + 0,5\Psi \frac{\alpha}{\alpha_{\text{C}}}(n - \ell). \quad (1.24)$$

Следовательно, состав продуктов сгорания при $\alpha_{\text{C}} < \alpha < 1$ определяется только равновесием реакции водяного газа. Это дает возможность аналитически решить систему оставшихся пяти уравнений.

Из уравнения (1.13)

$$M_{\text{CO}} = n - M_{\text{CO}_2}. \quad (1.25)$$

Из (1.21), с учетом (1.12) и (1.25),

$$\begin{aligned} M_{\text{H}_2\text{O}} &= \ell - M_{\text{CO}} - 2M_{\text{CO}_2} + \alpha(2n + 0,5m - \ell) = \\ &= \ell - n - M_{\text{CO}_2} + \alpha \frac{n - \ell}{\alpha_{\text{C}}} = (n - \ell) \left(\frac{\alpha}{\alpha_{\text{C}}} - 1 \right) - M_{\text{CO}_2}. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Из (1.14), с учетом (1.26) при $M_{\text{CH}_4} = 0$,

$$M_{\text{H}_2} = 0,5m - M_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5m - (n - \ell) \left(\frac{\alpha}{\alpha_{\text{C}}} - 1 \right) + M_{\text{CO}_2}. \quad (1.27)$$

Подставив M_{CO} , $M_{\text{H}_2\text{O}}$ и M_{H_2} в уравнение (1.18), можно получить квадратное уравнение относительно M_{CO_2} :

$$\begin{aligned}
 & K(n - M_{\text{CO}_2})(n - \ell) \left(\frac{\alpha}{\alpha_C} - 1 \right) - K(n - M_{\text{CO}_2})M_{\text{CO}_2} = \\
 & = 0,5mM_{\text{CO}_2} - M_{\text{CO}_2}(n - \ell) \left(\frac{\alpha}{\alpha_C} - 1 \right) + M_{\text{CO}_2}^2.
 \end{aligned} \tag{1.28}$$

$$\begin{aligned}
 M_{\text{CO}_2} = & \left[\frac{0,5m + n}{2(1 - K)} - \frac{\ell}{2} - \frac{(n - \ell)}{2} \frac{\alpha}{\alpha_C} \right] \times \\
 & \times \left[\pm \sqrt{1 + \frac{4(n - \ell) \left(\frac{\alpha}{\alpha_C} - 1 \right) Kn}{(1 - K) \left[\frac{0,5m + n}{1 - K} - \ell - (n - \ell) \frac{\alpha}{\alpha_C} \right]^2} - 1} \right],
 \end{aligned} \tag{1.29}$$

Такой упрощенный метод дает точный результат при температурах более 800 °С, в температурном диапазоне от 600 до 800 °С он дает погрешность.

Еще один метод, основанный на уравнениях констант равновесия, описан Лейбушем А. Г. в источнике [26], где в качестве независимых реакций приняты реакция парового риформинга метана (1.6) и реакция водяного газа (сдвига) (1.9). В методике для простоты принимается, что все газы идеальные, и при добавлении кислорода принято, что он полностью реагирует с водородом, образуя воду. Для начальных и конечных компонентов газовой смеси, а также их парциальных давлений составлены уравнения, приведенные в таблице I-3 в источнике [26], которые подставляются в уравнения констант равновесия реакций (1.15) и (1.18):

$$K_4 = \frac{(\alpha - \beta)(3\alpha + \beta - 2\bar{b})^3}{(1 - \alpha)(1 + a + \bar{v} + \bar{z} + 2\alpha)^2 (a - \alpha - \beta + 2\bar{b})} p^2, \tag{1.30}$$

$$K = \frac{(\bar{v} + \beta)(3\alpha + \beta - 2\bar{b})}{(\alpha - \beta)(a - \alpha - \beta + 2\bar{b})}, \tag{1.31}$$

где α – доля CH_4 , вступившего в реакцию (1.6), β – доля CO , вступившего в реакцию (1.9), a – соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ в исходной смеси, \bar{b} – то же, $\text{O}_2:\text{CH}_4$, \bar{v} – то же, $\text{CO}_2:\text{CH}_4$, \bar{z} – то же, $\text{N}_2:\text{CH}_4$, p – общее давление, ат.

Подставляя константы равновесия реакций из источника [16] и решая совместно уравнения (1.30) и (1.31), можно получить состав равновесного газа. Такой

метод применим в основном для паровой и углекислотной конверсии метана и плохо применим для расчета равновесного состава воздушного риформинга.

При разработке системы управления установкой на ТОТЭ необходимо использовать адаптированные к инженерной практике методики расчета равновесного состава, которые позволят уменьшить отклик системы и повысить надежность оборудования.

1.8. Выводы к главе 1

Аналитический обзор литературы показал, что сегодня исследователи из многих стран занимаются разработками энергетических систем на ТОТЭ для различных назначений. Текущий этап развития – это усовершенствование тепловых схем и вспомогательных систем, чтобы обеспечить устойчивую работу батарей ТОТЭ и обеспечить высокую эффективность работы всей энергосистемы. Тематика разработок в этом направлении является актуальной и вызывает большой интерес у потребителя.

На основании проведенного исследования литературы были сформулированы следующие задачи диссертационной работы:

1. Разработка адаптированной к инженерной практике методики расчета равновесного состава продуктов неполного сгорания для энергетических установок на твердооксидных топливных элементах с паровым, воздушным риформером или с рециркуляцией уходящих газов и определение границ его применимости.
2. Проведение режимных испытаний модуля воздушный риформер/ каталитическая горелка/теплообменник и энергетической установки на базе твердооксидных топливных элементов мощностью 5 кВт с целью определения основных параметров оборудования и особенностей его эксплуатации, а также получение значений для внесения в систему управления;

3. Разработка механизма устойчивой работы воздушного риформера с катализатором на основе никеля после краткосрочного прохождения зоны сажеобразования;
4. Разработка адаптированного к инженерной практике метода расчета основных энергетических параметров модуля воздушный риформер/каталитическая горелка/ теплообменник и энергетической установки на ТОТЭ с паровым риформером на основе анализа уравнений теплового баланса основных звеньев оборудования.

ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА АДАПТИРОВАННОЙ К ИНЖЕНЕРНОЙ ПРАКТИКЕ МЕТОДИКИ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА

В главе 2 описана адаптированная к инженерной практике методика расчета следующих характеристик энергетических установок на ТОТЭ: состава синтез-газа на выходе из риформера для воздушного, парового риформера и в установках с рециркуляцией анодных газов; состава анодного газа на выходе из анода; границ сажеобразования для различных видов топлива и температур; степени рециркуляции, обеспечивающей риформинг топлива и исключаящей сажеобразование. На основании адаптированной к инженерной практике методики получены зависимости теплоты реакции воздушного и парового риформинга от отношения топлива и окислителя в подаваемой в риформер смеси. Рассчитаны и сведены в таблицу значения границы сажеобразования для пяти составов природного газа, характерных для АГНКС Свердловской области. Описана методика расчета количества теплоты, которую необходимо подвести к риформеру при рециркуляции анодных газов в зависимости от степени рециркуляции и степени использования топлива в ТОТЭ.

2.1. Расчет равновесного состава для воздушного, парового риформинга, батарей ТОТЭ и при рециркуляции анодных газов

При внедрении в систему управления энергетической установкой на ТОТЭ методик расчета, рассмотренных в главе 1, был необходим дополнительный контроллер, выполняющий данные расчеты, в результате снижалась маневренность системы управления. Установка в систему мощных вычислительных контроллеров существенно увеличивала ее стоимость. Поэтому были использованы более простые уравнения, полученные на основании уже известных упрощений системы уравнений (1.13)–(1.19), дающие достаточную точность для применения на практике. В результате применения адаптированной к инженерной практике методики расчета лимитирующим фактором отклика системы управления стали сами исполнительные механизмы (PID-регуляторы). Как следствие, скорость отклика системы управления стала соответствовать требованиям, предъявляемым к таким системам.

2.1.1. Воздушный риформинг

Анодный газ может содержать в заметных количествах H_2 , CO , H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2 . Реакция $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$ возможна только при высоких температурах (1473–1573 К) или в электрическом разряде, а в энергоустановках на топливных элементах температура работы риформера – 873–1073 К, батареи ТОТЭ – в диапазоне от 1023 до 1073 К. Поэтому состав продуктов реакции в энергоустановках на топливных элементах будет в основном состоять из водяного пара, метана, азота, угарного и углекислого газа, а окисление азота при расчетах не учитывается.

В риформер на 1 моль топлива, с условной формулой $C_nH_mO_\ell N_q$ (рисунок 2.1) подается $\alpha_{ref} \cdot M_o^{st} = \alpha_{ref} (n + m/4 - \ell/2)4,76 = 2,38(2n + 0,5m - \ell) \cdot \alpha_{ref}$ молей воздуха, где α_{ref} – коэффициент подачи воздуха в риформер, M_o^{st} – стехиометрически необходимое количество воздуха. При температуре, равной и превышающей 1100 К, термодинамически равновесный состав продуктов определяется только равновесием реакции сдвига (водяного газа), если не рассматривать область, близко примыкающую к границе сажеобразования, система уравнений (1.13)–(1.19) имеет аналитическое решение (1.24)–(1.29) [81]. При $T = 1100$ К константа равновесия реакции сдвига равна единице, поэтому состав термодинамически равновесных продуктов можно рассчитывать по еще более простым формулам:

$$M_{CO_2} = n[1 - x(1 - \alpha)], \quad (2.1)$$

$$M_{H_2O} = 0,5m[1 - x(1 - \alpha)], \quad (2.2)$$

$$M_{CO} = nx(1 - \alpha), \quad (2.3)$$

$$M_{H_2} = 0,5 m x(1 - \alpha), \quad (2.4)$$

$$M_{N_2} = 0,5q + 0,5\psi\alpha(2n + 0,5m - \ell). \quad (2.5)$$

Общее число молей продуктов сгорания можно определить исходя из следующей формулы

$$M_g = \sum M_i = n + 0,5m + M_{N_2}, \quad (2.6)$$

где $\alpha = M_o / M_o^{st}$ – коэффициент подачи воздуха в риформер (M_o – количество поданного окислителя, M_o^{st} – стехиометрически необходимое количество окислителя); n, m, ℓ, q – атомарные доли углерода, водорода, кислорода и азота, соответственно, в условной молекуле топлива; $M_{CO_2}, M_{H_2O}, M_{CO}, M_{H_2}, M_{CH_4}, M_{N_2}$ – число молей газообразных продуктов реакции, M_g – суммарное количество газообразных продуктов реакции.

Чтобы получить уравнение (2.1), уравнение (1.28) было решено при $K = 1$. Кроме того, в уравнениях (1.24)–(1.29) присутствует параметр α_c , который является коэффициентом подачи воздуха на границе сажеобразования. Чтобы исключить необходимость постоянного расчета различных значений α_c , в уравнения (1.24)–(1.29) была введена характеристика топлива $x = \frac{2n + 0,5m - \ell}{n + 0,5m}$, которая физически характеризует возможность образования углерода (сажи) в равновесных продуктах реакции при нагреве одного топлива (без окислителя) до 900 °С или выше. При $l < n$ кислорода в топливе меньше, чем нужно для окисления всего углерода даже до СО, поэтому при $x > 1$ сажеобразование при отсутствии окислителя неизбежно. При $x < 1$ свободный углерод отсутствует в равновесных продуктах с температурой выше 800–900 °С даже при нагреве топлива без окислителя ($\alpha_c < 0$). Формулы (2.1)–(2.5) справедливы при $\alpha > \alpha_c = (n - \ell)/(2n + 0,5m - \ell)$, когда в термодинамически равновесных продуктах сгорания невозможно образование сажи при $T > 1100$ К [55].

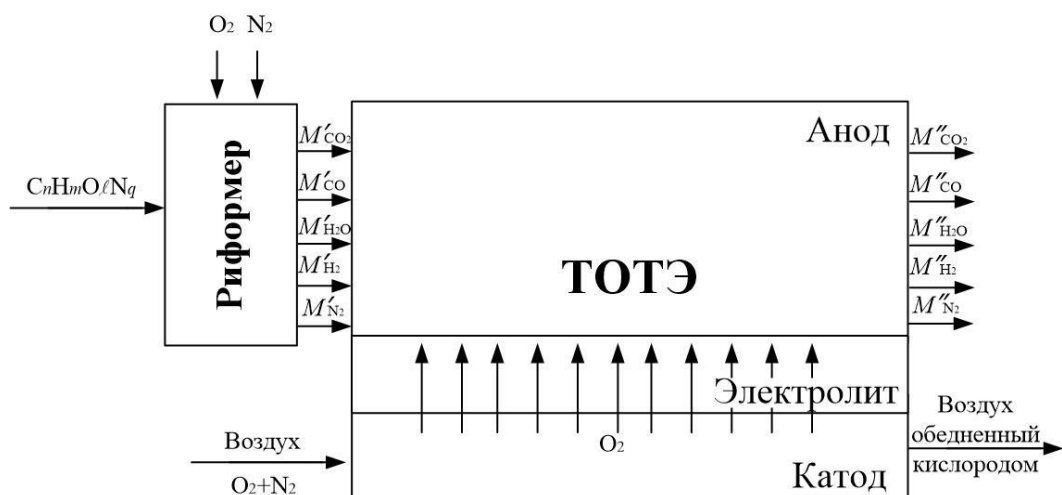


Рисунок 2.1 – Упрощенная схема топливного элемента с воздушным риформером

Результаты расчета равновесного состава по формулам (2.1)–(2.5) в диапазоне температур выше 825 °С совпадают с расчетами, выполненными по формулам (1.13)–(1.19) и при помощи программы Gaseq.

2.1.2. Паровой риформинг

Риформинг природного газа осуществляется водяным паром на катализаторе по реакции (1.6). Для исключения сажеобразования водяного пара подают больше, чем это требуется по стехиометрическому уравнению (1.6); оптимальным значением $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ в подаваемой смеси в этом случае является 3 [53, 93].

Для выполнения расчета по формулам (2.1) – (2.6) принимается, что компоненты смеси, поступающей на риформинг, являются идеальными газами, их объемные доли равны $r_{\text{CH}_4} = 1 / (1 + 3) = 0,25$, $r_{\text{H}_2\text{O}} = 3 / (1 + 3) = 0,75$. Соответственно, количество молей элементов в синтез-газе:

$$n_{\text{sg}} = r_{\text{CH}_4} \cdot 1 = 0,25,$$

$$m_{\text{sg}} = r_{\text{CH}_4} \cdot 4 + r_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 2 = 2,5,$$

$$\ell_{\text{sg}} = r_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 1 = 0,75,$$

$$q_{\text{sg}} = 0,$$

$$x_{\text{sg}} = 0,67,$$

т. е. условная формула синтез-газа, подаваемого в анодный канал, будет иметь следующий вид: $\text{C}_{0,25} \text{H}_{2,5} \text{O}_{0,75} \text{N}_0$. Для такого состава $\alpha_c = -0,5$, следовательно, при

$t > 800$ °С сажеобразование в равновесной смеси термодинамически невозможно. Суммарное число молей газов в синтез-газе, получающемся в результате риформинга, составляет $M_{sg} = n_{sg} + 0,5m_{sg} = 1,5$ молей на моль метана.

Так как окислитель уже включен в состав исходного топлива, то в уравнениях (2.1)–(2.6) $\alpha = 0$. На рисунке 2.2 изображены составы синтез-газа в зависимости от отношения $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$ в поданной смеси.

В этом варианте концентрации H_2 и CO существенно больше, чем при воздушном риформинге, в связи с отсутствием азота в продуктах конверсии, что положительно сказывается на работе ТОТЭ.

Расчет равновесного состава при помощи разработанной методики можно выполнить исходя из следующих соображений.

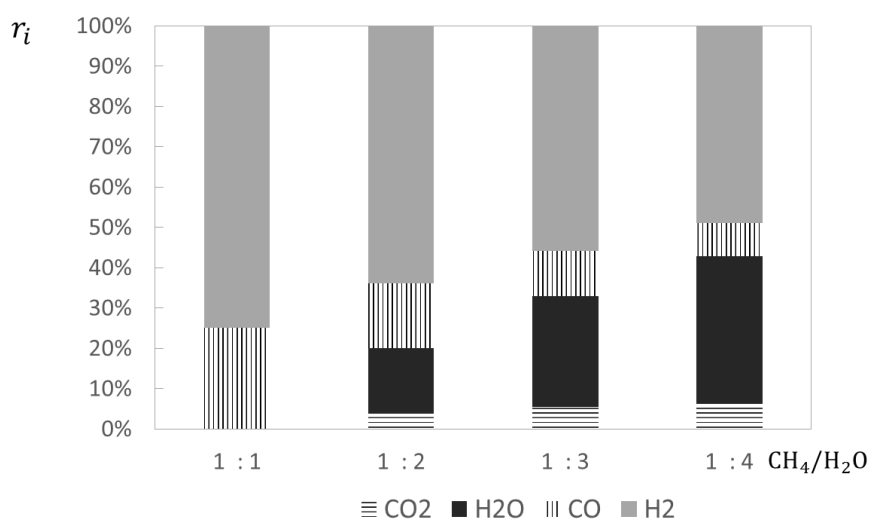
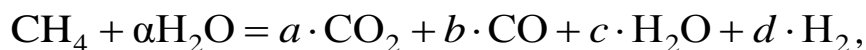


Рисунок 2.2 – Состав синтез-газа в зависимости от отношения $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$ – 1:1; 1:2; 1:3; 1:4

Стехиометрическая реакция конверсии метана водяным паром имеет вид



здесь $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ – коэффициент избытка окислителя (водяного пара), a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты продуктов конверсии, величина которых зависит от избытка окислителя. При коэффициенте избытка $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ уравнение приобретет вид (1.6).

Следует отметить, что при коэффициенте избытка окислителя меньше единицы (фактически при недостатке окислителя) термодинамически неизбежно образование сажи, поэтому при эксплуатации соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 1$ недопустимо. Так как при температуре около $825\text{ }^\circ\text{C}$ (1098 K) константа равновесия реакции водяного газа (1.8) равна единице, то состав продуктов конверсии метана водяным паром можно рассчитать по простым выражениям (2.7)–(2.11).

Числа киломолей углерода n , водорода m и кислорода ℓ , в исходной смеси метана и водяного пара, отнесенные к одному киломолю исходного метана составят $n = 1$, $m = 4 + 2\beta_{\text{H}_2\text{O}}$, $\ell = \beta_{\text{H}_2\text{O}}$. Числа молей соответствующего компонента в продуктах конверсии составят:

$$M_{\text{CO}_2} = -\frac{n \cdot (n - \ell)}{n + 0,5 \cdot m} = \frac{\beta_{\text{H}_2\text{O}} - 1}{3 + \beta_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad (2.7)$$

$$M_{\text{CO}} = n - m_{\text{CO}_2} = 1 - \frac{\beta_{\text{H}_2\text{O}} - 1}{3 + \beta_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{4}{3 + \beta_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad (2.8)$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = \ell - n - m_{\text{CO}_2} = \beta_{\text{H}_2\text{O}} - 1 - \frac{\beta_{\text{H}_2\text{O}} - 1}{3 + \beta_{\text{H}_2\text{O}}} = \beta_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{2(1 + \beta_{\text{H}_2\text{O}})}{3 + \beta_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.9)$$

$$M_{\text{H}_2} = 0,5 \cdot m - n_{\text{H}_2\text{O}} = 2 + \beta_{\text{H}_2\text{O}} - (\beta_{\text{H}_2\text{O}} - 4) \cdot \frac{2 + \beta_{\text{H}_2\text{O}}}{3 + \beta_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{4 \cdot (2 + \beta_{\text{H}_2\text{O}})}{3 + \beta_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.10)$$

Суммарное число молей газообразных продуктов реакции

$$M_g = M_{\text{CO}_2} + M_{\text{CO}} + M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{H}_2} = 3 + \beta_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{3 \cdot \beta_{\text{H}_2\text{O}}}{3 + \beta_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.11)$$

где $\beta_{\text{H}_2\text{O}} = \text{H}_2\text{O} / \text{CH}_4$ – коэффициент избытка окислителя (водяного пара).

Состав продуктов конверсии в зависимости от коэффициента избытка окислителя при паровой конверсии метана (в долях) можно рассчитать, разделив количество молей компонента на суммарное количество газообразных продуктов реакции:

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_g}, \quad r_{\text{CO}} = \frac{M_{\text{CO}}}{M_g}, \quad r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_g}, \quad r_{\text{H}_2} = \frac{M_{\text{H}_2}}{M_g}.$$

На рисунке 2.3 изображена зависимость состава продуктов конверсии метана от избытка водяного пара в исходной смеси, рассчитанная по формулам (2.7)–(2.11).

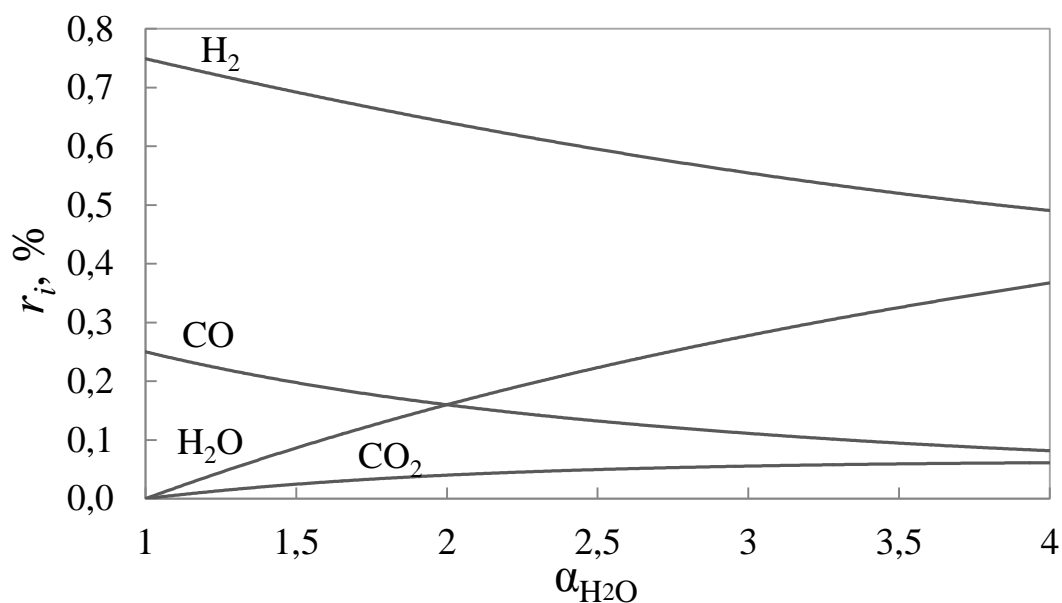


Рисунок 2.3 – Изменение состава продуктов конверсии метана в зависимости от избытка водяного пара в исходной смеси, расчет выполнен с использованием по формул (2.7)–(2.11)

2.1.3. Риформинг уходящими анодными газами

Описанный ранее подход применим и при расчете равновесного состава в ТОТЭ с рециркуляцией продуктов реакции, уходящих из анода. Использованные обозначения представлены на рисунке 2.4. В схеме с рециркуляцией анодных газов один моль исходного топлива, с условной формулой $C_nH_mO_lN_q$, подаваемого в риформер, смешивается с долей z анодных газов, затем такая смесь подается в риформер, и на выходе получается синтез-газ с условной формулой $C_{n_{sg}}H_{m_{sg}}O_{l_{sg}}N_{q_{sg}}$, который затем подается в анодный канал. В случае с рециркуляцией в риформере протекают эндотермические реакции между исходным топливом и кислородсодержащими компонентами, содержащимися в анодном газе (CO_2 , H_2O) по реакциям (1.6) и (1.8) [32; 36–43]. Энергия, выделяющаяся в ТОТЭ, равна сумме теплоты, подведенной к потоку в риформере, и теплоты реакции исходного топлива при заданной степени использования топлива (поглощения кислорода $\alpha_{f,out}$).

В этом случае на один моль топлива, поступающего в риформер, подается zM_g продуктов реакции из анода.

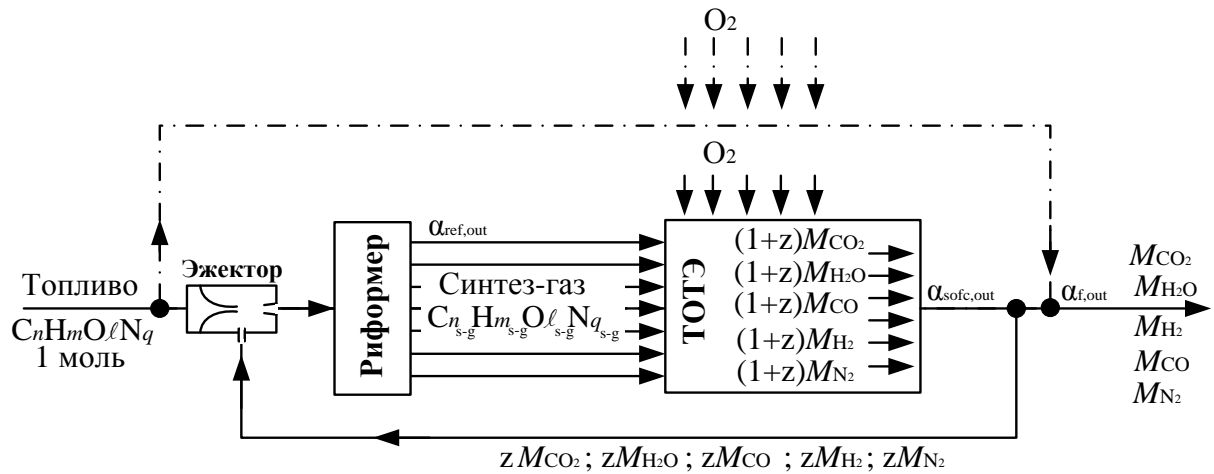


Рисунок 2.4 – Схема ТОТЭ с рециркуляцией:

$\alpha_{\text{ref,out}}$ – степень поглощения кислорода на выходе из риформера;

$\alpha_{\text{f,out}}$ – степень поглощения кислорода топливом на выходе из батареи ТОТЭ с учетом реакции в риформере;

$\alpha_{\text{sofc,out}}$ – степень поглощения кислорода синтез-газом на выходе из батареи ТОТЭ

Состав синтез-газа, поступающего на анод в этом случае, можно представить формулой $C_{n_{sg}} H_{m_{sg}} O_{l_{sg}} N_{q_{sg}}$, а из уравнений материального баланса следует:

$$n_{sg} = n(1 + z), \quad (2.12)$$

$$m_{sg} = m(1 + z), \quad (2.13)$$

$$q_{sg} = q(1 + z), \quad (2.14)$$

$$l_{sg} = l(1 + z) + z\alpha_{\text{f,out}}(2n + 0,5m - l). \quad (2.15)$$

Первый член $l(1 + z)$ в правой части уравнения (2.15) учитывает количество кислорода, которое содержалось в исходном топливе при подаче в риформер. В энергетической установке с рециркуляцией к топливу в анодном канале ТОТЭ добавляется кислород, который диффундирует через электролит при протекании реакций (1.2) и соответствует доле от стехиометрически необходимого значения в зависимости от $\alpha_{\text{f,out}}$. Чтобы учесть этот добавленный в связанном виде кислород при рециркуляции, в правую часть уравнения (2.15) вводится член $z\alpha_{\text{f,out}}(2n + 0,5m - l)$.

Состав продуктов на выходе из анода рассчитывается по приведенным выше формулам (2.12–2.15) при подстановке в них $n_{sg}, m_{sg}, q_{sg}, \ell_{sg}, x_{sg}$ вместо n, m, q, ℓ, x в зависимости от коэффициента поглощения кислорода, а $M_{ок,sg}^{стех}$ – стехиометрическое количество кислорода

$$M_{ок,sg}^{стех} = 2n_{sg} + 0,5m_{sg} - \ell_{sg} = (2n + 0,5m - \ell) [1 + z(1 - \alpha_{f,out})]. \quad (2.16)$$

$M_{ок,sg}^{стех}$ не равно стехиометрическому количеству кислорода $M_{ок}^{стех} = 2n + 0,5m - \ell$, которое необходимо для полного окисления подводимого к ТОТЭ топлива, поскольку на входе в риформер к исходному топливу подмешивается анодный газ, содержащий СО и Н₂ (при $\alpha_{f,out} < 1$), для окисления которых тоже необходим кислород. В связи с этим на выходе из ТОТЭ степень поглощения кислорода синтез-газом $\alpha_{sofc,out} \neq \alpha_{f,out}$, так как одно и то же потребленное из воздуха количество кислорода, равное $M_{ок} = \alpha_{f,out} \cdot M_{ок}^{стех}$, в двух случаях относится к разным стехиометрическим расходам окислителя:

$$\alpha_{sofc,out} = \frac{M_{ок}}{M_{ок,sg}^{стех}}; \quad \alpha_{f,out} = \frac{M_{ок}}{M_{ок}^{стех}};$$

$$\alpha_{sofc,out} \cdot M_{ок,sg}^{стех} = \alpha_{f,out} \cdot M_{ок}^{стех}.$$

С учетом (2.16) и $M_{ок}^{стех} = 2n + 0,5m - \ell$ уравнение для $\alpha_{sofc,out}$ примет вид:

$$\alpha_{sofc,out} = \frac{\alpha_{f,out} \cdot M_{ок}^{стех}}{M_{ок,sg}^{стех}} = \frac{\alpha_{f,out}}{1 + z(1 - \alpha_{f,out})}. \quad (2.17)$$

2.1.4. Расчет состава анодного газа на выходе из ТОТЭ

Адаптированная к инженерной практике методика применима и для расчета состава газа на выходе из анода ТОТЭ. Если риформинг природного газа перед батареей ТОТЭ осуществляется воздухом, то в этом случае анодный газ может содержать в заметных количествах Н₂, СО, Н₂О, СО₂, СН₄, N₂. В ТОТЭ окислителем фактически служит чистый кислород, т. к. азот воздуха из катодного канала через твердый электролит не проникает, а перекрестные утечки через уплотнитель пренебрежимо малы.

На рисунке 2.5 представлено сравнение результатов расчета равновесного состава продуктов реакции метана с кислородом для диапазона рабочих температур ТОТЭ (700–900 °С) по формулам (1.13)–(1.16) со значениями, рассчитанными по формулам (2.1)–(2.4). При температуре 825 °С, когда $K = 1$, различия едва заметны лишь в области, близкой к границе выделения свободного углерода ($\alpha_{\text{sofc_out}} \cong \alpha_c$). Они фактически незаметны и при $t = 800$ °С ($K = 1,086$). При $t = 900$ °С ($K = 0,7855$) различия при $\alpha_{\text{sofc_out}} \cong \alpha_c$ практически отсутствуют из-за ничтожного содержания метана, но становятся заметны в области средних значений $\alpha_{\text{sofc_out}}$. И лишь при $t = 700$ °С различия заметны во всей области значений $\alpha_{\text{sofc_out}}$.

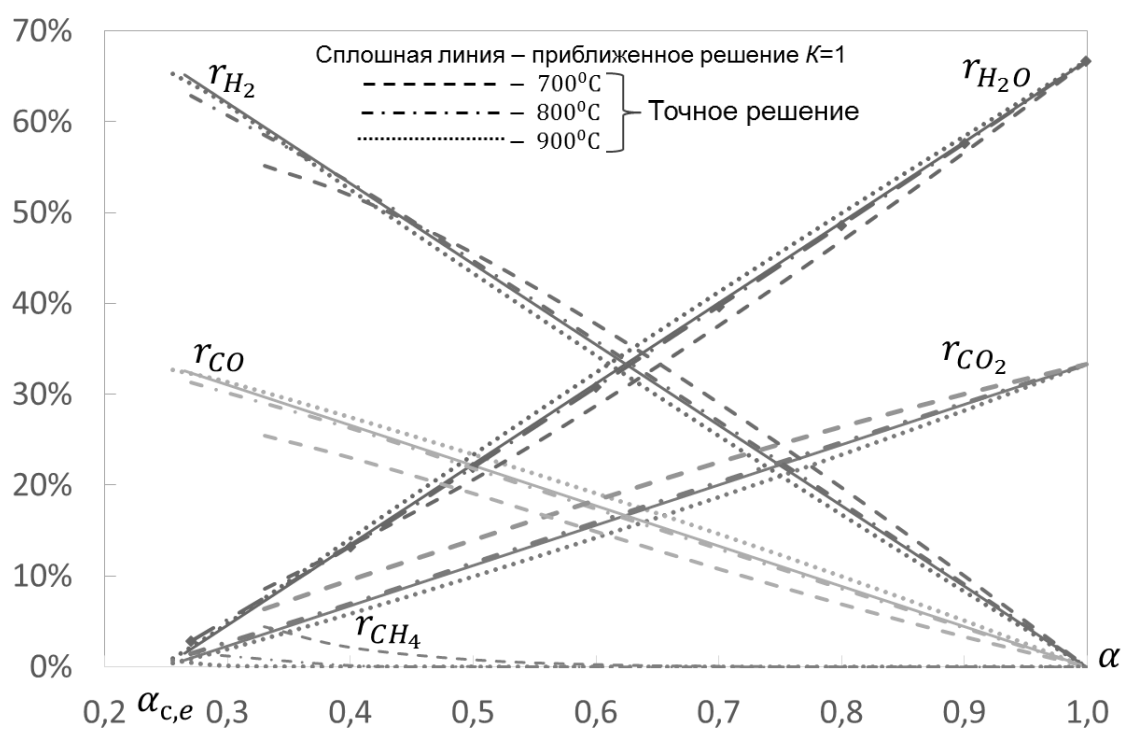


Рисунок 2.5 – Изменение равновесного состава продуктов реакции метана с кислородом в зависимости от коэффициента поглощения кислорода в ТОТЭ $\alpha_{\text{sofc_out}}$

Формулы (1.22)–(1.28) при $t = 700$ °С дают меньшие расхождения с точным решением (1.13)–(1.16), чем предложенная методика, это объясняется тем, что в адаптированной к инженерной практике методике, кроме допущения, что $r_{\text{CH}_4} = 0$,

упрощения основываются на том, что константа равновесия реакции (1.9) $K = 1$, что соответствует температуре 825 °С, а при более низких температурах ее значение отличается от единицы, например, при 700 °С $K = 1,621$. Хотя для практических расчетов такое расхождение не имеет существенного значения. При $t < 700$ °С оба приближенных метода дают уже существенные ошибки.

2.2. Расчет границы сажеобразования для воздушного риформера

Одним из наиболее важных параметров при эксплуатации воздушного риформера является граница сажеобразования при различных температурах. Если при работе риформера значение коэффициента подачи воздуха будет больше расчетной границы, то это позволит избежать выхода из строя катализатора и обеспечить его эффективную работу.

Если воздушный риформер работает при температуре выше 825 °С, то для расчета α_c можно использовать формулу (1.12), но при работе в диапазоне 600–800 °С необходимо другое решение. Для определения границы сажеобразования α_c в воздушном риформере, в зависимости от температуры и состава подаваемого топлива, предлагается добавить к системе уравнений (1.13)–(1.19) уравнение константы равновесия K_2 реакции газификации углерода паром $C + H_2O = CO + H_2$:

$$\frac{M_{CO} \cdot M_{H_2} \cdot p}{M_{H_2O} \cdot M_g \cdot a_c} = K_2, \quad (2.18)$$

где a_c – активность углерода; p – абсолютное давление в риформере.

Система нелинейных уравнений (1.13)–(1.19), (2.18) для нескольких составов природного газа (таблица 2.1) и воздуха – в качестве окислителя, была решена, используя программный продукт MathCAD [58]. Решение такой системы уравнений позволяет также получить равновесный состав продуктов реакции на границе сажеобразования. В расчете принималось, что углерод в системе находится в виде графита, и его активность в этом случае $a_c = 1$. Давление в риформере – атмосферное. Константы равновесия для реакций K , K_2 и K_4 при соответствующих температурах были взяты из источника [81].

Таблица 2.1 – Составы природного газа характерные для АГНКС Свердловской области

Компонент, % об.	Состав 1, %	Состав 2, %	Состав 3, %	Состав 4, %	Состав 5, %
CH ₄	100	71,352	98,090	92,13	87,230
C ₂ H ₅	–	16,209	0,637	2,82	6,255
C ₃ H ₈	–	5,728	0,216	0,56	1,670
C ₄ H ₁₀	–	1,248	0,071	0,136	0,324
C ₅ H ₁₂	–	0,166	0,132	0,037	0,065
C ₆ H ₁₄	–	0,014	0,003	0,0132	0,015
N ₂	–	3,498	0,890	4,72	3,930
CO ₂	–	1,661	0,058	0,0213	0,473
O ₂	–	0,033	0,010	0,0104	0,010
H ₂	–	0,001	0,001	0,0010	0,013

В таблице 2.2 приведены рассчитанные значения границы сажеобразования α_c и соответствующего ему значения отношения O₂/CH₄ для метана в качестве топлива и воздуха в качестве окислителя.

Таблица 2.2 – Граница сажеобразования α_c и отношение кислорода к метану (O₂/CH₄) для различных составов природного газа

$\alpha_c / \frac{O_2}{CH_4}$	Температура, °C				
	600	700	800	825	900
Состав 1	0,425/0,85	0,301/0,60	0,261/0,52	0,254/0,51	0,251/0,50
Состав 2	0,452/0,90	0,318/0,64	0,273/0,55	0,267/0,53	0,261/0,52
Состав 3	0,425/0,85	0,301/0,60	0,261/0,52	0,256/0,51	0,251/0,50
Состав 4	0,432/0,86	0,306/0,61	0,265/0,53	0,260/0,52	0,255/0,51
Состав 5	0,415/0,84	0,293/0,59	0,254/0,51	0,249/0,50	0,245/0,49

Как показывают точные расчеты границы сажеобразования (таблица 2.2), при снижении температуры α_c увеличиваются. Из приведенных данных видно, что формулу (1.12) можно с достаточной точностью применять при $t > 825$ °C.

Анализ расчетов показал, что на значение границы сажеобразования влияет температура, при которой протекает реакция, и состав природного газа: чем температура реакции ниже, тем больше воздуха требуется подавать, чтобы избежать осаждения углерода. В случае если в природном газе много C₂H₅, C₃H₈, то α_c увеличивается, например, для состава 3 при температуре 600 °C $\alpha_c = 0,452$, а для состава

1 (100 % метана) $\alpha_c = 0,425$. Это значит, что при эксплуатации нужно учитывать не только отношение $\frac{O_2}{CH_4}$ в подаваемой смеси, но и температуру работы риформера, а также состав природного газа, характерный для места установки оборудования.

2.3. Расчет степени рециркуляции z , исключаящей сажеобразование в воздушном риформере и анодном канале

В случае рециркуляции в риформер поступает 1 моль исходного топлива и z долей уходящего анодного газа (рисунок 2.4).

Число молей элементов перед риформером можно рассчитать исходя из уравнений (2.12)–(2.15), где z – степень рециркуляции, т. е. доля анодных газов, которая подается в риформер для осуществления риформинга природного газа; $\alpha_{f,out}$ – коэффициент поглощения кислорода топливом, т. е. фактически это степень использования топлива в ТОТЭ.

Для нахождения минимального значения степени рециркуляции z_{min} , обеспечивающей отсутствие сажеобразования при заданной температуре в риформере, можно составить следующую систему нелинейных уравнений:

$$M_{CO_2} + M_{CO} + M_{CH_4} = n(1 + z), \quad (2.19)$$

$$2M_{H_2O} + 2M_{H_2} + 4M_{CH_4} = m(1 + z), \quad (2.20)$$

$$2M_{CO_2} + M_{CO} + M_{H_2O} = \ell(1 + z) + z\alpha_{f,out}(2n + 0,5m - \ell), \quad (2.21)$$

$$2M_{N_2} = q(1 + z). \quad (2.22)$$

Если в исходном топливе азот отсутствует, то переменная $M_{N_2} = 0$, следовательно, для решения системы в этом случае можно ввести еще одно уравнение для константы равновесия реакции диссоциации метана (1.10):

$$\frac{M_{H_2}^2 \cdot p \cdot a_c}{M_{CH_4} \cdot M_g} = K_3. \quad (2.23)$$

Система нелинейных уравнений (2.19)–(2.23), (1.18), (2.18), (2.23), (2.24) для метана в качестве топлива (состав 1, таблица 2.1) и рециркулируемых анодных га-

зов в качестве окислителя в риформере, была решена, с использованием программного продукта MathCAD [58]. Решение такой системы уравнений позволяет также получить равновесный состав продуктов реакции на границе начала рециркуляции $\alpha_{f,out}^0$ и при различных z_{min} , в зависимости от температуры и $\alpha_{f,out}$. В расчете принималось, что углерод в системе находится в виде графита, и его активность в этом случае $a_c = 1$. Давление в риформере – атмосферное. Константы равновесия для реакций K, K_2, K_3 и K_4 при соответствующих температурах были взяты из источника [81]. На рисунке 2.6 изображена зависимость z_{min} и $\alpha_{f,out}$ при температурах от 873 до 1173 К, рассчитанная для случая, при котором в риформер для протекания реакции конверсии подаются только уходящие из анодного канала газы.

Из графика 2.6. видно, что чем ниже температура в риформере, тем граница начала рециркуляции $\alpha_{f,out}^0$ смещается ближе к 1. $\alpha_{f,out}^0$ – это такое значение степени поглощения кислорода топливом в ТОТЭ, при котором возврат 100 % уходящих газов является достаточным, чтобы обеспечить протекание риформинга поступающего топлива с отсутствием сажеобразования. Если фактическое $\alpha_{f,out} < \alpha_{f,out}^0$, то уходящие газы не смогут обеспечить устойчивую работу риформера, так как в них будет содержаться достаточно много горючих компонентов CO и H₂ и недостаточно CO₂ и H₂O. На практике невозможно реализовать 100%-й возврат анодных газов.

В таблице 2.3 приведены границы начала рециркуляции в зависимости от температуры; так как для большинства топливных батарей планарной конструкции $\alpha_{f,out}$ находится в диапазоне от 0,5 до 0,8, то реализация рециркуляции при температуре 873 К без подачи дополнительного окислителя (например, воздуха или пара) не позволит избежать сажеобразования, так как при таких низких температурах $\alpha_{f,out}^0$ будет близок к единице.

Таблица 2.3. Расчетные значения $\alpha_{f,out}^0$

Температура в риформере, К	873	973	1073	1098	1173
$\alpha_{f,out}^0$	0,918	0,654	0,521	0,513	0,491

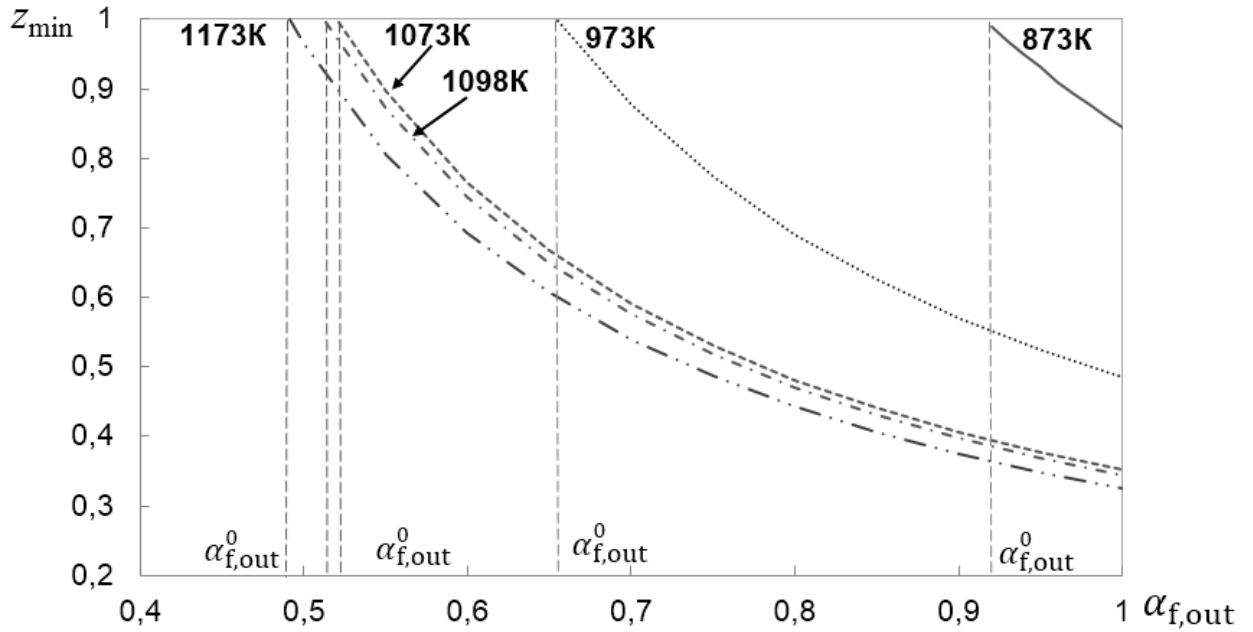


Рисунок 2.6 – Зависимость z_{\min} и $\alpha_{f,\text{out}}$ при температурах 873, 973, 1073, 1098 и 1173 К; граница начала рециркуляции $\alpha_{f,\text{out}}^0$ (пунктирные)

Как указывалось выше, при температуре, превышающей 1100 К, предельный по сажеобразованию коэффициент поглощения окислителя определяется формулой (1.12) (при меньших температурах он превышает это значение тем больше, чем ниже температура). При $T \geq 1100$ К для исключения сажеобразования в начале анода необходимо, чтобы $(n_{sg} - \ell_{sg}) < 0$:

$$n(1+z) = \ell(1+z) + z\alpha_{f,\text{out}}(2n + 0,5m - \ell),$$

откуда

$$\frac{z_{\min}\alpha_{f,\text{out}}}{1+z_{\min}} = \frac{n-\ell}{2n+0,5m-\ell} = \alpha_c; \quad z_{\min} = \frac{\alpha_c}{\alpha_{f,\text{out}} - \alpha_c}. \quad (2.24)$$

Соотношение (1.12) и (2.24) также позволяет определить достаточно просто минимальное значение степени рециркуляции z_{\min} , обеспечивающее отсутствие сажеобразования при $T \geq 1100$ К в термодинамически равновесных газах на входе в анод при заданном значении $\alpha_{f,\text{out}}$. При использовании, например, метана в качестве горючего ($n=1, m=4, \ell=q=0$), $\alpha_c = 0,25$ и $z_{\min} = 0,25 / (\alpha_{f,\text{out}} - 0,25)$. При

$\alpha_{f,out} = 1$ (недостижимом) $z_{min} = 0,33$, а при $\alpha_{f,out} = 0,8$ (значение степени использования топлива, которое применяется на практике) $z_{min} = 0,45$, т. е. для полной регенерации в ТОТЭ на метане в случае работы риформера при температуре выше 1100 К нужно возвращать примерно половину газов, выходящих из анода.

Полученная упрощенная формула (2.24) так же, как и (1.12), имеет ограничения по применению. На рисунке 2.7 изображена зависимость z_{min} от $\alpha_{f,out}$ при различных температурах, расчет выполнен по упрощенной формуле (2.27) и по точному решению из системы уравнений (2.19) – (2.23), (1.18), (2.18), (1.16); видно, что существенная погрешность упрощенной формулы (2.24) наблюдается при температурах 873 и 973 К.

Чтобы обеспечить работу при низких температурах в режиме рециркуляции, в риформер можно добавлять воздух, в этом случае воздуха будет требоваться меньше, чем при обычном воздушном риформинге, и такое решение позволит снизить затраты на собственные нужды для энергообеспечения работы воздуходувки.

Для выполнения расчета границы сажеобразования $\alpha_{c,rec}$ в этом случае можно выполнить, немного изменив систему уравнения (2.19)–(2.23), (1.18), (2.18), (2.23), (1.16). Для этого требуется уравнения баланса по кислороду и азоту (2.21) и (2.22) записать в виде (2.25) и (2.26) соответственно:

$$2M_{CO_2} + M_{CO} + M_{H_2O} = \ell(1+z) + z\alpha_{f,out}(2n + 0,5m - \ell) + M_o. \quad (2.25)$$

$$M_{N_2} = 0,5[q(\ell + z) + 3,76 \cdot M_o], \quad (2.26)$$

где M_o – это содержание кислорода в фактически поданном окислителе.

В этом случае в расчете системы, при заданных степенях использования топлива и рециркуляции, можно рассчитать количество кислорода, которое необходимо подать с воздухом, чтобы исключить сажеобразование.

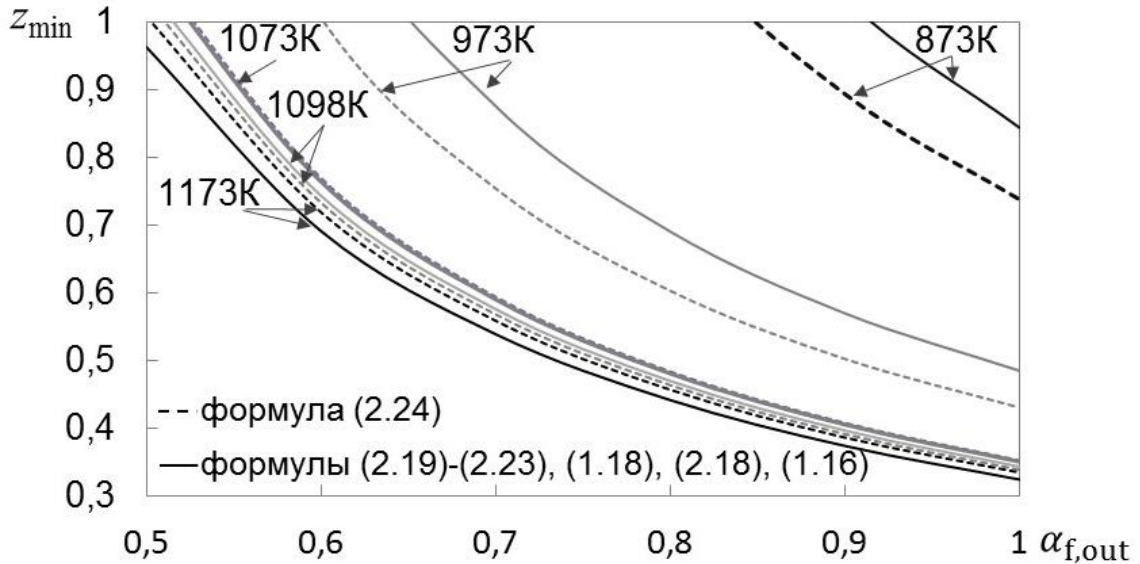


Рисунок 2.7 – Зависимость z_{\min} от $\alpha_{f,\text{out}}$ при температурах 873, 973, 1073, 1098 и 1173 К. Расчет z_{\min} из системы уравнений (2.19)–(2.23), (1.18), (2.18), (1.16) – сплошная, расчет z_{\min} по формуле (2.24) – пунктирная

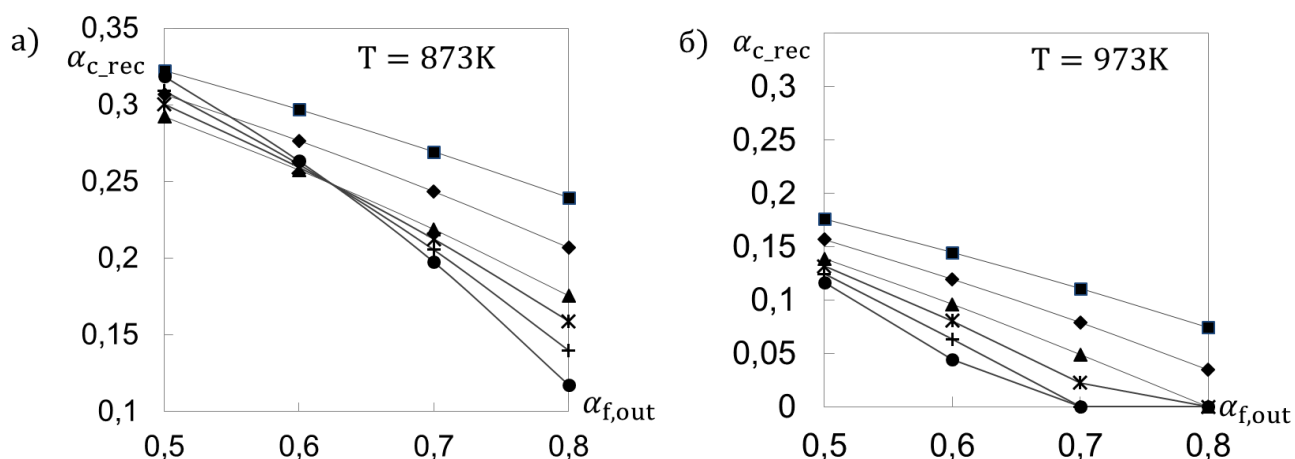
Фактически степень использования топлива $\alpha_{\text{sofc,out}}$ в ТОТЭ при эксплуатации поддерживается в диапазоне от 0,5 до 0,8. При $\alpha_{\text{sofc,out}}$ больше 0,8 появляется риск, что на выходе из элементов на трехфазной границе горючих компонентов не останется и произойдет повторное окисление никеля на аноде. При $\alpha_{f,\text{out}} < 0,5$ в уходящих из анода газах остается достаточно большое количество непрореагировавших компонентов и возрастают потери с химической неполнотой сгорания.

На рисунке 2.8 представлены расчетные зависимости границы сажеобразования $\alpha_{c,\text{rec}}$ от $\alpha_{f,\text{out}}$ ТОТЭ для степеней рециркуляции в диапазоне от 0,5 до 1 для случая, если в риформер с никелевым катализатором совместно с уходящими из анодного канала газами подается воздух. Значения получены путем решения системы уравнений (2.19), (2.20), (2.23), (1.18), (2.18), (1.16), (2.25), (2.26) с использованием программного продукта MathCAD [58], для температур 873, 973, 1073, 1098, 1173 К. Выбор температур обусловлен диапазоном работы твердооксидных топливных элементов.

Если сравнить количество воздуха, которое потребуется подавать в случае с рециркуляцией со значениями для воздушного риформинга, то видно, что для случая с рециркуляцией граница сажеобразования снижается и воздуха требуется подавать значительно меньше, чем для обычного воздушного риформинга. Например, для температуры в 973 К граница сажеобразования для метана $\alpha_c = 0,301$ (таблица 2.2), если при степени использования топлива $\alpha_{\text{sofc,out}} = 0,6$ подать в риформер половину уходящих из анодного канала газов, то граница сажеобразования станет меньше в два раза: $\alpha_{c,\text{rec}} = 0,15$, это значит, что можно подать в риформер воздуха почти в два раза меньше, чем в случае без рециркуляции.

Если применять для рециркуляции эжектор, то лучше, чтобы он работал в режиме близком к рабочей точке, чтобы избежать явления его заклинивания [92]. В связи с этим можно установить степень рециркуляции постоянной, а в риформер подводить требуемое количество воздуха в зависимости от температуры, $\alpha_{f,\text{out}}$ и выбранной степени рециркуляции.

На рисунке 2.29 построена зависимость $\alpha_{c,\text{rec}}$ от $\alpha_{f,\text{out}}$ для степени рециркуляции $z = 0,6$. В этом случае можно использовать эжектор для рециркуляции, а количество подаваемого добавочного воздуха регулировать в зависимости от температуры на выходе из риформера при помощи PID регулятора.



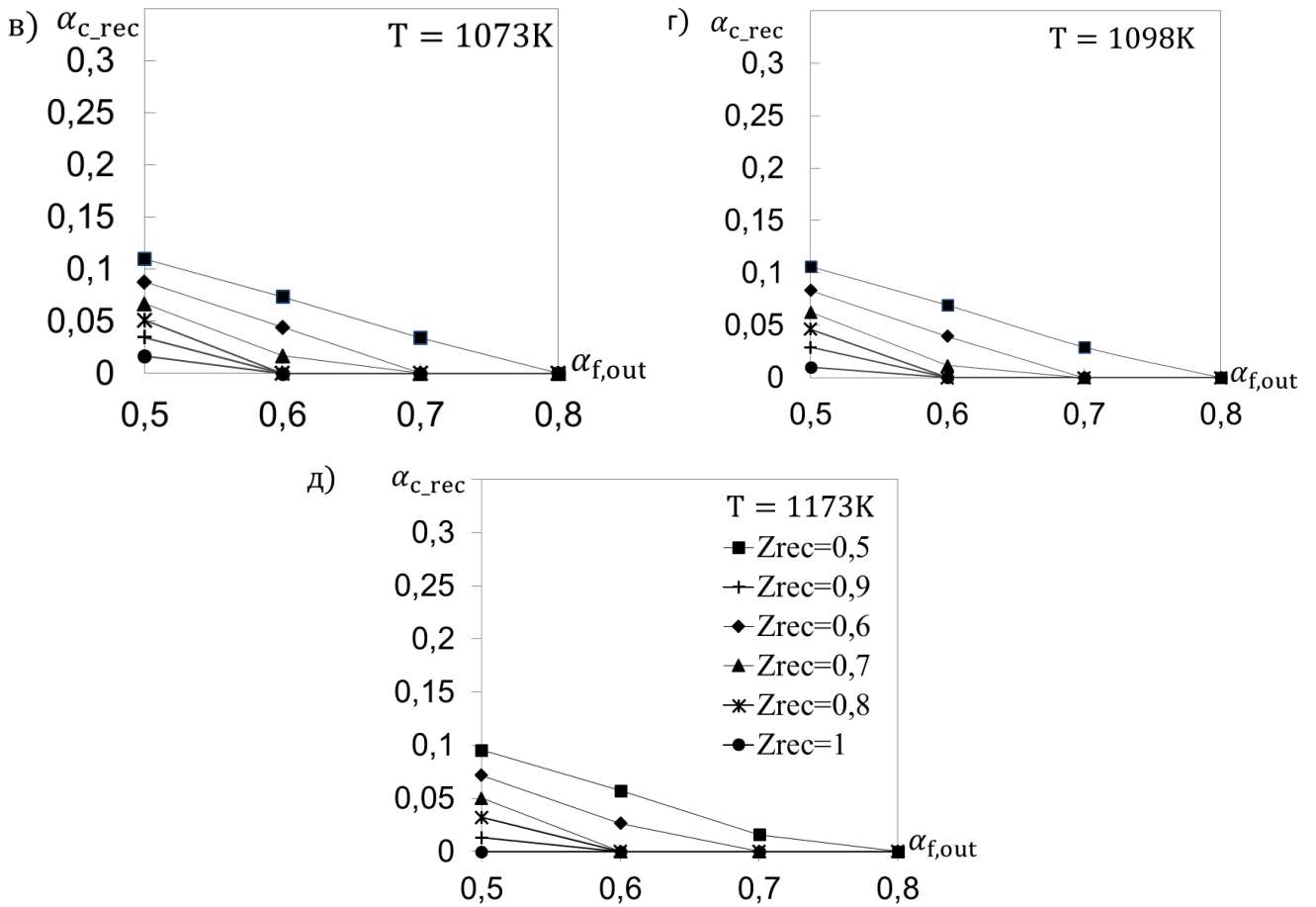


Рисунок 2.28 – Расчетные зависимости границы сажеобразования α_{c_rec} от $\alpha_{f,out}$ ТОТЭ для степеней рециркуляции z_{rec} в диапазоне от 0,5 до 1:

а) $T = 873\text{ K}$; б) $T = 973\text{ K}$; в) $T = 1073\text{ K}$; г) $T = 1098\text{ K}$; д) $T = 1173\text{ K}$

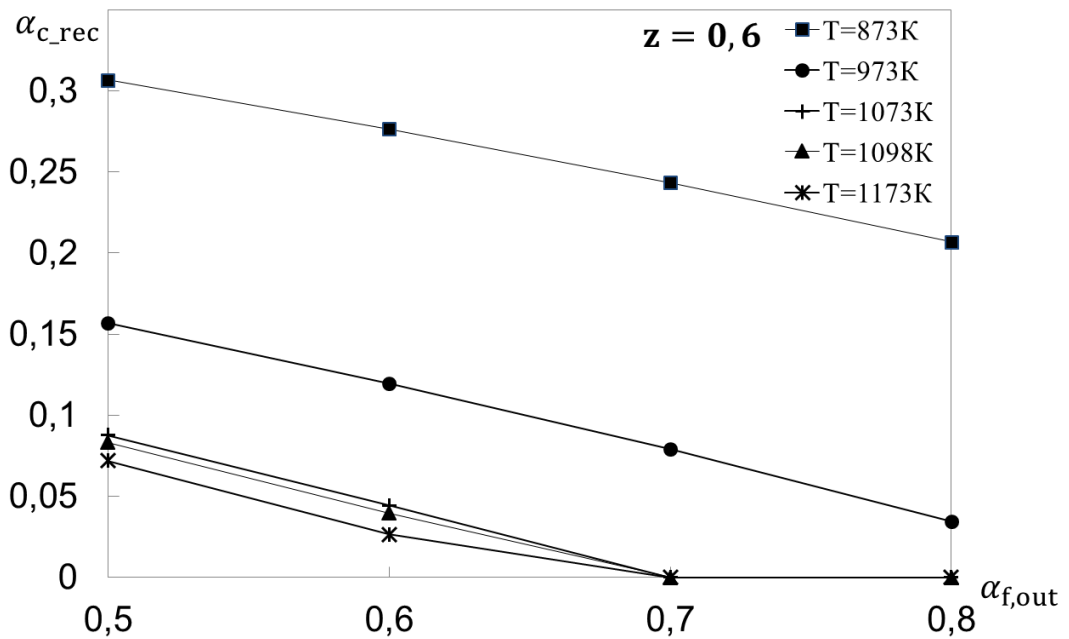


Рисунок 2.29 – Зависимость α_{c_rec} от $\alpha_{f,out}$ для степени рециркуляции $z = 0,6$

Из рисунка 2.29 видно, что в случае когда степень использования топлива в ТОТЭ $\alpha_{f,out} > 0,7$, при температуре в риформере выше $800\text{ }^\circ\text{C}$ воздух можно не подавать, продуктов реакции из ТОТЭ будет достаточно, чтобы осуществить риформинг природного газа. При температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ количество подаваемого воздуха можно снизить до $\alpha_{rec} = 0,15$, в отличие от воздушного риформинга.

2.4. Влияние значения степени рециркуляции на ЭДС ТОТЭ на основе адаптированной к инженерной практике методики расчёта

Для расчета ЭДС ТОТЭ используется формула Нернста (1.4), которая для токообразующей реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_g$, с учетом зависимости концентраций реагирующих компонентов, принимает следующий вид:

$$E_3 = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{r_{\text{H}_2} r_{\text{O}_2}^{0,5}}{r_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{RT}{2F} \ln p^{0,5}, \text{ В.} \quad (2.26)$$

Подставляя в формулу (2.26) $p = 1$ атм, $r_{\text{O}_2} = 0,21$, $T = 1100\text{ К}$, $r_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{O}} / M_g$ и $r_{\text{H}_2} = M_{\text{H}_2} / M_g$ из формул (2.2), (2.4) при $M_{\text{N}_2} = 0$, получим формулу, дающую зависимость ЭДС ТОТЭ в указанных условиях от коэффициента подачи воздуха в риформер α_{ref} :

$$E_3 = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1 - x_{sg} (1 - \alpha_{ref})}{x_{sg} (1 - \alpha_{ref})}, \text{ В,} \quad (2.27)$$

где $x_{sg} = (2 n_{sg} + 0,5 m_{sg} - l_{sg}) / (0,5 \cdot m_{sg} + n_{sg})$.

Формула (2.27) справедлива при $1 > \alpha_{ref} > (1 - 1/x_{sg})$.

Заменив в уравнениях (2.2), (2.4) n, m, x, α на $n_{sg}, m_{sg}, x_{sg}, \alpha_{sofc,in}$, получим:

$$M_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2} = \frac{1}{x_{sg} (1 - \alpha_{sofc,in})} - 1 = \frac{1}{\frac{2n_{sg} + 0,5m_{sg} - l_{sg}}{n_{sg} + 0,5m_{sg}} (1 - \alpha_{sofc,in})} - 1, \quad (2.28)$$

где $\alpha_{sofc,in}$ – степень поглощения кислорода синтез-газом на входе в топливную батарею.

Учитывая соотношения (2.12)–(2.15) между содержанием молей элементов в синтез-газе и топливе, получим окончательное выражение для отношения мольных долей в формуле (2.29):

$$\frac{r_{\text{H}_2\text{O}}}{r_{\text{H}_2}} = \frac{1}{\frac{2n + 0,5m - \ell}{n + 0,5m} \left(1 - \frac{z\alpha_{\text{f,out}}}{1+z}\right) (1 - \alpha_{\text{sofc,in}})} - 1. \quad (2.29)$$

В результате зависимость ЭДС от коэффициента поглощения кислорода анодным газом в ТОТЭ для указанных выше условий ($p_{\text{O}_2} = 0,21$ атм, $T = 1100$ К) приобретает вид:

$$E_3 = 0,96 - 0,047 \ln \left[\frac{1}{x \left(1 - \frac{z}{1+z} \alpha_{\text{f,out}}\right) (1 - \alpha_{\text{sofc,in}})} \right] - 1. \quad (2.30)$$

На входе синтез-газа на анод $\alpha_{\text{sofc,in}} = 0$. На выходе из анода $\alpha_{\text{sofc,out}}$ выражается через $\alpha_{\text{f,out}}$ по формуле (2.17). В результате формула (2.30) для ЭДС на выходе из анода преобразуется к виду

$$E_3 = 0,96 - 0,047 \ln \left[\frac{1}{x(1 - \alpha_{\text{f,out}})} - 1 \right]. \quad (2.31)$$

В случае предельно малой рециркуляции ($z = z_{\text{min}}$), (теоретически исключающей сажеобразование в риформере и в аноде, формула (2.24)), уравнение (2.28) упрощается вне зависимости от $\alpha_{\text{f,out}}$, и его можно записать в виде:

$$\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2}} = \frac{r_{\text{H}_2\text{O}}}{r_{\text{H}_2}} = \frac{\alpha_{\text{sofc,in}}}{1 - \alpha_{\text{sofc,in}}}, \quad (2.32)$$

поскольку в этом случае в газовой смеси $n_{\text{sg}} = \ell_{\text{sg}}$, т. е. $x_{\text{sg}} = 1$: из риформера выходит синтез-газ, состоящий только из СО и H_2 .

Соответственно, упрощается и формула для ЭДС:

$$E_3 = 0,96 - 0,047 \ln \left(\frac{\alpha_{\text{sofc,in}}}{1 - \alpha_{\text{sofc,in}}} \right). \quad (2.33)$$

На рисунке 2.30 представлено изменение ЭДС по мере увеличения степени поглощения кислорода $\alpha_{\text{sofc,in}}$ при движении синтез-газа вдоль поверхности анода (считая течение одномерным) при различных степенях рециркуляции z . Из него видно, что в исследованных пределах величина z мало влияет на ЭДС и ее можно приближенно рассчитывать по простейшей формуле (2.33), справедливой для случая $z = z_{\text{min}}$. Различия имеют место лишь при небольших значениях $\alpha_{\text{sofc,in}}$.

При $\alpha_{\text{sofc,in}} \rightarrow 0$ ЭДС по формуле (2.33) стремится к бесконечности. В данном случае это происходит из-за приближенности расчета равновесного состава продуктов реакции. В действительности на границе сажевыделения в них существует небольшое количество H_2O (тем меньшее, чем больше температура), поэтому $p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2} \neq 0$, и соответственно, ЭДС имеет конечную величину. Для практических расчетов эта неточность разработанной методики не имеет значения, поскольку реально степень рециркуляции всегда необходимо принимать больше минимальной, чтобы гарантированно исключить сажеобразование.

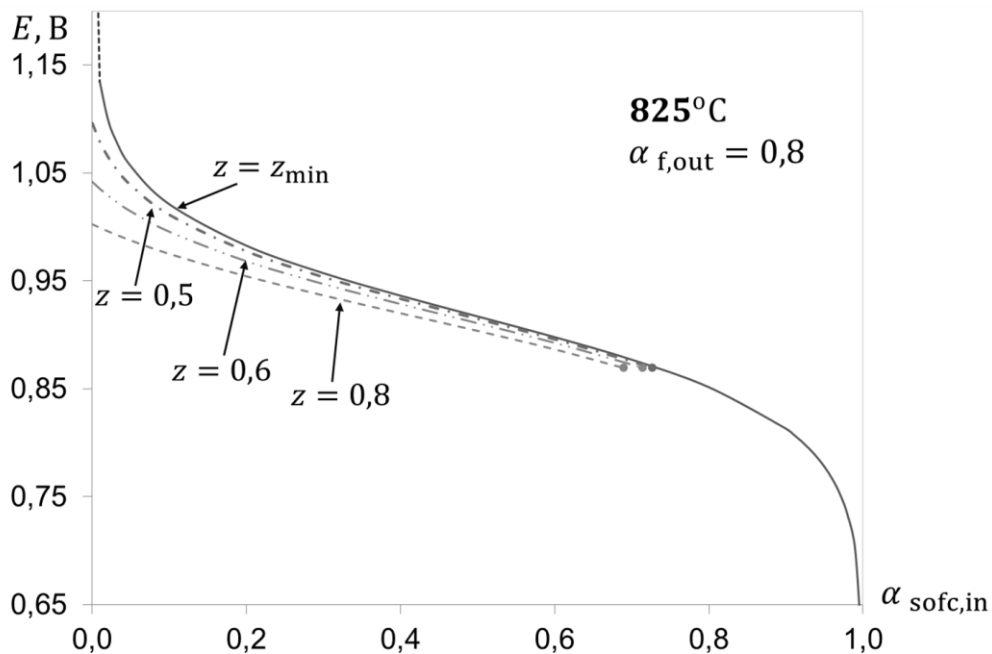


Рисунок 2.30 – Зависимость ЭДС от степени поглощения кислорода в ТОТЭ: топливо – метан, окислитель – воздух, $p_{\text{O}_2} = 0,21$ атм. Величина степени рециркуляции z анодных газов указана на кривых

При расчетно-теоретическом исследовании зависимости ЭДС ТОТЭ от $\alpha_{\text{sofc,in}}$ для $\alpha_{\text{f,out}} = 0,8$ (рисунок 2.30) было определено, что при большой степени рециркуляции ($z \geq 0,8$) зависимость ЭДС от $\alpha_{\text{sofc,in}}$ получается практически линейной, с увеличением степени рециркуляции ЭДС ТОТЭ снижается, причем при малых значениях $\alpha_{\text{sofc,in}}$ это снижение более существенно.

Выше уже отмечалось, что из-за большой электропроводности токоприемников разность потенциалов между катодом и анодом одинакова по всей поверхности. В этой ситуации меньшее изменение ЭДС вдоль поверхности приводит к меньшему различию плотностей тока на входе в ТЭ и на выходе и, соответственно, к меньшей разности тепловыделений, что уменьшает термические напряжения в ТОТЭ.

2.5. Зависимость теплоты реакции воздушного и парового риформинга от отношения окислителя и топлива в исходной смеси

2.5.1. Воздушный риформинг

Для расчета теплоты Q_{ref} , выделяемой в реакции воздушного риформинга, использованы выражения, полученные в разработанной методике расчета равновесного состава продуктов конверсии.

Для метана $n = 1$, $m = 4$, $l = q = 0$, $x = (2n + 0,5m - l) / (n + 0,5m) = 4/3$; подставив эти данные в систему уравнений (2.1)–(2.5), можно рассчитать состав смеси в зависимости от α :

$$M_{\text{CO}_2} = (4\alpha - 1) / 3;$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2}{3}(4\alpha - 1);$$

$$M_{\text{CO}} = \frac{4}{3}(1 - \alpha);$$

$$M_{\text{H}_2} = \frac{8}{3}(1 - \alpha);$$

$$M_{\text{N}_2} = 7,52\alpha.$$

Изобарно-изотермический тепловой эффект реакции равен разности энтальпий I продуктов реакции и исходных компонентов (топлива и окислителя – воздуха), взятых при одинаковой температуре, $Q_{\text{ref}} = \sum M_i I_i - I_f - M_{\text{ок}} I_{\text{ок}}$ (расчет ведется на один моль синтез-газа). Ниже приведены расчеты для метана, служащего топливом, и воздуха в качестве окислителя.

В справочнике [66] приведены энтальпии компонентов I_{298}^0 ¹ (в принятых в данной работе обозначениях) при $T = 298 \text{ K}$ в идеальном газовом (или стандартном) состоянии и их высокотемпературные составляющие $I_T^0 - I_{298}^0$ в зависимости от температуры. Следовательно, $I_T^0 = I_{298}^0 + (I_T^0 - I_{298}^0)$.

В риформере в реакциях участвует водяной пар. Результаты расчета и исходные данные для его выполнения приведены в таблицах 2.4 и 2.5 соответственно.

Таблица 2.4 – I_{298}^0 и $I_T^0 - I_{298}^0$ для некоторых компонентов (в кДж/моль)

Компонент	I_{298}^0	$I_T^0 - I_{298}^0$			
	298 K	800 K	900 K	1000 K	1100 K
CH ₄	-74,86	24,694	31,238	38,209	45,582
H ₂ O _g	-241,98	18,003	21,939	25,996	30,187
H ₂	0	14,712	17,693	20,699	23,739
CO ₂	-393,777	22,831	28,06	33,427	38,92
CO	-110,599	15,186	18,409	21,7	25,05
O ₂	0	15,851	19,259	22,722	26,234
N ₂	0	15,056	18,234	21,474	24,773

Таблица 2.5 – Расчет I_T^0 для некоторых компонентов

I_T^0	298 K	800 K	900 K	950 K	1000 K	1100 K
CH ₄	-74,86	-50,166	-43,622	-40,1365	-36,651	-29,278
H ₂ O _g	-241,98	-223,977	-220,041	-218,013	-215,984	-211,793
H ₂	0	14,712	17,693	19,196	20,699	23,739
CO ₂	-393,777	-370,946	-365,717	-363,034	-360,35	-354,857
CO	-110,599	-95,413	-92,19	-90,5445	-88,899	-85,549
O ₂	0	15,851	19,259	20,9905	22,722	26,234
N ₂	0	15,056	18,234	19,854	21,474	24,773

¹ В технической термодинамике энтальпии любых идеальных газов принимаются равными нулю при $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$. В отличие от этого в физической химии за ноль принимается энтальпия простых веществ (C, O₂, N₂, H₂ и т. д.) в свободном состоянии при $T = 298 \text{ K}$. Поэтому в справочнике [59] часть энтальпий идеальных газов отсчитывается от ее значений при температуре 298 K.

Подставив приведенные выше значения расчета состава смеси для воздушной конверсии в тепловой баланс, составленный для риформера, получим:

$$Q_{\text{ref}} = \left[\left(I_{\text{CO}_2} + 2I_{\text{H}_2\text{O}} - I_{\text{CO}} - 2I_{\text{H}_2} \right) \frac{4}{3} - 2I_{\text{O}_2} \right] \alpha - \frac{1}{3} \left(I_{\text{CO}_2} + 2I_{\text{H}_2\text{O}} - 4I_{\text{CO}} - 8I_{\text{H}_2} \right) - I_{\text{CH}_4}. \quad (2.34)$$

При $T = 1100$ К и $\alpha = \alpha_c = 0,25$ (на пределе сажеобразования для метана, при $T > 825^\circ$) $Q_{\text{ref}} = -21,91$ кДж/моль (формула (2.34)), т. е. теплоту из риформера нужно отводить.

Основным параметром в системе управления является коэффициент подачи воздуха в риформер, поэтому необходимо определить зависимость выделяющегося тепла в реакции (1.7) от α_{ref} , чтобы не допускать перегрева риформера.

Подставим в формулу (2.34) значения I_i при $T = 1100$ К (усредненная температура работы риформера и батарей ТОТЭ), взятые из таблиц 2.4 и 2.5, получим:

$$Q_{\text{ref}} = 237,998 - 1039,63 \cdot \alpha_{\text{ref}}, \text{ кДж/моль}. \quad (2.35)$$

В таблице 2.6 приведены расчеты теплового баланса риформера по формуле (2.35) в зависимости от α_{ref} . Из полученных расчетов видно, что при малом значении α_{ref} (менее 0,22) для протекания реакции (1.7) требуется подводить небольшое количество теплоты. Автотермический режим возможен при $\alpha_{\text{ref}} = 0,23$, причем нагрев исходных компонентов смеси с 1000 до 1100 К практически не смещает эту границу, при увеличении $\alpha_{\text{ref}} > 0,23$ теплоту от риформера требуется отводить, причем тем больше, чем выше α_{ref} . При эксплуатации, чтобы избежать работы в зоне сажеобразования (при температурах 600–800 °С), лучше при подаче топливо-воздушной смеси в риформер поддерживать α_{ref} от 0,4 до 0,6 и обеспечивать отвод теплоты на уровне 200–400 кДж/моль.

Количество теплоты, необходимой для нагрева одного моля кислорода, азота и метана от 298 до 1100 К, равно $Q_{1\text{моль}}^{298 \rightarrow 1100} = c_p (1100 - 298) = 26,234, 24,773$ и $45,582$ кДж/моль соответственно.

Таблица 2.6 – Расчет теплоты, выделяемой в реакции по формуле (2.35)

α_{ref}	0,15	0,2	0,2286	0,2289	0,25	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$Q_{\text{ref}}^{1100\text{K}}$ кДж/моль	82,0	30,1	0,3	0,00	-21,9	-73,9	-177,8	-281,8	-385,8	-489,7	-593,7	-697,7	-801,6
$Q_{\text{ref}}^{1000\text{K}}$ кДж/моль	81,6	29,2	0,00	-0,32	-22,2	-74,1	-178,0	-281,8	-385,7	-489,5	-593,4	-697,3	-801,1

Суммарное количество теплоты, необходимой для нагрева одного моля метана и соответствующего количества N_2 и O_2 от $T = 298 \text{ K}$ до $T = 1100 \text{ K}$, равно

$$Q_{\text{heat}}^{298 \rightarrow 1100} = I_{\text{CH}_4}^{1100} - I_{\text{CH}_4}^{298} + 2\alpha(I_{\text{O}_2}^{1100} - I_{\text{O}_2}^{298}) + 2 \cdot 3,76 \cdot \alpha_{\text{ref}}(I_{\text{N}_2}^{1100} - I_{\text{N}_2}^{298});$$

$$Q_{\text{heat}}^{298 \rightarrow 1100} = 238,73 \cdot \alpha_{\text{ref}} + 45,58, \text{ кДж/моль.} \quad (2.36)$$

Если эти компоненты нагреваются в самом риформере (то есть подаются в него холодными), то в автотермическом процессе $Q_{\text{ref}} = Q_{\text{heat}}^{298 \rightarrow 1100}$. Складывая уравнения (2.35) и (2.36) и приравнявая сумму к нулю, получается, что автотермический процесс в риформере при температуре 1100 К, при подаче компонентов смеси с температурой 298 К, имеет место при $\alpha_{\text{ref}} = 0,35$. Величина α_{ref} , обеспечивающая протекание автотермического процесса, уменьшается в диапазоне 0,35–0,23, в этом случае значение α_{ref} тем меньше, чем более нагреты воздух и метан.

Для дальнейших расчетов примем, что смесь воздуха с метаном нагревается в рекуперативном теплообменнике до 950 К и дальше «догревается» до $T = 1100 \text{ K}$ в самом риформере. В этом случае

$$Q_{\text{heat}}^{950 \rightarrow 1100} = I_{\text{CH}_4}^{1100} - I_{\text{CH}_4}^{950} + 2\alpha_{\text{ref}}(I_{\text{O}_2}^{1100} - I_{\text{O}_2}^{950}) + 7,52(I_{\text{N}_2}^{1100} - I_{\text{N}_2}^{950}) = 10,86 + 47,48\alpha_{\text{ref}}.$$

Складывая Q_{ref} и $Q_{\text{heat}}^{950 \rightarrow 1100}$ и приравнявая сумму к нулю, получим $\alpha_{\text{ref}} = 0,25$. Так как граница сажеобразования для метана при температуре 900 К $\alpha_c = 0,42$, а при 1100 К $\alpha_c = 0,25$, то при таком температурном диапазоне работа в автотермическом режиме опасна образованием свободного углерода, поэтому при разработке оборудования, использующего в качестве топлива природный газ, в любом случае требуется учесть отвод теплоты от воздушного риформера.

2.5.2. Паровой риформинг

Изобарно-изотермический тепловой эффект реакции равен разности энтальпий I продуктов реакции и исходных компонентов (топлива и окислителя – водяного пара), взятых при одинаковой температуре, $Q_{\text{ref}}^{\text{steam}} = \sum M_i I_i - I_f - M_{\text{ок}} I_{\text{ок}}$ (расчет ведется на один моль синтез-газа). Ниже приведены расчеты для метана, служащего топливом, и водяного пара в качестве окислителя (реакция (1.6)).

Подставив уравнения (2.7)–(2.10) в тепловой баланс, составленный для риформера, получим:

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{ref}}^{\text{steam}} &= \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{O}} - 1}{3 + \alpha_{\text{H}_2\text{O}}} I_{\text{CO}_2} + \frac{4}{3 + \alpha_{\text{H}_2\text{O}}} I_{\text{CO}} + \frac{4 \cdot (2 + \alpha_{\text{H}_2\text{O}})}{3 + \alpha_{\text{H}_2\text{O}}} I_{\text{H}_2} + \\
 &+ \left(\alpha - \frac{2(1 + \alpha_{\text{H}_2\text{O}})}{3 + \alpha_{\text{H}_2\text{O}}} \right) I_{\text{H}_2\text{O}} - I_{\text{CH}_4} - \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \cdot I_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{3 + \alpha_{\text{H}_2\text{O}}} \times \\
 &\times \left[(\alpha_{\text{H}_2\text{O}} - 1) I_{\text{CO}_2} + 4 I_{\text{CO}} + 4(\alpha_{\text{H}_2\text{O}} + 2) I_{\text{H}_2} - 2(1 + \alpha_{\text{H}_2\text{O}}) I_{\text{H}_2\text{O}} \right] - I_{\text{CH}_4}.
 \end{aligned} \tag{2.37}$$

Для реакции (1.6), при температуре 298 К и $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, $Q_{\text{ref}}^{\text{steam}}$ по формуле (2.37) равно 260,2 кДж/моль, что соответствует приведенным в источнике [8, таблица 2.1] данным для этой реакции. Таблица 2.7 содержит результаты расчета $Q_{\text{ref}}^{\text{steam}}$ для $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ от 1 до 4 при температуре 1100 К.

Как можно заметить из таблицы 2.7, увеличение $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ несколько снижает количество теплоты, которую необходимо подвести к риформеру. Но в случае с паровым риформингом влияние коэффициента подачи окислителя $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ на теплоту реакции (1.6) не так велико, как при воздушном.

Таблица 2.7 – Результаты расчета $Q_{\text{ref}}^{\text{steam}}$ для $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ от 1 до 4 при температуре 1100 К

$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$Q_{\text{ref}}^{\text{steam}}$, кДж/моль	226,7	223,0	220,0	217,5	215,5	213,7	212,3

2.6. Расчет необходимого количества теплоты при риформинге уходящими анодными газами

Количество данного элемента (С, Н, О и N) в газе, как перед риформером, так и после него, равно сумме его количеств в исходном топливе плюс в рециркулирующем анодном газе [61]. В риформер поступает смесь одного моля исходного топлива и $z \cdot (M_{\text{CO}_2}^{\text{f,out}} + M_{\text{CO}}^{\text{f,out}} + M_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{f,out}} + M_{\text{H}_2}^{\text{f,out}} + M_{\text{N}_2}^{\text{f,out}})$ молей компонентов из анодного газа. На выходе из риформера получается термодинамически равновесная смесь $M_{\text{CO}_2}^{\text{ref}}, M_{\text{CO}}^{\text{ref}}, M_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ref}}, M_{\text{H}_2}^{\text{ref}}, M_{\text{N}_2}^{\text{ref}}$. Состав такой смеси можно рассчитать, решив систему уравнений (2.19)–(2.25), а при температуре свыше 1100 К можно использовать следующие выражения, полученные на основании адаптированной к инженерной практике методики расчета, где в уравнения (2.1)–(2.4) подставлены n_{sg}, m_{sg}, q_{sg} вместо n, m, q , так как в ТОГЭ дополнительно воздух не подается, кроме того, что содержится в синтез-газе, то в уравнении для $M_{\text{N}_2}^{\text{ref}}$ будет отсутствовать член $0,5\psi\alpha(2n + 0,5m - \ell)$:

$$M_{\text{CO}_2}^{\text{ref}} = n_{sg} (1 - x_{sg} (1 - \alpha_{\text{ref}})), \quad (2.38)$$

$$M_{\text{CO}}^{\text{ref}} = n_{sg} \cdot x_{sg} (1 - \alpha_{\text{ref}}), \quad (2.39)$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ref}} = 0,5m_{sg} (1 - x_{sg} (1 - \alpha_{\text{ref}})), \quad (2.40)$$

$$M_{\text{H}_2}^{\text{ref}} = 0,5m_{sg} \cdot x_{sg} (1 - \alpha_{\text{ref}}), \quad (2.41)$$

$$M_{\text{N}_2}^{\text{ref}} = 0,5q_{sg}. \quad (2.42)$$

Подставив в уравнения (2.38)–(2.42) $\alpha_{\text{ref}} = 0$ (в случае, если дополнительный воздух в риформер не подается) и значение

$$x_{sg} = \frac{2 n_{sg} + 0,5 m_{sg} \ell_{sg}}{0,5 m_{sg} + n_{sg}} = x \left(1 - \frac{z_{\text{f,out}}}{1 + z} \right), \quad (2.43)$$

получатся следующие уравнения:

$$M_{\text{CO}_2}^{\text{ref}} = n(1 + z) \left[1 - x \left(1 - \frac{z_{\text{f,out}}}{1 + z} \right) \right], \quad (2.44)$$

$$M_{\text{CO}}^{\text{ref}} = n(1+z) \cdot x \left(1 - \frac{z_{\text{f,out}}}{1+z} \right), \quad (2.45)$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ref}} = 0,5m(1+z) \left[1 - x \left(1 - \frac{z_{\text{f,out}}}{1+z} \right) \right], \quad (2.46)$$

$$M_{\text{H}_2}^{\text{ref}} = 0,5m(1+z) \cdot x \left(1 - \frac{z_{\text{f,out}}}{1+z} \right), \quad (2.47)$$

$$M_{\text{N}_2}^{\text{ref}} = 0,5q(1+z) = M_{\text{N}_2}^{\text{sofc,out}}. \quad (2.48)$$

Количество молей $M_i^{\text{sofc,out}}$ компонентов, выходящих из анодного канала, подсчитывается по тем же формулам (2.44)–(2.48), в которые вместо α_{ref} подставляется степень поглощения кислорода в ТОТЭ $\alpha_{\text{f,out}}$, а вместо $n_{\text{sg}}, m_{\text{sg}}, l_{\text{sg}}, q_{\text{sg}}$ подставляются величины n, m, l, q для исходного топлива, поступающего в риформер:

$$M_{\text{CO}_2}^{\text{f,out}} = n \left(1 - x \left(1 - \alpha_{\text{f,out}} \right) \right), \quad (2.49)$$

$$M_{\text{CO}}^{\text{f,out}} = n \cdot x \left(1 - \alpha_{\text{f,out}} \right), \quad (2.50)$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{f,out}} = 0,5m \left(1 - x \left(1 - \alpha_{\text{f,out}} \right) \right), \quad (2.51)$$

$$M_{\text{H}_2}^{\text{f,out}} = 0,5m \cdot x \left(1 - \alpha_{\text{f,out}} \right). \quad (2.52)$$

Разность $\Delta M_i = M_i^{\text{ref}} - z M_i^{\text{f,out}}$ i -го компонента, выходящего из риформера, и доля $z M_i^{\text{f,out}}$, которая в него возвращается, при установившемся режиме рециркуляции, в случае отсутствия дополнительной подачи воздуха в риформер, равна:

$$\Delta M_{\text{CO}_2} = n \frac{\ell - n}{n + 0,5m}, \quad (2.53)$$

$$\Delta M_{\text{CO}} = n \cdot \frac{2n + 0,5 m \ell}{0,5 \cdot m + n}, \quad (2.54)$$

$$\Delta M_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5m \frac{\ell - n}{n + 0,5m}, \quad (2.55)$$

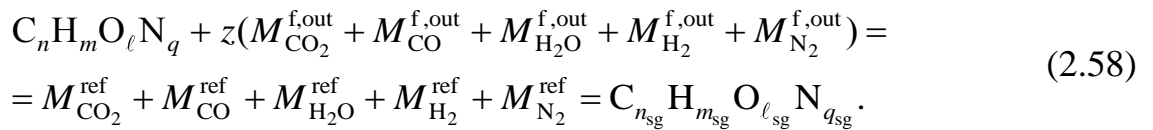
$$\Delta M_{\text{H}_2} = 0,5m \cdot \frac{2n + 0,5 m \ell}{0,5 \cdot m + n}. \quad (2.56)$$

Уравнения (2.53)–(2.56) получены в предположении, что существование углерода в термодинамически равновесной смеси невозможно и равновесие определяется только реакцией сдвига (водяного газа). Это реализуется лишь при $\ell_{sg} > n_{sg}$, т. е. когда $x_{sg} < 1$, а значит, при

$$z \geq \frac{1}{\frac{x\alpha_{f,out}}{x-1} - 1}. \quad (2.57)$$

В рассматриваемых условиях разность ΔM_i числа молей всех компонентов не зависит ни от степени поглощения кислорода $\alpha_{f,out}$, ни от степени рециркуляции z . Это естественно, поскольку при условии (2.57) возвращаемых из анодного канала доноров кислорода CO_2 и H_2O достаточно для окисления всего углерода, содержащегося в исходном топливе, до CO , а избыточное количество CO_2 и H_2O возвращается в анодный канал.

В случае рециркуляции в риформере осуществляется реакция



Изобарно-изотермической эффект реакции (2.58) равен разности энтальпий продуктов реакции и исходных компонентов, взятых при одной и той же температуре, в данном случае при 1100 К.

$$Q_{\text{ref}} = \Delta M_{\text{CO}_2} I_{\text{CO}_2} + \Delta M_{\text{CO}} I_{\text{CO}} + \Delta M_{\text{H}_2\text{O}} I_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta M_{\text{H}_2} I_{\text{H}_2} - I_{\text{fuel}}, \quad (2.59)$$

где I_{fuel} – энтальпия исходного топлива. Так как его формула $C_n H_m O_\ell N_q$ является условной, величину I_{fuel} надо рассчитывать по реальному химическому составу компонентов горючего.

В соответствии с формулами (2.53)–(2.56) и (2.59) и при использовании в качестве топлива метана

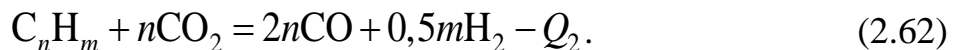
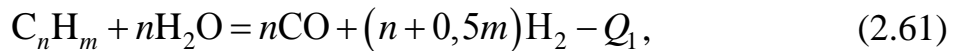
$$Q_{\text{ref}}^{2.63} = \frac{2n+0,5m}{0,5m+n} \ell \left(nI_{\text{CO}} + 0,5mI_{\text{H}_2} \right) - \frac{n-\ell}{n+0,5m} \left(nI_{\text{CO}_2} + 0,5mI_{\text{H}_2\text{O}} \right) - I_{\text{CH}_4}.$$

Подставляя приведенные в таблице 2.5 значения энтальпий и n , m , ℓ , q для метана, получаем $Q_{\text{ref}}^{2.63} = 238$ кДж/моль, это значит, что такое количество тепла необходимо подвести к риформеру для протекания реакции риформинга метана уходящими анодными газами.

Этот же результат можно получить другим путем. Когда константа равновесия реакции сдвига $K = 1$ (приблизительно при 1100 К), то $M_{\text{H}_2} M_{\text{CO}_2} = M_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{CO}}$, следовательно, в продуктах реакции

$$\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{CO}}} = \frac{0,5m}{n}. \quad (2.60)$$

Равенство (2.60) вытекает из деления уравнений (2.51) на (2.49) и (2.52) на (2.54). Риформинг исходного топлива смесью CO_2 и H_2O происходит таким образом, что количество молей H_2O , участвующих в реакции, в $\frac{0,5m}{n}$ раз превышает количество молей CO_2 , и соответственно, количество образующегося водорода во столько же раз больше, чем CO . Поэтому стехиометрические уравнения параллельно протекающих реакций можно записать в виде



Умножив все члены реакции (2.61) на $0,5m$, а реакции (2.62) – на n , сложив их почленно, поделив на $n + 0,5m$, можно получить формальную запись стехиометрического уравнения реакции одного моля горючего C_nH_m с H_2O и CO_2 :

$$\begin{aligned} \text{C}_n\text{H}_m + \frac{0,5m \cdot n}{0,5m + n} \text{H}_2\text{O} + \frac{n^2}{0,5m + n} \text{CO}_2 = \frac{(0,5m + 2n)n}{0,5m + n} \text{CO} + \\ + \frac{0,5m(2n + 0,5m)}{0,5m + n} \text{H}_2 - \frac{0,5m}{0,5m + n} Q_1 - \frac{n}{0,5m + n} Q_2. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Тепловой эффект реакции (2.63), отнесенный к одному молю горючего,

$$Q_{\text{ref}}^{2.67} = \frac{Q_1 \cdot 0,5m + Q_2 \cdot n}{0,5m + n}. \quad (2.64)$$

Для метана при $T = 1100$ К:

$$Q_1 = 3I_{\text{H}_2} + I_{\text{CO}} - I_{\text{CH}_4} - I_{\text{H}_2\text{O}} = 226,7 \text{ кДж/моль};$$

$$Q_2 = 2I_{\text{H}_2} + 2I_{\text{CO}} - I_{\text{CO}_2} - I_{\text{CH}_4} = 260,5 \text{ кДж/моль}.$$

Расчет по формуле (2.68) округленно дает $Q_{\text{ref}}^{2.68} = 238 \text{ кДж/моль}$.

Часто риформинг в энергетических установках на ТОТЭ осуществляют при температуре ниже 1100 К [25; 35]. Изменение изобарно-теплового эффекта реакции с температурой, в соответствии с формулой Кирхгофа, вызвано тем, что при изменении температуры теплоемкости c_p продуктов реакции и исходных компонентов меняются не одинаково, т. е. величины $\sum \nu_i c_p$, где ν_i – стехиометрические коэффициенты, положительные для продуктов реакции и отрицательные для исходных компонентов. Обычно это изменение невелико. Так при температуре 298 К $Q_1 = 206,3 \text{ кДж/моль}$, т. е. меньше примерно на 10 %, чем при температуре 1100 К. Величина Q_2 (для реакции (1.8)) уменьшается в этом диапазоне температур всего на 5 % (с 260,5 кДж/моль при $T = 1100 \text{ К}$ до 247,4 кДж/моль при $T = 298 \text{ К}$). В небольшом диапазоне температур ($\pm 100 \text{ }^\circ\text{C}$) тепловой эффект $Q_{\text{ref}}^{2.68}$ можно считать постоянным. При более низких температурах он может меняться из-за изменения состава синтез-газа, получаемого в риформере, в частности в связи с неполным разложением метана при работе близко к границе сажеобразования.

При рециркуляции в риформер поступают продукты реакции из анодного канала ТОТЭ с температурой $T_{\text{sofc,out}}$ (в этом случае теплотерями в рециркуляционном трубопроводе пренебрегается) и исходное топливо, обычно с температурой 298 К. Так как риформер работает при более низких температурах, чем батарея ТОТЭ, то в нем происходит охлаждение отработанных газов с температуры $T_{\text{sofc,out}}$ до T_{ref} с выделением теплоты, равной $\sum M_i z \Delta I_i^{\text{sofc,out}}$, где $\Delta I_i^{\text{sofc,out}}$ – уменьшение энтальпии данного компонента. На нагрев одного моля горючего до температуры T_{ref} необходимо затратить теплоту, равную I_{heat} . Ее нужно подвести к риформеру, если исходное топливо подается в него холодным.

В этом случае количество теплоты, которое нужно подвести к риформеру, можно подсчитать по формуле

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{ref,dir}} = & Q_{\text{ref}} + I_{\text{heat}} - nz \left[1 - x(1 - \alpha_{\text{f,out}}) \right] \left[I_{\text{CO}_2}^{\text{sofc,out}} - I_{\text{CO}_2}^{\text{ref}} \right] - \\
 & - 0,5mz \left[1 - x(1 - \alpha_{\text{f,out}}) \right] \left[I_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sofc,out}} - I_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ref}} \right] - nxz(1 - \alpha_{\text{f,out}}) \left[I_{\text{CO}}^{\text{sofc,out}} - I_{\text{CO}}^{\text{ref}} \right] - \\
 & - 0,5mxz(1 - \alpha_{\text{f,out}}) \left[I_{\text{H}_2}^{\text{sofc,out}} - I_{\text{H}_2}^{\text{ref}} \right] - 0,5qz(1 - \alpha_{\text{f,out}}) \left[I_{\text{N}_2}^{\text{sofc,out}} - I_{\text{N}_2}^{\text{ref}} \right].
 \end{aligned} \quad (2.65)$$

При использовании в качестве исходного топлива метана, при степени рециркуляции $z = 0,5$, степени поглощения топлива в ТОТЭ и риформере $\alpha_{\text{f,out}} = 0,8$, при температуре на выходе из риформера $T_{\text{ref}} = 1000$ К и из ТОТЭ $T_{\text{sofc,out}} = 1100$ К:

$$Q_{\text{ref,dir}} = 238 + 38,2 - (2,01 + 3,07 + 0,45 + 0,91 + 0) = 269,89 \text{ кДж/моль.}$$

Из результатов расчета видно, что в этом случае «избыточная» теплота отработанных газов, выделяющаяся при их охлаждении от 1100 до 1000 К (сумма в скобке в расчете), составляет 2,7 % от теплоты реакции $Q_{\text{ref,dir}}$. Более заметное количество теплоты затрачивается на нагрев метана от 298 до 1000 К (около 16 % от $Q_{\text{ref,dir}}$).

2.7. Выводы по главе 2

1. Предложена адаптированная к инженерной практике методика расчета равновесного состава продуктов воздушного, парового риформинга и при рециркуляции анодных газов, основанный на аналитическом решении системы балансовых уравнений компонентов (С, Н, О, N) и константы равновесия реакции, равной $K = 1$ (для температуры 825 °С), с введением характеристики топлива x , позволяющей избежать в формулах наличия границы сажеобразования α_c . Разработанная методика позволяет существенно снизить отклик системы управления, что повышает маневренность и надежность оборудования на твердооксидных топливных элементах. Разработанная методика позволяет выполнять расчет состава анодного газа на выходе из топливной батареи с достаточной для применения на практике точностью в температурном диапазоне 750–800 °С.

2. Описана методика расчета границы сажеобразования для различных температур и составов топлив для воздушного риформинга. Выполнен расчет границ сажеобразования для температурного диапазона 600–900 °С для пяти составов природного газа, характерных для АГНКС Свердловской области. Данные результаты расчетов могут быть рекомендованы для внедрения в инженерную практику при разработке и эксплуатации оборудования на ТОТЭ.
3. Приведена методика расчета степени рециркуляции анодных газов, которая позволяет избежать сажеобразования в риформере и обеспечить протекание реакций.
4. Определено влияние степени рециркуляции на ЭДС ТОТЭ: чем больше степень рециркуляции, тем ниже напряжение открытой цепи. Снижение ЭДС существенно больше при степени поглощения кислорода от 0 до 0,4, в диапазоне от 0,4 до 0,7 это снижение становится меньше.
5. Получены зависимости теплоты сгорания реакции воздушного и парового риформинга от коэффициента подачи окислителя. Было показано, что выделение теплоты в реакции воздушного риформинга растет при увеличении коэффициента подачи воздуха в риформер. Напротив, увеличение подачи водяного пара при паровом риформинге практически не влияет на выделение теплоты.
6. На основе предложенной адаптированной к инженерной практике методики выполнен расчет необходимого количества теплоты для осуществления реакций парового и углекислотного риформинга метана при рециркуляции анодных газов.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДУШНОГО РИФОРМЕРА ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ НА ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

3.1. Испытание воздушного риформера при нагреве электрическим нагревателем

Цель эксперимента – определение возможности дальнейшей работы кольцевого воздушного риформера после краткосрочного прохождения зоны сажеобразования, при равномерном контролируемом нагреве.

На рисунке 3.1 изображена упрощенная схема эксперимента.

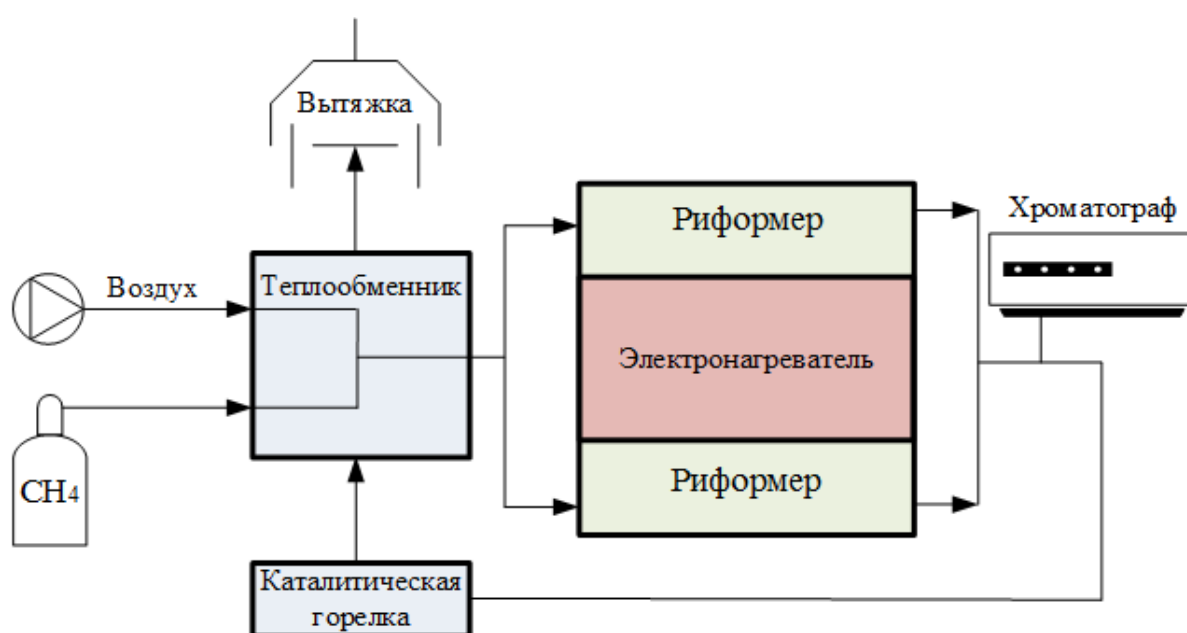


Рисунок 3.1 – Схема проведения эксперимента с нагревом воздушного кольцевого риформера при помощи электрического нагревателя

Эксперимент проведен с использованием катализатора на основе никеля, который был засыпан в кольцевой зазор высокопрочной стальной трубы. В этот зазор-риформер подавали предварительно подогретую в теплообменнике смесь метана и воздуха, во внутреннем цилиндре был размещен спиральный электронагреватель, который обеспечивал равномерный нагрев риформера и позволял поддерживать температуру в нем на необходимом уровне. На выходе из риформера проводили анализ полученного синтез-газа при помощи хроматографа, затем его сжигали в каталитической горелке, а теплота в теплообменнике передавалась смеси природного газа и воздуха, поступающей в риформер. Температуру измеряли при

помощи термопар ТХА, установленных на входе и выходе из риформера. Также измеряли температуру смеси «природный газ – воздух» на выходе из теплообменника. Для подачи воздуха использовали воздуходувку, газ – метан, подавали из баллонов. Эксперимент проводили при температуре на выходе из риформера на уровне 700 °С, отношение O_2/CH_4 в исходной смеси «воздух – природный газ» регулировалось со следующим шагом: 0,4; 0,6; 0,8; 1,2; 1,6.

3.1.1. Результаты испытаний воздушного риформера при нагреве электрическим нагревателем и анализ полученных данных

На рисунке 3.2 приведен расчетный и измеренный в эксперименте состав синтез-газа на выходе из риформера при температуре 700 °С, в зависимости от отношения O_2/CH_4 в газозвушной смеси на входе в кольцевой риформер. На рисунке 3.2 слева от пунктирной линии находится зона сажеобразования, где в системе возможно возникновение свободного углерода.

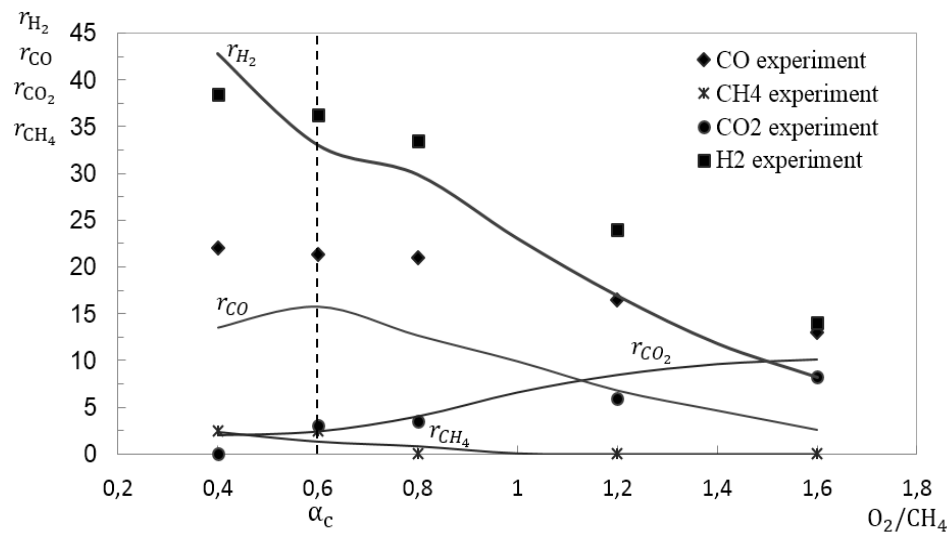


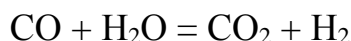
Рисунок 3.2 – Состав синтез-газа в зависимости от O_2/CH_4 при температуре 700 °С. Сплошная линия – расчетные значения в пересчете на сухой газ; пунктирная – расчетная граница сажеобразования для 700 °С, слева от которой зона возможного осаждения углерода; точки – экспериментальные значения

При сравнении расчетных и экспериментальных данных видно, что измеренное содержание метана в синтез-газе совпадает при всех значениях O_2/CH_4 , а для углекислого газа расчеты и экспериментальные значения совпадают только при

O_2/CH_4 0,6 и 0,8, в случае O_2/CH_4 0,4; 1,2 и 1,6 экспериментальные значения находятся несколько ниже расчетных.

Существенные отличия данных эксперимента и расчета проявляются для водорода и оксида углерода. Фактическая концентрация CO больше расчетных значений почти в два раза для всех отношений O_2/CH_4 . Для водорода измеренные значения при $O_2/CH_4 = 0,4$ были несколько ниже расчетных значений, а в диапазоне кислорода к метану 0,6–1,6 начинают превышать расчетные данные.

В начале эксперимента отношение кислорода к метану в подаваемой смеси было 0,4, а затем оно было увеличено до 0,6. В этом случае на катализаторе и частях риформера произошло отложение углерода, поскольку работа устройства происходила в зоне сажеобразования. Далее значение O_2/CH_4 последовательно увеличивалось до значений 0,8; 1,2 и 1,8. В этом случае смесь кислорода и метана протекала через катализатор, насыщенный углеродом, и кислород начал с ним реагировать по реакции $C + 0,5O_2 = CO$, а образование дополнительного водорода, скорее всего, произошло по реакции сдвига:



Вышеописанное можно увидеть из баланса исходных и конечных компонентов.

$$\frac{M_{CO} + M_{CO_2}}{M_{N_2}} = \frac{M_{CH_4}}{3,76 \cdot M_{O_2}} = \frac{CH_4}{3,76 \cdot O_2} = \frac{1}{3,76 \cdot \frac{O_2}{CH_4}}$$

В таблице 3.1 приведены расчетные и фактические значения баланса углерода в системе для значений O_2/CH_4 , достигнутые в эксперименте.

Таблица 3.1 – Баланс исходных и конечных компонентов для эксперимента O_2/CH_4 : 0,6; 0,8; 1,2; 1,6

Отношение O_2/CH_4		0,6	0,8	1,2	1,6
Расчет	$\frac{1}{3,76 \cdot O_2/CH_4}$	0,443	0,332	0,221	0,166
Эксперимент	$\frac{r_{CO_exp} + r_{CO_2_exp}}{r_{N_2}}$	0,690	0,598	0,425	0,333

Из таблицы 3.1 видно, что $\frac{r_{\text{CO_exp}} + r_{\text{CO}_2_exp}}{r_{\text{N}_2}}$ приблизительно в два раза больше, чем расчетные значения. Это возможно в случае, если газоздушная смесь, проходя по длине риформера, «собирает» часть углерода, который там образовался в результате прохождения зоны сажеобразования при $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,4$ и $0,6$. Такая возможность подтверждается экспериментальными и расчетными исследованиями при паровом и углекислотном риформинге, описанными в источниках [53, 94].

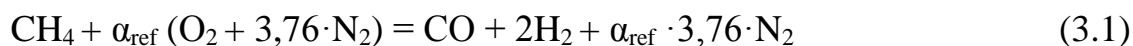
3.1.3. Вывод по испытаниям воздушного риформера при нагреве электрическим нагревателем

В результате проведения испытания воздушного риформера, который нагревался электрическим нагревателем, можно сделать вывод, что краткосрочное прохождение зоны сажеобразования с катализатором из никеля может быть безопасным для энергетической установки. Так как при увеличении коэффициента подачи воздуха в риформер сажа реагирует с кислородом, что позволяет восстановить работоспособность катализатора.

3.2. Описание испытаний воздушного риформера совместно с каталитической горелкой и теплообменником

Чтобы обеспечить работу батарей твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), в энергетической установке мощностью 2кВт используется модуль «риформер/горелка/теплообменник» (далее Модуль), который является достаточно сложным сочлененным устройством. Частые пуски и остановы Модуля с подключенной батареей ТОТЭ на различных режимах могут вывести батарею из строя из-за большого количества термоциклов. Чтобы иметь возможность исследовать режимы работы Модуля «риформер/горелка/теплообменник» и оценить их влияние на батареи элементов, были проведены его отдельные испытания.

Для получения синтез-газа из природного газа в риформере реализована реакция частичного окисления метана кислородом воздуха по реакции (3.1), где коэффициент α_{ref} подачи воздуха находится в диапазоне от границы сажевыделения до $0,7$ в зависимости от температуры реакции и состава природного газа.



Реакция воздушного риформинга (3.1) достаточно легко осуществима в слое никелевого катализатора при температурах от 500 до 900 °С.

3.2.1. Методика проведения испытаний

Целью экспериментального исследования являлось получение зависимости основных температур в характерных точках от коэффициента подачи воздуха в риформер с дальнейшей оценкой энергетических характеристик установки на топливных элементах с воздушным риформером.

Для исследования был использован стенд-модуль «риформер/горелка /теплообменник» с охладителем, установленным вместо топливной батареи.

Стенд для испытаний модуля состоял из следующих блоков (рисунки 3.3, 3.4):

1. Система автоматического управления и контроля;
2. Блок подготовки газов (очистка от серы, пыли, поддержание давления и расходов потоков);
3. Теплообменник подогрева газозвушной смеси для воздушного риформера;
4. Теплообменник подогрева воздуха, предназначенного для катодного канала топливных батарей;
5. Кольцевой воздушный риформер природного газа, объединенный с каталитической горелкой, как использовали в своих исследованиях Т. G. Chang и др. [78], выполненный без ребер в горелке и риформере. Отсутствие ребер обусловлено тем, что реакция (3.1) экзотермическая и необходимость интенсификации передачи тепла от горелки к риформеру отсутствует;
6. Охладитель потоков (синтез-газ, катодный воздух) (рисунок 3.5), позволяющий остудить и направить полученный синтез-газ из риформера для окисления горелки катодным воздухом;
7. Блок отведения уходящих газов.

При проведении экспериментов в качестве топлива использовали баллонный природный газ, который предварительно был очищен от соединений серы в фильтре сероочистки с цеолитом NaA. Природный газ подавали с давлением от 0,1 до 0,2 МПа, которое регулировалось на панели переключения баллонов при помощи редуктора. После очистки от сернистых соединений и пыли газ подавали в теплообменник, где он смешивался с прошедшим через фильтр воздухом. Затем полученную газоздушную смесь нагревали уходящими из горелки продуктами сгорания и подавали в риформер. Полученный синтез-газ направляли в охладитель, а затем в каталитическую горелку, где его сжигали совместно с подогретым в теплообменнике катодным воздухом. Из-за отсутствия топливной батареи и окисления в ней синтез-газа в нем сохраняется высокое содержание горючих компонентов. Поэтому необходимо охлаждение полученного синтез-газа для снижения температуры продуктов сгорания в горелке. Уходящие из горелки продукты сгорания направляли в теплообменник, в котором они отдавали тепло газо-воздушной смеси и воздуху.

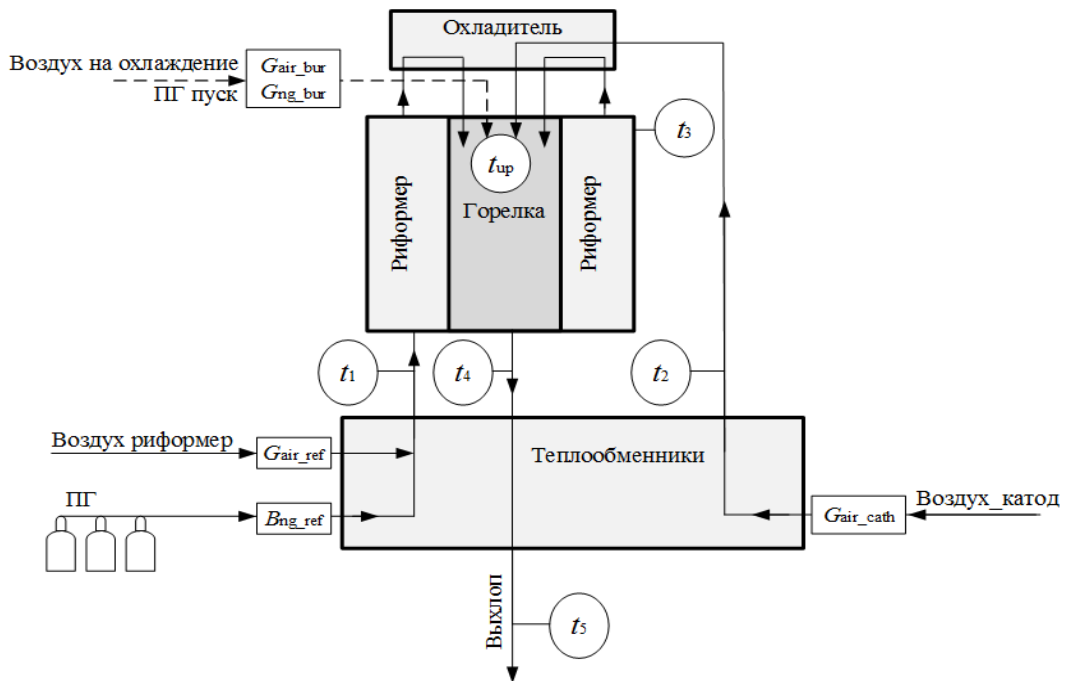
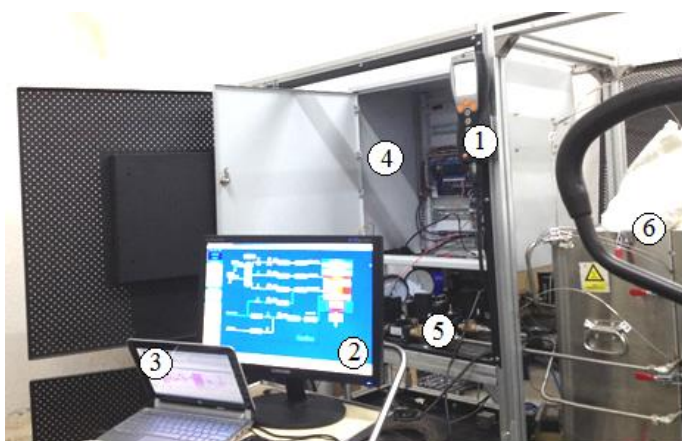


Рисунок 3.3 – Схема стенда для проведения испытаний воздушного риформера, совмещенного с горелкой дожигания: t_1, t_2, t_3, t_4, t_5 – температуры в соответствующих точках, G_{air_cath} – расход воздуха, подаваемого в горелку (соответствует расходу катодного воздуха); G_{air_ref} – расход воздуха, подаваемого в риформер, B – расход природного газа в риформер; G_{air_bur} – расход воздуха, дополнительно подаваемого в горелку, минуя риформер и охладитель



1 – газоанализатор дымовых газов TESTO TERM 330; 2 – монитор с изображением мнемосхемы станда; 3 – ноутбук с online-мониторингом данных с TESTO TERM 330-2LL для анализа данных уходящих дымовых газов из горелки; 4 – шкаф системы управления станда; 5 – тракты подачи природного газа и воздуха в риформер и горелку; 6 – теплоизолированный модуль «риформер/горелка/теплообменник» в защитном кожухе

Рисунок 3.4 – Фото станда при проведении испытаний

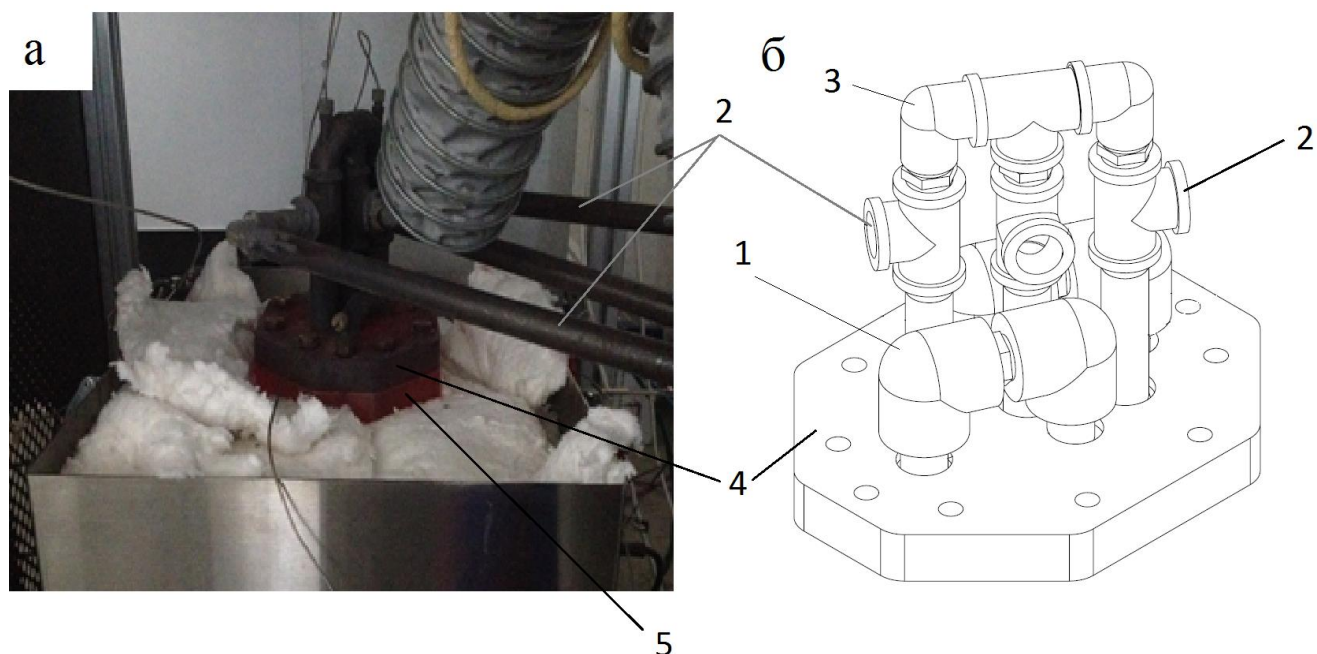


Рисунок 3.5 – Фото охладителя при проведении испытаний в режиме со снятой изоляцией (а), чертеж охладителя для испытаний (б):

1 – трубопровод подачи воздуха из теплообменника в горелку (имитирует поток воздуха из катодного канала); 2 – каналы для отбора проб синтез-газа; 3 – трубопровод подачи синтез-газа из риформера в горелку; 4 – основание охладителя; 5 – верхняя пластина риформера, совмещенного с горелкой

Для подачи воздуха использованы две последовательно соединенные воздуходувки Domel (на схеме не приведены), которые для снижения возможных пульсаций давления подавали воздух в ресивер. Последовательное соединение воздуходувок позволило увеличить создаваемый ими напор. Из ресивера воздух, за счет

PID-регуляторов, с необходимыми расходами подавали в три воздушных канала: катодный, тракт риформера и в горелку на охлаждение.

Измерение температур осуществляли термопарами ТХА, 1 класса точности, относительная погрешность которых при измерении температур до 375 °С составляет $\pm 1,5$ %, а при температуре от 375 до 1000 °С – $\pm 0,004$ %. Для измерения расходов воздуха и природного газа использовали промышленные расходомеры компании Honeywell. Для определения расхода воздуха в катодный канал использовали расходомер марки HAFUHT0300L4AXT с диапазоном измерения до 300 л/мин с относительной точностью измерений $\pm 0,5$ %. Для измерений расхода природного газа в риформер и горелку использовали расходомер марки AWM720P1 с диапазоном измерения до 200 л/мин, с относительной точностью измерений $\pm 0,35$ %. Калибровка расходомеров перед проведением испытаний была выполнена объемным способом.

Диспетчерское управление и сбор данных с термопар и расходомеров организованы при помощи промышленной системы SCADA Simplight, архивация данных выполнялась с периодом в 5 секунд. Непрерывная запись параметров и управление расходами осуществлялось на мнемосхеме монитора, подключенного к системе управления.

Чтобы снизить тепловые потери, корпус установки был теплоизолирован с использованием листов минеральной ваты, снаружи которой был расположен металлический кожух.

В соответствии с требованиями завода-изготовителя нагрев батарей ГОТЭ должен выполняться не быстрее 1–4 °С в минуту, поэтому при проведении испытаний скорость нагрева риформера была ограничена.

Разогрев риформера до рабочей температуры производили следующим образом. Первоначально в горелку, минуя риформер, подавали природный газ с расходом 0,7 л/мин и воздух – 12 л/мин (избыток воздуха составлял $\alpha \approx 1,8$), после зажи-

гания газовой смеси, через 15–20 минут, происходил переход к устойчивому каталитическому горению, и расходы постепенно увеличивали, с условием обеспечения нагрева с требуемой скоростью.

После изготовления стенда катализатор в риформере находился в оксидной форме. Для перевода никеля из NiO в активную металлическую форму он был подвержен восстановлению потоком азота с водородом (95 % N₂ / 5 % H₂) при первичном пуске [62].

Так как при повторном пуске в риформере может находиться кислород, что опасно повторным окислением никеля при температурах выше 200 °С [35], то при достижении в риформере температуры 100 °С в него подавалась смесь защитных газов (95 % N₂ / 5 % H₂) с расходом 2 л/мин в течение всего периода пуска.

После достижения температуры $t_3 = 550$ °С вместо смеси защитных газов в риформер подавали газоздушную смесь. Расход природного газа первоначально поддерживали на уровне 0,5 л/мин, для того чтобы газоздушная смесь успела нагреться в теплообменнике – таким образом удалось бы избежать сажеобразования на входе риформера. Коэффициент подачи воздуха α_{ref} в риформер при температуре ниже 600 °С поддерживали выше 0,7. После достижения температуры $t_3 = 600$ °С кран подачи природного газа в горелку перекрывали, и горелка переходила в режим сжигания синтез-газа. При проведении экспериментов изменение α_{ref} осуществлялось за счет изменения количества воздуха в газоздушной смеси. Диапазон изменения коэффициента подачи воздуха в риформере достаточно небольшой: уменьшение α_{ref} ниже 0,45 могло привести к опасности выделения сажи в слое катализатора. Увеличение α_{ref} выше 0,55 приводило к обеднению смеси горючими компонентами. Режим считался достигнутым, если в течение 2 часов не отмечалось изменения температур более чем на 2 %. Для определения достижения риформером термодинамического равновесия на выходе осуществлялся отбор синтез-газа с последующим анализом в хроматографе «Хроматэк Кристалл» 5000.1. Абсолютная погрешность измерения для компонентов смеси: CH₄ = 0,3 %, H₂ = 0,23 %, CO = 0,05 %, CO₂ = 0,6 %. Для снижения ошибки газового

анализа проба отбиралась в каждой точке (рисунок 3.5) два раза, с периодом в 10 секунд, анализ каждой пробы в хроматографе также проводился два раза. Отбор производился в каждом режиме для всех экспериментов.

Для контроля состава уходящих газов после горелки дожигания применялся анализатор дымовых газов TESTO Term 330-2LL, с его помощью в режиме реального времени следили за качеством сгорания топлива в горелке. Данные с прибора TESTO Term 303 архивировались с периодом в 1 секунду и затем автоматически объединялись с файлами SCADA. Анализ состава уходящих газов проводили для следующих компонентов: CO, NO, O₂ (CO₂ – расчет через O₂). Погрешность при определении O₂ ± 0,2 % об., CO ± 10 ppm (0–200 ppm), NO ± 5 ppm (0–3000 ppm).

Модуль является частью энергетической установки и при монтаже топливных батарей может в автоматическом режиме вырабатывать электроэнергию мощностью до 2 кВт. При малых коэффициентах использования топлива в ТОТЭ дожигание уходящего анодного газа могло вызвать перегрев каталитической горелки выше 1200 °С, что опасно для применяемых материалов. В таких ситуациях в горелку вместо природного газа подавался охлаждающий воздух, который обеспечивал защиту каталитической горелки.

При планировании экспериментов были выделены два режима, возникающие при эксплуатации рассматриваемой энергетической установки на ТОТЭ, для которых разрабатывалась математическая модель и проводились эксперименты:

1. *Номинальный рабочий режим.* Работа, при которой в каталитическую горелку дополнительно не подается никаких потоков (ни газ, ни воздух), в риформер подается газоздушная смесь в соответствии с α_{ref} , в горелку для сжигания синтез-газа поступает подогретый катодный воздух;

2. *Режим с пониженной мощностью при больших расходах природного газа в риформер и малых степенях использования топлива в ТОТЭ (аварийный).* Работа, при которой в каталитическую горелку дополнительно подается воздух для ее охлаждения, в риформер подается газоздушная смесь в соответствии с α_{ref} . Этот режим краткосрочный и аварийный, его длительность зависит от того, как быстро

система достигнет равновесия после уменьшения расхода природного газа в риформере в случае снижения нагрузки на батареях, например в случае аварии.

3.2.2. Математическая модель модуля «риформер/горелка/теплообменник» для энергетической установки на ТОТЭ

Так как батареи твердооксидных топливных элементов перед началом работы должны быть нагреты до необходимого температурного уровня (≈ 600 °С), то при пуске установки на ТОТЭ один из основных параметров, по которому можно переходить в режим работы топливных батарей, – это температура катодного воздуха на выходе из теплообменника t_2 . Не менее важным параметром является температура газовой смеси на выходе из теплообменника t_1 , перед подачей в риформер, так как в случае если смесь недостаточно подогрета, то на входе в риформер может происходить сажеобразование. Для системы управления данной установкой ключевой величиной является коэффициент подачи воздуха в риформер α_{ref} . При помощи математического моделирования определяется влияние α_{ref} на температуры t_1, t_2, t_3, t_4, t_5 , чтобы на основе модели создать автоматические режимы управления установкой на базе ТОТЭ.

Исходными данными при создании расчетной модели Модуля являлись: исходное топливо, тепловая схема модуля, фактические конструктивные характеристики поверхностей нагрева, данные по расходам воздуха и природного газа, полученные при проведении эксперимента.

При моделировании зависимости температур от α_{ref} было принято следующее:

1. Основой расчета являются уравнения тепловых балансов и теплопередачи, записанные для всех элементов системы. Расчет ведется последовательно, по ходу движения топлива и подогреваемого катодного воздуха, синтез-газа и продуктов сгорания;

2. Для расчета теплообмена в теплообменниках принимаются эмпирические формулы в зависимости от режима движения и вида обтекания поверхностей в соответствии с источниками [62; 64];

3. Для расчета теплообмена между горелкой и риформером использовались зависимости по теплообмену в неподвижном продуваемом слое сферических частиц Al_2O_3 , полученные в источнике [85]:

$$Nu = 0,17 \cdot Re^{0,79}, \quad (3.2)$$

в качестве определяющего размера в уравнении (3.2) принято отношение гидравлического диаметра канала D к диаметру частицы d ;

4. Расчет тепловой мощности, теряемой через ограждения:

– для расчета потерь через стенку риформера была получена эмпирическая зависимость Q_5^{ref} от расхода природного газа, подаваемого в риформер, и от теплоты, выделяющейся при протекании реакции частичного окисления (1.7);

– расчет тепловой мощности, затраченной на охладитель Q_{cooler} , в математической модели выполнялся при помощи уравнения для расчета тепловых потерь через полусферу. Площадь поверхности металла такой полусферы равна сумме площадей верхней плиты, анодных (смесь «воздух / природный газ») и катодных труб теплообменника до горелки, а разница радиусов внутреннего r_2 и внешнего r_1 слоев равна толщине изоляции.

$$Q_{cooler} = 0,5 \frac{t_{up} - t_0}{\frac{1}{4\pi\lambda_{mw}} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{4\pi\alpha_{ext} \cdot r_2^2}},$$

где t_{up} – температура верха горелки, t_0 – температура окружающей среды.

Модель включает шесть уравнений с шестью неизвестными: $t_1, t_2, t_3, t_4, t_5, t_{up}$.

Первое уравнение системы представляет собой равенство балансовой теплоты, затраченной на подогрев смеси воздуха и природного газа уходящими газами в нижнем теплообменнике, теплоте переданной теплопередачей в рассматриваемом теплообменнике.

$$\begin{aligned} M_{ng_ref} \cdot \left[(c_{ng,t_1} \cdot t_1) - (c_{ng,t_0} \cdot t_0) \right] + M_{air_ref} \cdot \left[(c_{air,t_1} \cdot t_1) - (c_{air,t_0} \cdot t_0) \right] = \\ = F_{he,ref} \cdot k_{he,ref} \cdot \Delta t_1, \end{aligned} \quad (3.3)$$

где массовый расход природного газа, подаваемого в риформер, $M_{ng_ref} = B_{ng_ref} \cdot \rho_{ng}$; массовый расход воздуха, подаваемого в риформер, $M_{air_ref} = G_{air_ref} \cdot \rho_{air}$; площадь наружной поверхности трубок в теплообменнике нагрева смеси природного газа и воздуха $F_{he,ref} = n_h \cdot n_{he,ng} \cdot \pi \cdot d_{ext} \cdot L$; коэффициент теплопередачи в теплообменнике смеси природного газа и воздуха $k_{he,ref} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{mix}} + \frac{1}{\alpha_{exh}}}$; температурный напор для теплообменника смеси природного

газа и воздуха $\Delta t_1 = \frac{(t_5 - t_0) - (t_4 - t_1)}{\ln \frac{(t_5 - t_0)}{(t_4 - t_1)}}$.

Уравнение (3.4) позволяет найти температуру подогрева катодного воздуха уходящими газами в нижнем теплообменнике и представляет собой равенство балансовой теплоты, затраченной на подогрев катодного воздуха, теплоте переданной теплопередачей.

$$M_{air_cath} \cdot \left[(c_{air,t_2} \cdot t_2) - (c_{air,t_0} \cdot t_0) \right] = F_{he,cath} \cdot k_{he,cath} \cdot \Delta t_2, \quad (3.4)$$

где массовый расход воздуха, подаваемого в катодный канал, $M_{air_cath} = G_{air_cath} \cdot \rho_{air}$; площадь наружной поверхности трубок в теплообменнике нагрева катодного воздуха $F_{he,cath} = n_h \cdot n_{he,cath} \cdot \pi \cdot d_{ext} \cdot L$; коэффициент теплопередачи в теплообменнике подогрева катодного воздуха $k_{he,cath} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{cath}} + \frac{1}{\alpha_{exh}}}$; темпера-

турный напор для теплообменника катодного воздуха $\Delta t_2 = \frac{(t_5 - t_0) - (t_4 - t_2)}{\ln \frac{(t_5 - t_0)}{(t_4 - t_2)}}$.

В уравнениях (3.3) и (3.4) коэффициенты теплоотдачи внутри и снаружи трубок теплообменника рассчитывались по следующим критериальным уравнениям: α_{cath} и α_{mix} – по $Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4}$ [69], а α_{exh} – по $Nu = 1,2 \cdot Re^{0,33} \cdot Pr^{0,33}$ [69].

Все необходимые теплофизические параметры брались по средним температурам потоков.

Уравнение (3.5) является уравнением теплового баланса, которое подразумевает равенство количеств теплоты, отданное в теплообменнике продуктами сгорания при подогреве топлива и всех потоков воздуха:

$$M_{ng_ref} \cdot \left[(c_{ng,t_1} \cdot t_1) - (c_{ng,t_0} \cdot t_0) \right] + M_{air_ref} \cdot \left[(c_{air,t_1} \cdot t_1) - (c_{air,t_0} \cdot t_0) \right] + \\ + M_{air_cath} \cdot \left[(c_{air,t_2} \cdot t_2) - (c_{air,t_0} \cdot t_0) \right] = M_{exh} \cdot \left[(c_{exh,t_4} \cdot t_4) - (c_{exh,t_5} \cdot t_5) \right], \quad (3.5)$$

где массовый расход продуктов сгорания $M_{exh} = M_{ng_ref} + M_{air_ref} + M_{air_cath}$.

Уравнение (3.6) позволяет определить температуру синтез-газа на выходе из риформера с учетом протекания реакции частичного окисления метана в нем Q_{ref} , потерь теплоты через ограждения Q_5^{ref} и теплообмена между потоками газов в риформере и горелке:

$$M_{mix} \cdot \left[(c_{mix,t_3} \cdot t_3) - (c_{mix,t_1} \cdot t_1) \right] = F_{ref} \cdot k_{ref} \cdot \Delta t_{ref} + \frac{Q_{ref} \cdot B_{ng_ref}}{22,4} - Q_5^{ref}, \quad (3.6)$$

где массовый расход смеси природного газа и воздуха, подаваемой в риформер, $M_{mix} = M_{ng_ref} + M_{air_ref}$, Q_{ref} рассчитывается как функция коэффициента подачи воздуха на входе в риформер по выражению (2.34), с учетом перевода из кДж/моль в кВт; площадь поверхности теплообмена в риформере $F_{ref} = \pi \cdot D_{bur_ext} \cdot H_{ref}$; температурный напор при теплообмене между верхом горелки и риформером:

$$\Delta t_{ref} = \frac{(t_{up} - t_3) - (t_4 - t_1)}{\ln \frac{(t_{up} - t_3)}{(t_4 - t_1)}}.$$

Уравнение (3.7) позволяет рассчитать температуру в верхней части горелки t_{up} с учетом каталитического горения синтез-газа, физических теплот, вносимых синтез-газом и катодным воздухом, а также тепловых потерь через изоляцию верха горелки:

$$M_{exh} \cdot (c_{exh,t_{up}} \cdot t_{up}) = \left(B_{ng_ref} \cdot Q_p^H - \frac{Q_{ref} \cdot B_{ng_ref}}{22,4} \right) + Q_{phys}^{sg} + Q_{phys}^{air_cath} - Q_{cooler}. \quad (3.7)$$

В горелку поступает синтез-газ с высоким содержанием горючих, скорость его выгорания высока и процесс горения заканчивается еще до входа в слой катализатора. Поэтому можно считать, что температура t_{up} – это температура газов на входе в горелку.

Уравнение (3.8) позволяет найти температуру на выходе t_4 из горелки с учетом протекания теплообмена между риформером и горелкой:

$$M_{exh} \cdot \left[\left(c_{exh, t_{up}} \cdot t_{up} \right) - \left(c_{exh, t_4} \cdot t_4 \right) \right] = F_{ref} \cdot k_{ref} \cdot \Delta t_{ref} \quad (3.8)$$

Система в общем виде позволяет выполнять расчеты для режима работы модуля, при котором в горелку помимо синтез-газа и катодного воздуха не подается никаких дополнительных потоков. В случае подачи в горелку дополнительного воздуха для охлаждения (режим 2) в уравнении (3.8) необходимо учесть дополнительные потоки.

Для расчета режима 2 уравнение (3.8) будет иметь следующий вид

$$M_{exh} \cdot \left(c_{exh, t_{up}} \cdot t_{up} \right) = \left(B_{ng_ref} \cdot Q_p^H - \frac{Q_{ref} \cdot B_{ng_ref}}{22,4} \right) + Q_{phys}^{sg} + Q_{phys}^{air_cath} + Q_{phys}^{air_bur} - Q_{cooler} \quad (3.9)$$

Масса дополнительно поданного воздуха M_{air_bur} учитывается при расчете в уравнении для массового расхода уходящих из горелки газов $M_{exh} = M_{ng_ref} + M_{air_ref} + M_{air_cath} + M_{air_bur}$.

С помощью системы уравнений (3.3)–(3.9) можно производить расчет установки в различных режимах. Данная система была решена при помощи пакета РТС Mathcad Prime 3.1 [58].

3.2.3. Результаты проведенных исследований

В таблице 3.2 сведены параметры системы при заборе проб, состав полученного синтез-газа из каждого выхода из риформера приведен на рисунке 3.6.

Таблица 3.2 – Параметры достигнутых режимов при испытании воздушного риформера

№ пробы	$t_3, ^\circ\text{C}$	$V, \text{ л/мин}$	$G_{\text{air_ref}}, \text{ л/мин}$	α_{ref}	Выход
1	601,5	1,0	6,9	0,72	левый
2	601,5	1,0	6,9	0,72	правый
3	601,7	1,0	5,7	0,6	левый
4	601,3	1,0	5,7	0,6	правый
5	606,7	2,2	9,5	0,45	левый
6	605,9	2,2	10	0,48	правый
7	598,0	2,8	14,4	0,54	левый
8	597,0	2,6	14,3	0,58	правый
9	676,7	3,3	12,8	0,41	левый
10	676,0	3,3	12,6	0,40	правый
11	686,9	3,3	15,7	0,50	левый
12	688,7	3,2	15,9	0,52	правый

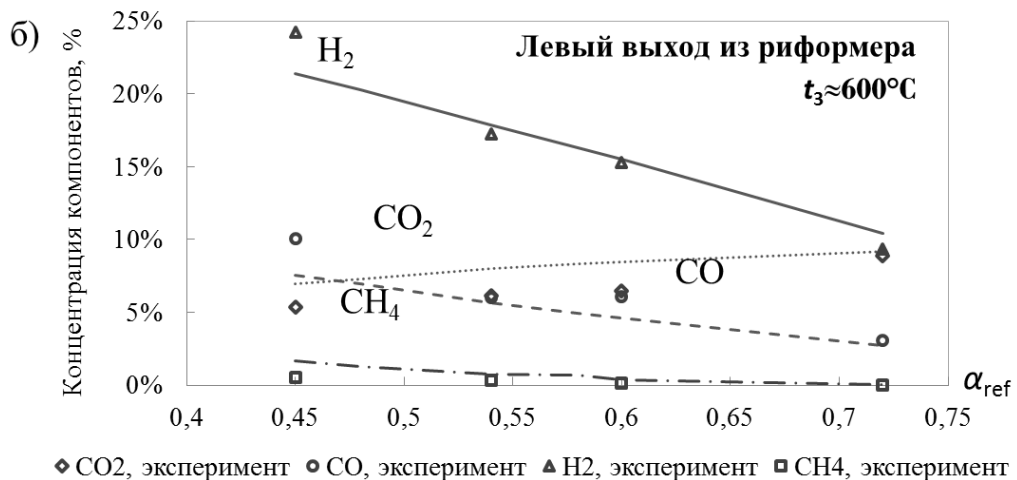
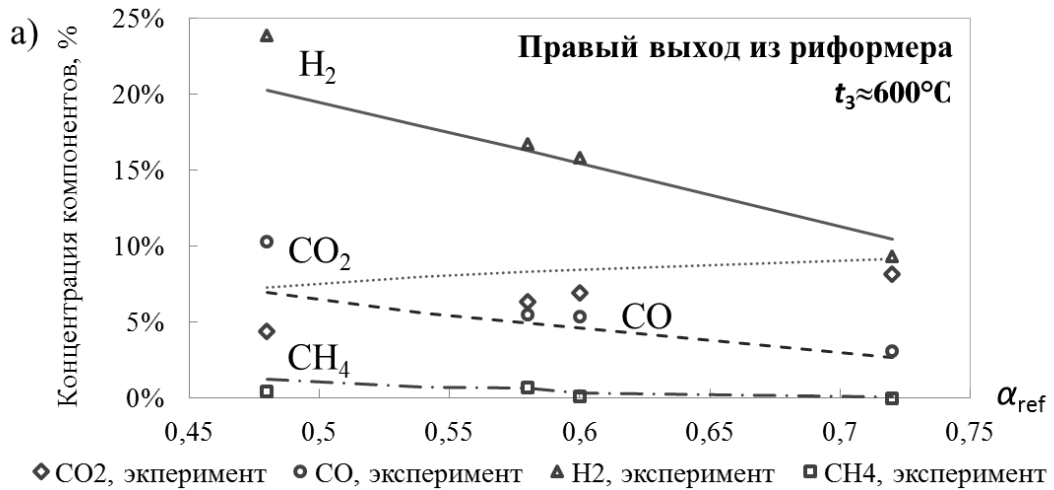


Рисунок 3.6, а, б – Состав синтез-газа в правом и левом выходе из воздушного риформера для экспериментов с температурой на уровне 600°C : сплошные линии – расчет, точки – измеренные значения

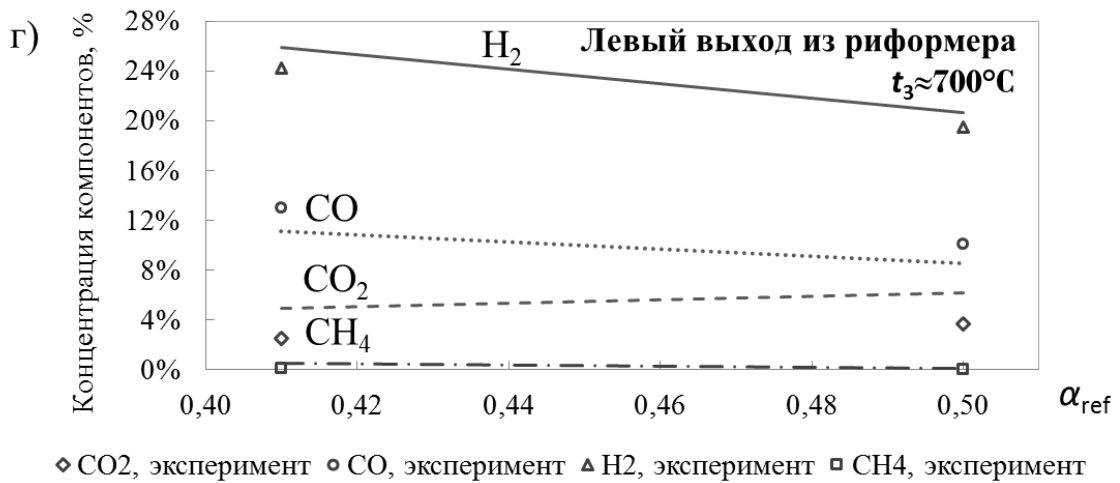
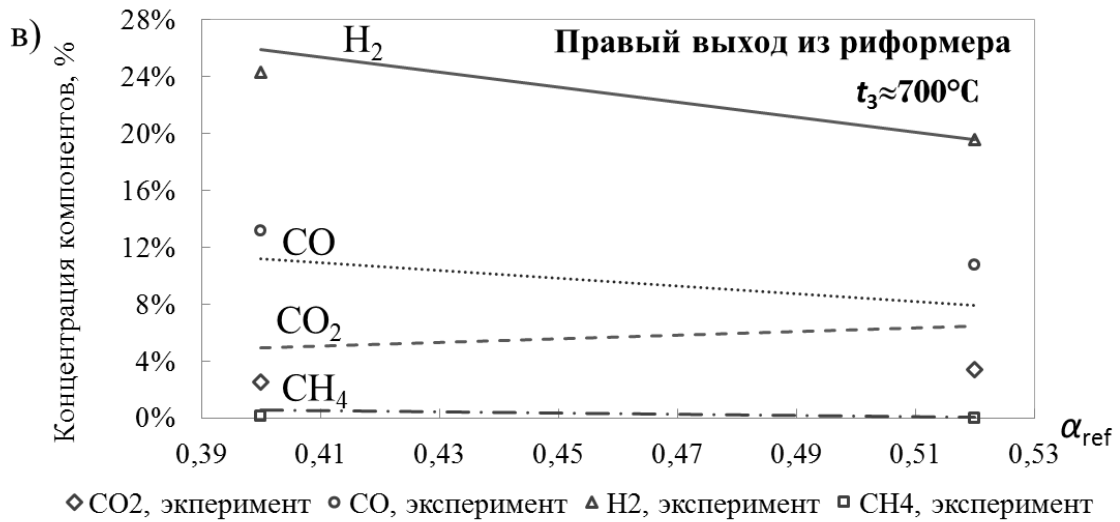


Рисунок 3.6, в, г – Состав синтез-газа в правом и левом выходе из воздушного риформера для экспериментов с температурой на уровне 700°C :
сплошные линии – расчет, точки – измеренные значения

В таблице 3.3 сведены экспериментальные значения, полученные при испытаниях, для режима 1, а в таблице 3.4 – для режима 2.

Таблица 3.3 – Значения температур t_2 , t_3 , t_4 , t_5 , $G_{\text{air_cath}}$ и α_{ref} , полученные при исследованиях режима 1

№ эксперимента	$G_{\text{air_cath}}$, л/мин	α_{ref}	t_2 , °C	t_3 , °C	t_4 , °C	t_5 , °C
1.1	24	0,4536	597,1	603,6	705,2	150,1
1.2	24,1	0,4822	575,3	606,5	702,7	145,0
1.3	25,8	0,5452	542,1	610,8	662,2	178,2

Таблица 3.4 – Значения температур t_2 , t_3 , t_4 , t_5 , $G_{\text{air_bur}}$ и α_{ref} , полученные при исследованиях режима 2

№ эксперимента	$G_{\text{air_bur}}$, л/мин	α_{ref}	t_2 , °C	t_3 , °C	t_4 , °C	t_5 , °C
2.1	12,8	0,40	603,0	676,0	793,4	253,0
2.2	13,7	0,41	559,8	676,6	793,2	223,2
2.3	11,7	0,5	569,8	687,2	741,1	240,3
2.4	11,7	0,51	538,2	688,7	735,7	234,6

3.2.4. Анализ результатов испытаний воздушного риформера совместно с каталитической горелкой и теплообменником

По результатам, приведенным на рисунке 3.6, видно, что состав газа из правого и левого выхода риформера практически одинаков. Это говорит о достаточно равномерном протекании реакций с разных сторон риформера. Кроме того, можно заметить, что при увеличении коэффициента подачи воздуха количество горючих компонентов (H_2 , CO и CH_4) становится меньше, а CO_2 , являющегося продуктом реакции, больше. Это связано с приближением к полному сгоранию метана, так как в риформер начинает поступать большее количество кислорода.

Из рисунка 3.6, а и б видно, что расчетные значения для проб 1–4 и 7, 8 (таблица 3.2) практически совпадают с результатами эксперимента, за исключением CO_2 , которого фактически было меньше, чем в расчете. Для проб 5 и 6 (таблица 3.2), где α_{ref} был 0,45 и 0,48, отличие от расчетных значений существенное, фактически количество H_2 и CO больше, чем расчетное значение, а CH_4 , наоборот, меньше. Это можно объяснить тем, что при отборе проб 5 и 6 (таблица 3.2) температура на входе в риформер была на уровне 700 °C, поэтому большее количество метана вступило в реакцию, увеличив долю водорода и угарного газа.

При сравнении расчетных значений (рисунок 3.6, в и г) при условии достижения термодинамического равновесия видно, что фактически в синтез-газе водорода и углекислого газа меньше, чем в расчете, тогда как фактическое значение CO в среднем на 2 % выше, причем с увеличением α_{ref} фактические значения начинают приближаться к расчетным. Из баланса углерода (таблица 3.5) видно, что при

α_{ref} 0,4 и 0,41 (проба 9, 10; таблица 3.2) отношение $\frac{r_{\text{CO_exp}} + r_{\text{CO}_2_exp}}{r_{\text{N}_2}}$, полученное

в эксперименте для этого коэффициента подачи воздуха, в два раза меньше, чем в расчете. Это говорит о том, что в этом режиме происходило сажеобразование, а при

$\alpha_{\text{ref}} = 0,5$ и $0,52$ ситуация меняется и фактическое значение $\frac{r_{\text{CO}_{-exp}} + r_{\text{CO}_2_{-exp}}}{r_{\text{N}_2}}$ увели-

чивается в два раза по сравнению с расчетными значениями, так как углерод прореагировал с кислородом по реакции $\text{C} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}$ [53].

Таблица 3.5 – Баланс углерода и азота для проб 9–12

Отношение α_{ref}		0,4	0,41	0,5	0,52
Расчет	$\frac{1}{3,76 \cdot \text{O}_2 / \text{CH}_4}$	0,70	0,70	0,14	0,10
Эксперимент	$\frac{r_{\text{CO}_{-exp}} + r_{\text{CO}_2_{-exp}}}{r_{\text{N}_2}}$	0,28	0,27	0,22	0,22

При $\alpha_{\text{ref}} = 0,4$ и $0,41$ (проба 9, 10; таблица 3.2) температура на входе в риформер была на уровне $750\text{ }^\circ\text{C}$; а при $\alpha_{\text{ref}} = 0,5$ и $0,52$ – более $800\text{ }^\circ\text{C}$. При этом в обоих случаях на выходе из него температура t_3 была существенно ниже, на уровне $680\text{--}690\text{ }^\circ\text{C}$. Несмотря на то что работа риформера в этих двух случаях осуществлялась далеко от границы сажеобразования (для температуры $685\text{ }^\circ\text{C}$ $\alpha_c = 0,32$), все равно происходило образованию сажи. Так как в слое катализатора существует градиент температуры, то, скорее всего, у внешней стенки риформера температура могла быть на уровне $570\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$, что и привело к образованию сажи по реакции Будуара: $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ [53].

Приведенные выше результаты исследований показывают, что кратковременное прохождение зоны сажеобразования может быть неопасным для работы всей энергетической установки на ТОГЭ. В результате этого может произойти изменение состава синтез-газа, подаваемого в риформер, в котором концентрация водорода немного увеличится, а содержание СО вырастет приблизительно в два раза, что может сказаться на ЭДС топливной батареи [52].

Чтобы оценить практическую применимость предложенной математической модели, приведенной в п. 3.2.2, результаты расчета были сопоставлены с данными,

полученными в эксперименте при номинальном режиме 1 и режиме 2 с пониженной мощностью.

При моделировании зависимости температур от α_{ref} , основываясь на результатах экспериментов, были приняты значения некоторых параметров, а именно:

- количество подаваемого катодного воздуха в горелку и природного газа в риформер на протяжении экспериментов 1.1–1.3 оставались практически одинаковыми (таблица 3.3), поэтому в расчете режима 1 для этих параметров были приняты усредненные значения $G_{\text{air_cath}} = 24,63$ л/мин, $B_{\text{ng_ref}} = 2,17$ л/мин, а для режима 2 (таблица 3.4) $G_{\text{air_cath}} = 67,75$ л/мин, $B_{\text{ng_ref}} = 3,275$ л/мин;
- коэффициент подачи воздуха в риформер α_{ref} при расчетах режима 1 изменялся в диапазоне от 0,4 до 0,55 с шагом 0,01, режима 2 – в диапазоне от 0,4 до 0,52;
- количество дополнительно воздуха в режиме 2, поданного для охлаждения в горелку, $G_{\text{air_bur}} = 12,475$ л/мин.

На рисунке 3.7 построены полученные зависимости температур t_2 , t_3 , t_5 , t_4 от α_{ref} для режимов 1 и 2.

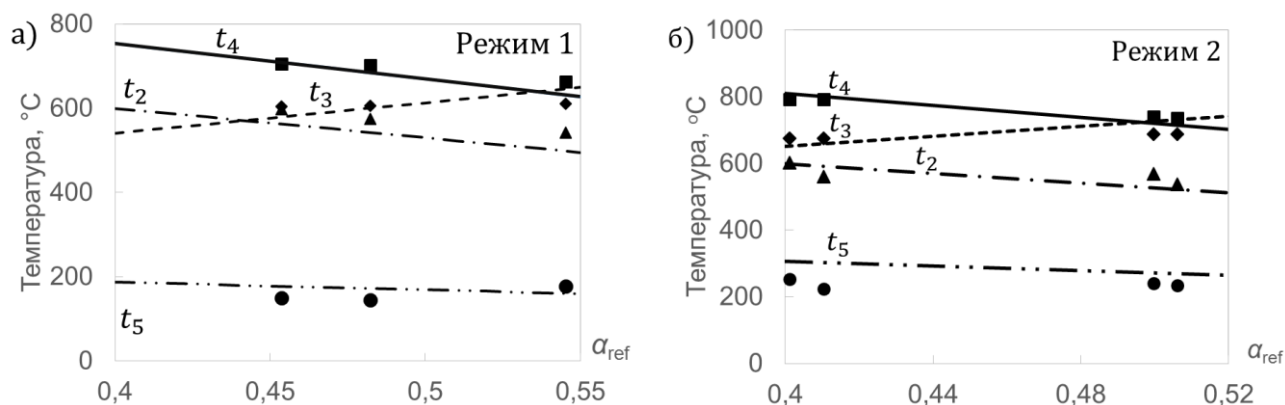


Рисунок 3.7 – Расчетная зависимость температур t_2 , t_3 , t_5 , t_4 от α_{ref} : расчетные значения (линии), экспериментальные значения температур t_2 (\blacktriangle), t_3 (\blacklozenge), t_4 (\blacksquare), t_5 (\bullet) для режима 1 (а) и режима 2 (б)

Из рисунка 3.7, а видно, что для экспериментов 1.1 и 1.2 (таблица 3.3) расчетные и экспериментальные значения достаточно хорошо коррелируют. Для эксперимента 1.3, при $\alpha_{\text{ref}} = 0,54$, отклонение от расчета более существенно и, скорее

всего, обусловлено тем, что в предыдущих экспериментах, 1.1 и 1.2, происходило отложение сажи. Это повлияло на состав синтез-газа, в котором количества СО стало больше по сравнению с термодинамически равновесным значением. С увеличением степени подачи воздуха в риформер α_{ref} температура на выходе из него растет, а остальные температуры Модуля снижаются. Это связано с тем, что при повышении степени подачи воздуха большее количество кислорода вступает в реакцию с метаном и тепловыделение в риформере увеличивается, а доля горючих компонентов в синтез-газе снижается, следовательно, в горелку попадает газ с меньшей теплотой сгорания.

Во втором режиме (рисунок 3.7, б) отклонение от расчета меньше и обусловлено небольшим отличием в расходах дополнительно поданного в горелку воздуха для охлаждения от усредненных значений, принятых в модели.

3.2.5. Оценка характеристик энергетической установки на базе Модуля и батарей ТОТЭ

Чтобы оценить характеристики будущей энергетической установки с воздушным риформером на основе Модуля и батарей ТОТЭ планарной конструкции с несущим анодом, были выполнены расчеты на основании результатов проведенного эксперимента с Модулем и данных, предоставленных производителем батарей ТОТЭ (SOFCMAN, China). Батареи собраны из элементов размером $0,15 \times 0,15$ м, с несущим анодом из Ni-YSZ. Рабочий диапазон работы батарей – $700\text{--}800$ °С, рабочий диапазон силы тока – $0\text{--}27,5$ А, минимальное напряжение при ОСВ (open circuit voltage, напряжение открытой цепи) единичного элемента – $0,7$ В, минимальное напряжение батареи ТОТЭ – 28 В, т. е. при фактическом значении напряжения топливной батареи ниже этого значения выполнять подключение нагрузки нельзя. В качестве топлива при испытаниях топливной батареи использовался синтез-газ, полученный из баллонного метана при следующих условиях: парциальное окисление воздухом по реакции (3.1), температура ~ 700 °С; катализатор на основе никеля; $\alpha_{\text{ref}} = 0,45$. Расход природного газа поддерживался на уровне 4 л/мин. Полученная в таких условиях вольтамперная характеристика (ВАХ) одной батареи ТОТЭ представлена на рисунке 3.8. Степень использования

топлива при 20 А у единичной батареи составляла 58 %, а КПД – на уровне 20 %. С ростом силы тока напряжение единичного элемента снижалось с 0,89 до 0,56 В. Используя ВАХ (рисунок 3.8), методом линеаризации (формула (1.5)) [57] было получено среднее сопротивление (AR, average resistance) батареи при различных значениях силы тока (рисунок 3.9). Из рисунка видно, что при силе тока до 2,5 А среднее сопротивление батареи достаточно велико, что связано с активационными потерями [5], а в диапазоне от 5 до 18 А сопротивление практически находится на уровне 0,5 Ом и наибольший вклад, скорее всего, вносит омическое сопротивление. Это характерно для элементов планарной конструкции с несущим анодом [5; 10; 57].

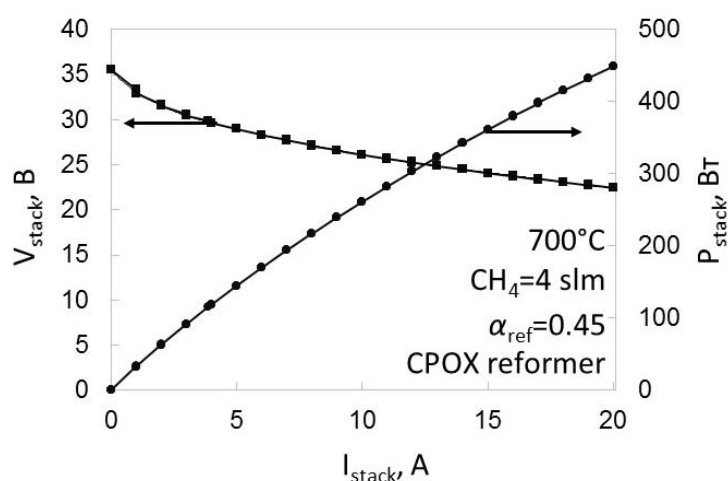


Рисунок 3.8 – Вольтамперная характеристика батареи ТОТЭ при работе с воздушным риформером

Оценка характеристик энергетической установки выполнялась для следующих условий:

- количество топливных батарей в горячем боксе: 2 шт.;
- соединение батарей по электричеству: последовательно;
- сила тока единичной батареи – 10 А;
- расход природного газа в риформере: 4 л/мин;
- коэффициент подачи воздуха в риформере: $\alpha_{ref} = 0,45$;
- степень использования топлива в ТОТЭ: 63 %;
- полезная мощность: 520 Вт;

– средняя температура анодного потока: 750 °С.

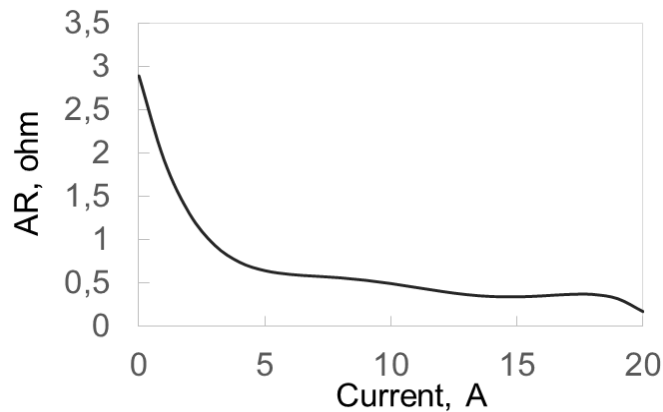
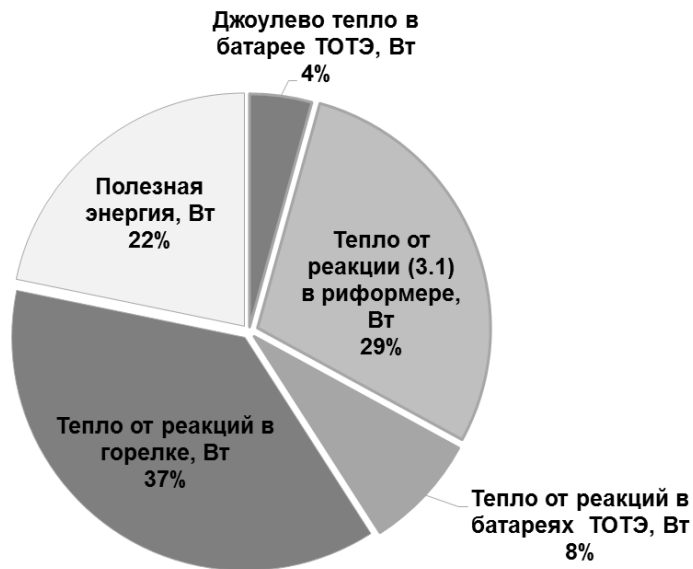


Рисунок 3.9 – Зависимость усредненного сопротивления батареи ТОТЭ от силы тока

По результатам расчета при таких условиях работы энергетическая установка может работать с КПД порядка 22 %. На рисунке 3.10 показано, на что будет расходоваться химическая энергия топлива в установке. Из него следует, что больше всего химической энергии топлива необратимо преобразуется в тепловую в экзотермических реакциях в риформере и горелке (в сумме около 66 % от всей химической энергии), а меньше всего образуется теплоты от теплового эффекта токообразующей реакции в батареях ТОТЭ (8 %) и электрических потерь (4 %).



Химическая энергия топлива: 2389 Вт

Рисунок 3.11 – Расход химической энергии топлива в энергетической установке на базе Модуля и двух батарей ТОТЭ

3.2.6. Выводы по испытаниям воздушного риформера совместно с каталитической горелкой и теплообменником

Разработанная модель достаточно хорошо описывает зависимость температур от степени подачи воздуха в риформер для приведенных режимов, что позволяет рекомендовать модель для использования в инженерной практике при разработке программ автоматического управления, проведения анализа работы установки при разработке конструкции установки на ТОТЭ различной мощности.

3.3. Выводы по главе 3

1. Проведенные испытания Модуля показали его достаточную работоспособность в выбранных режимах работы, несмотря на краткосрочное сажеобразование. Состав газа на выходе из риформера практически соответствовал термодинамически равновесному.
2. Создана и верифицирована модель модуля «риформер/горелка/теплообменник», удовлетворительно описывающая процессы теплообмена в модуле при заданных коэффициентах подачи воздуха в риформер, что позволяет применять ее для расчета вновь проектируемых установок с ТОТЭ и разрабатывать для них системы автоматического регулирования.
3. Получена зависимость основных температур в Модуле от коэффициента подачи воздуха в риформер.
4. Выполнена оценка характеристик энергетической установки на базе Модуля и двух батарей твердооксидных топливных элементов, для силы тока 10 А и расхода природного газа в риформер 4 л/мин.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ НА БАЗЕ ТОТЭ МОЩНОСТЬЮ 5 кВт

4.1. Методика проведения испытаний энергетической установки на базе ТОТЭ мощностью 5кВт

Цель проведения испытаний:

оценка эффективности работы энергетической установки на ТОТЭ с паровым риформером в основных режимах работы.

Задачи для достижения цели:

– достижение четырех режимов работы: трех стационарных режимов и одного пикового. Выбор режимов обусловлен нагрузкой потенциального потребителя: 40 % использования мощности ТОТЭ (2 кВт), 60 % (3 кВт), 90 % (4,5 кВт) и пиковый режим – 110 % (5,4 кВт) номинальной мощности;

– определение степени использования топлива в ТОТЭ;

– верификация математической модели для расчета основных температур и параметров установки.

В качестве объекта исследования была использована энергетическая установка на базе ТОТЭ мощностью 5 кВт, которая состоит из следующих блоков (схема на рисунке 4.1):

1. Система автоматического управления и контроля (на схеме не приведена);
2. Инвертор DC/AC;
3. Блок подготовки газов (очистка от серы, пыли, поддержание давления и расходов потоков) (на схеме не приведен);
4. Блок подготовки пара (бак для деионизированной воды с дозатором) (на схеме не приведен);
5. Теплообменник подогрева парогазовой смеси для риформера;
6. Теплообменник подогрева воздуха, предназначенного для катодного канала топливных батарей;
7. Кольцевой воздушный риформер природного газа, объединенный с каталитической горелкой, как использовали в своих исследованиях T. G. Chang и др. [78]. Риформер находился в кольцевом канале, а горелка во внутренней

трубе, при этом газы двигались противотоком: в горелке – сверху вниз, а в риформере – снизу вверх;

8. Топливные батареи твердооксидных топливных элементов планарной конструкции с несущим анодом;
9. Блок отведения уходящих газов.

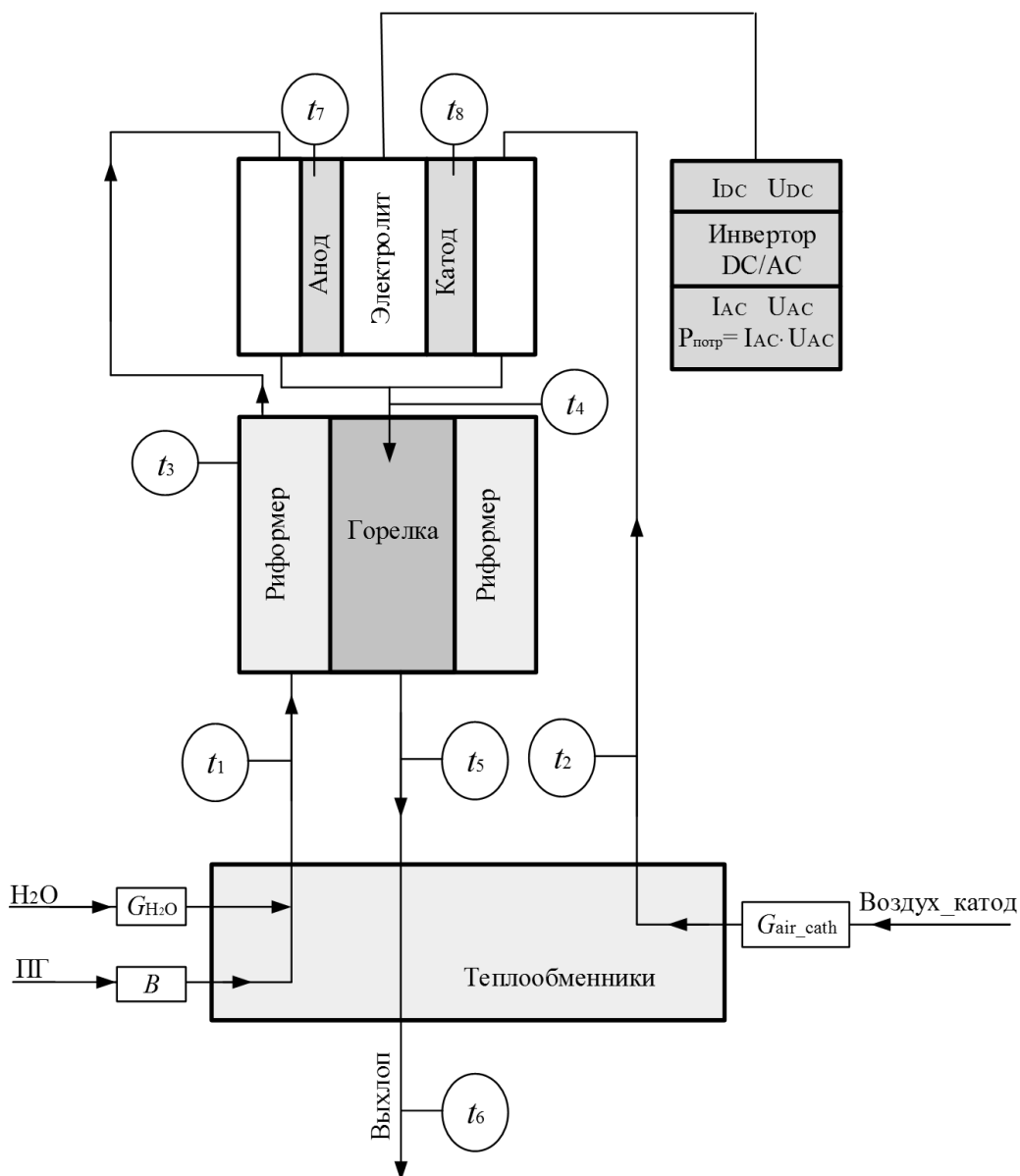


Рисунок 4.1 – Схема энергетической установки 5 кВт на твердооксидных топливных элементах

При проведении экспериментов в качестве топлива использовался баллонный природный газ, который предварительно был очищен от соединений серы при помощи первичного фильтра с цеолитом NaA и вторичного фильтра с оксидом

цинка. Природный газ подавали с давлением от 0,1 до 0,2 МПа, которое регулировалось на панели переключения баллонов при помощи редуктора. Затем из очищенного от сернистых соединений природного газа удаляли частички пыли, и после он подавался в теплообменник, где добавлялся пар. Далее парогазовая смесь подавалась в риформер с катализатором на никелевой основе, где при температуре от 700 до 900 °С происходила конверсия метана водяным паром. После риформера синтез-газ поступал в анодный канал батарей твердооксидных топливных элементов, где водород и оксид углерода окислялись до H_2O и CO_2 соответственно. В катодный канал в то же время подавали подогретый в теплообменнике и очищенный от пыли воздух. Подача воздуха к катоду была необходима не только для обеспечения окисления синтез-газа на аноде, но и для отвода выделенной теплоты от батарей ТОТЭ. Продукты реакции из анодного канала и обедненный кислородом воздух из катодного канала затем подавались в каталитическую горелку, где оставшиеся горючие компоненты дожигались, а теплота от сгорания через стенку передавалась паровому риформеру. Затем продукты сгорания после горелки направлялись в теплообменник, где их теплота передавалась входящему катодному воздуху и парогазовой смеси. После теплообменника уходящие газы удалялись из лаборатории при помощи рукава вентиляции.

Дозирование количества воды для парообразования осуществлялось при помощи высокоточного инфузионного насоса AST 510, диапазон расхода которого составляет от 0,001 до 80 мл/мин, электропотребление при максимальном расходе составляет всего 60 Вт, а погрешность – 0,25 %. В резервуар для воды объемом 5 л подавалась деионизированная вода с электропроводностью 3,5 мСм/см, полученная в медицинском аквадистилляторе ДЭ-210. Чтобы избежать сажеобразования в риформере, объемное соотношение $H_2O:CH_4$ во время всего времени проведения испытаний поддерживалось на уровне трех.

Для подачи воздуха использована воздуходувка RESUN MPQ с максимальным расходом 350 л/мин и создаваемым избыточным давлением до 0,1 МПа. В воздуходувке отсутствует масляная система, чтобы избежать протечек и попадания масла в катодный канал.

В энергоустановке использованы топливные элементы планарной конструкции (рисунок 4.2), с несущим Ni-YSZ анодом, толщиной 12–16 μm , собранные в батареи (рисунок 4.3). Нагрев таких батарей требуется осуществлять очень медленно, чтобы избежать трещин электролита и катодного материала. В соответствии с требованиями завода-изготовителя нагрев батарей ТОТЭ должен выполняться не быстрее 1–4 $^{\circ}\text{C}$ в минуту, поэтому при проведении испытаний скорость нагрева установки была ограничена. При этом градиент по высоте батареи, то есть разница между верхней и нижней конечными пластинами, должен быть не более 50 $^{\circ}\text{C}$. Степень деградации элементов менее 2 % за 1000 часов работы.

Измерение температур осуществляли термопарами ТХА, 1 класса точности, относительная погрешность которых при измерении температур до 375 $^{\circ}\text{C}$ составляет $\pm 1,5$ %, а при температуре от 375 до 1000 $^{\circ}\text{C}$ – $\pm 0,004$ %. Для измерения расходов воздуха и природного газа использовали промышленные расходомеры компании CMG с точностью измерений $\pm 0,6$ %. Калибровка расходомеров перед проведением испытаний была выполнена объемным способом.

Диспетчерское управление и сбор данных с термопар и расходомеров организованы при помощи промышленной системы SCADA Simplight, архивация данных выполнялась с периодом 5 секунд. Непрерывная запись параметров осуществлялась на flash-память в системе управления. Управление расходами реализовано при помощи мнемосхемы на сенсорном экране.

Чтобы снизить тепловые потери, корпус установки был теплоизолирован с использованием листов минеральной ваты, снаружи которой был расположен металлический кожух.

После изготовления установки катализатор в риформере и на анодах ТОТЭ находился в оксидной форме. Для перевода никеля из NiO в активную металлическую форму он был подвержен восстановлению потоком азота с водородом (95 % N_2 / 5 % H_2) при первичном пуске в течение 15 минут [62].

Разогрев установки до рабочей температуры производили следующим образом. Первоначально в катодный канал был подан воздух, а в горелку, минуя риформер, – природный газ с расходом 0,7 л/мин и воздух – 12 л/мин (избыток воздуха составлял $\alpha \approx 1,8$), после зажигания газозвушной смеси, через 15–20 минут, происходил переход к устойчивому каталитическому горению, и расходы постепенно увеличивали, с условием обеспечения нагрева топливных батарей с требуемой скоростью. Так как при повторном пуске в риформере может находиться кислород, что опасно повторным окислением никеля при температурах выше 200 °С [35], то при достижении в риформере температуры 100 °С в него подавалась смесь защитных газов (95 % N_2 / 5 % H_2) с расходом 2,5 л/мин до достижения температуры $t_2 = 300$ °С.

Когда температура уходящего газа t_6 достигла 120 °С, а температура катодного воздуха на выходе из теплообменника t_2 достигла уровня 300 °С, кран, подающий смесь защитно-восстанавливающих газов, был перекрыт и в риформер была подана парогазовая смесь (расход природного газа $V = 5$ л/мин, расход воды на инфузионном насосе $G_{H_2O} = 12$ мл/мин). Через 10 минут подача природного газа, подаваемого напрямую в горелку, была остановлена, и установка перешла в режим саморазогрева. При достижении в топливных батареях температуры на уровне 700 °С была подключена нагрузка. Электрический ток, производимый батареями ТОТЭ, – постоянный, а потребителю требуется переменный, потому для его преобразования был использован инвертор с КПД до 95 %. В качестве потребителя переменного тока была применена сборка из трубчатых электронагревателей и регулируемого однофазного автотрансформатора «Энергия» (ЛАТР) TDGC 2–30 кВА, при помощи которого выполнялся сброс и поднятие нагрузки. Эта сборка была рассчитана на мощность до 7 кВт.

Для определения состава уходящего газа был использован газоанализатор промышленных газовых выбросов ОПТОГАЗ-500. Данным прибором измерялось количество следующих компонентов: CO_2 , CO , CH_x , NO , ppm. Зонд устанавливался в дренаж под выхлопной трубой установки и после выполнения замера извлекался.

Осушка пробы выполнялась при помощи ее пропускания через слой силикагеля толщиной 40 мм, помещенного в небольшой пластиковый сосуд перед входом пробы газа в газоанализатор. Проба выхлопных газов бралась в начале, середине и конце каждого режима – всего в течение 12 минут.

Чтобы обеспечить безопасность работы, установка была снабжена объемными датчиками определения утечек CO, H₂ и CH₄.

Замер температур производился в следующих точках (рисунок 4.1): на выходе парогазовой смеси из теплообменника (t_1), на выходе воздуха из теплообменника (t_2), на выходе из риформера (t_3), на выходе из топливных батарей (t_4), на выходе из горелки (t_5) и после теплообменника (t_6). Кроме температур измерялись расходы воды (G_{H_2O}), природного газа (B) и катодного воздуха (G_{air}).

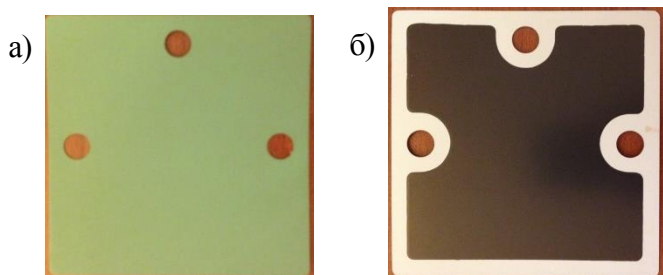


Рисунок 4.2 – Твердооксидный топливный элемент планарной конструкции с несущим анодом: а) анод, б) катод



Рисунок 4.3 – Батарея твердооксидных топливных элементов планарной конструкции с несущим анодом

4.2. Описание полученных экспериментальных данных

При проведении испытаний каждый достигнутый режим считался установившимся, если на протяжении 30 мин не происходило изменений температур более чем на 2–4 %. Описание режимов приведено в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Описание режимов при проведении испытаний установки

Наименование режима	Загрузка, %	Средняя мощность при переменном токе, кВА	Параметры тока для потребителя, В/А
Режим 1	40	2	222/8,8
Режим 2	60	3	223/13,4
Режим 3	90	4,4	223/19,9
Режим 4	110	5,3	223/24,1

Достигнутые параметры при испытаниях для каждого режима приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Достигнутые параметры при испытаниях

Режим	G_{H_2O} , мл/мин	B , л/мин	G_{air} , л/мин	$t_1, ^\circ C$	$t_2, ^\circ C$	$t_3, ^\circ C$	$t_4, ^\circ C$	$t_5, ^\circ C$	$t_6, ^\circ C$	Мощность при постоянном токе		
										U_{DC} , В	I_{DC} , А	N_{DC} , Вт
1	12	5	123	703	669	824	690	918	228	117	19	2 223
2	24	10	128	620	581	759	713	748	219	133	26	3 458
3	36	14,9	150	563	552	703	748	981	180	129	40	5 160
4	48	20	185	561	543	871	783	1053	154	123	50,4	6 219

Средний состав продуктов сгорания на сухой газ в первом режиме был следующим: $CO_2 = 3,8 \%$; $CO = 191$ ppm; $NO_x = 2,7$ ppm.

4.3. Сравнение экспериментальных и расчетных данных

Для расчета основных параметров были рассмотрены материальные и тепловые балансы основных модулей системы. Сумма массовых расходов воды и природного газа представляет собой расход синтез-газа, кг/с:

$$B_{ng_ref} + G_{H_2O} = G_{sg} \quad (4.1)$$

Расход уходящих газов представляет собой сумму массового расхода синтез-газа, полученного в риформере, и воздуха, поданного в катодный тракт топливных батарей:

$$G_{sg} + G_{air_cath} = G_e \quad (4.2)$$

Тепловой баланс энергетической установки имеет следующий вид:

$$Q_{phys} + Q_H^p \cdot B_{ng_ref} = N_{DC} + Q_2 + Q_5 + Q_{H_2O} \quad (4.3)$$

Физическая теплота, внесенная в топливную батарею, складывается из физических теплот воздуха, природного газа и воды ($Q_{phys} = Q_{phys}^{H_2O} + Q_{phys}^{air_cath} + Q_{phys}^{ng}$). Поскольку в экспериментах температура воздуха и природного газа составляли около -10 °C, а воды $+20$ °C, то физическая теплота составляла менее 0,5 % от теплоты сгорания природного газа и при анализе ею пренебрегается.

Для определения коэффициента полезного действия электрохимического генератора (ЭХГ) чаще всего используют расчет термодинамического коэффициента преобразования в электрохимическом генераторе [67; 68]:

$$\eta_{\text{т}} = \frac{-nFE_{\text{э}}}{\Delta H} . \quad (4.4)$$

Молекулы водорода много меньше, чем CO и CH₄, они легче диффундируют через слой пористого анода, следовательно, активнее вступают в реакцию с ионами кислорода. Поэтому реакция $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ является основной токопроводящей реакцией, по оценкам доля в ЭДС от реакции $\text{CO} + \text{O}^2 = \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ составляет менее 1 %, часто в расчетах ей пренебрегают [8]. В реакции окисления водорода выделяются два электрона, следовательно, $n_{\text{э}} = 2$. Поэтому расчет электродвижущей силы для реакции образования водяного пара можно выполнить по формуле (1.4), записав ее в следующем виде:

$$E_{\text{э}} = E^0 + \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) . \quad (4.5)$$

Для расчета ЭДС в уравнение (4.5) подставлялась температура T_4 в Кельвинах и рассчитанные парциальные давления компонентов смеси в анодном канале.

Термодинамический расчет КПД – это наиболее простой подход, но он не учитывает поляризационные потери в элементах, потери с уходящими газами и через тепловую изоляцию, возникающие при работе энергоустановки на ТОТЭ, это приводит к повышению характеристик (рисунок 4.4).

Электрический КПД ЭХГ на ТОТЭ, с приемлемой на практике точностью, можно рассчитать по достигнутой электрической мощности и измеренном расходе природного газа, используя следующее выражение [5]:

$$\eta = \frac{N_{\text{DC}}}{B_{\text{ng_ref}} \cdot Q_{\text{p}}^{\text{H}}} . \quad (4.6)$$

Причем если говорить о КПД собственно электрохимического генератора, включающего в себя несколько топливных батарей и риформер, то в формулу (4.6) нужно подставлять мощность, рассчитанную по напряжению и силе постоянного тока, которые получены до инвертора (таблица 4.2).

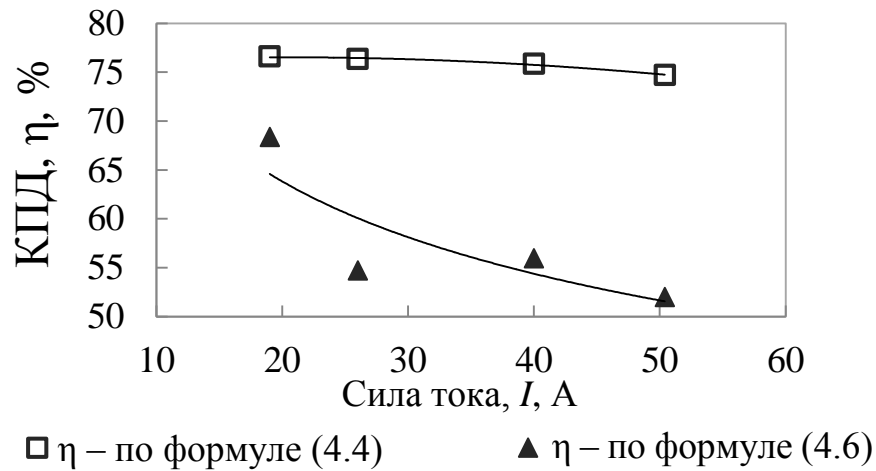


Рисунок 4.4 – Изменение КПД с увеличением мощности топливного элемента

На рисунке 4.4 изображена зависимость КПД от силы тока электрохимического генератора. С увеличением силы тока КПД топливного элемента заметно падает, что может быть связано с ростом потерь [22].

В паровом риформере, являющемся частью ЭХГ, протекали реакции конверсии природного газа с последующим окислением продуктов риформинга как в самом топливном элементе, так и в каталитической горелке дожигания. В конечном счете эффективную реакцию можно рассматривать как реакцию окисления природного газа воздухом, так как поступающая в ТОТЭ вода транзитом переходит в продукты сгорания.

Теоретически необходимое количество воздуха, состав продуктов сгорания и коэффициент избытка воздуха рассчитаны по традиционным выражениям [63]. С увеличением мощности электрохимического генератора, а следовательно, и при увеличении расхода природного газа (при практически постоянном расходе воздуха), коэффициент избытка воздуха приближается к единице (рисунок 4.5).

Так как в твердооксидных топливных элементах воздух используется не только для окисления топлива, а еще и для охлаждения батареи ТОТЭ, то нормальное значение коэффициента избытка воздуха на выходе из горелки может достигать 15 в зависимости от режима эксплуатации и длительности работы, конструкции топливных батарей и единичных элементов.

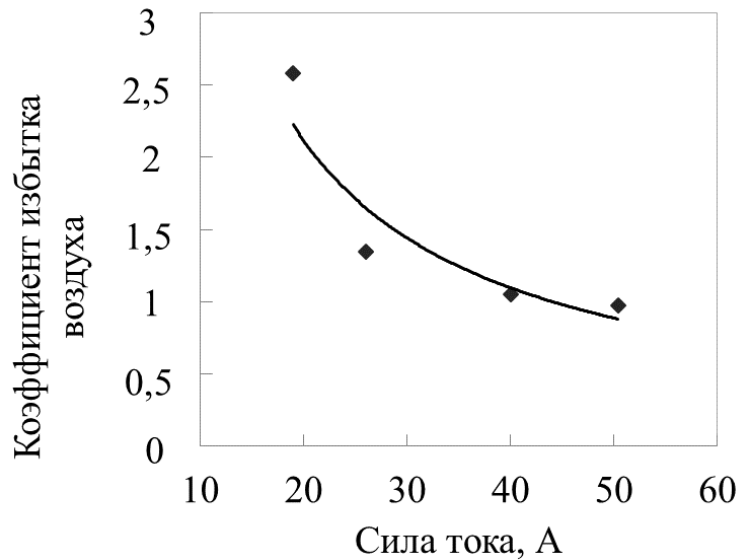
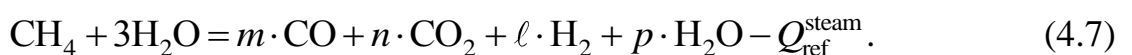


Рисунок 4.5 – Изменение коэффициента избытка воздуха с увеличением силы тока топливного элемента

С уменьшением избытка воздуха растет концентрация CO_2 , поскольку уменьшается разбавление продуктов сгорания воздухом, снижается концентрация кислорода. С увеличением расхода топлива и пропорциональным увеличением расхода воды при практически постоянном расходе воздуха естественно возрастает концентрация паров воды в продуктах сгорания и, соответственно, уменьшается концентрация азота. Расчетное значение концентрации CO_2 в режиме 1 составило 4,2 %, а измеренное – 3,8 %, абсолютная погрешность прибора ОПТОГАЗ при измерении CO_2 составляет 0,6 %, измеренное значение практически совпадает с учетом погрешности средства измерения.

В расчете равновесного состава продуктов конверсии за определяющую температуру принимали температуру на выходе из риформера t_3 (таблица 4.3). С увеличением температуры t_3 от 700 до 870 °С несколько уменьшается концентрация водорода (рисунок 4.6), но возрастает концентрация оксида углерода, равновесная концентрация метана падает с 0,5 до 0,01 %, теплота сгорания продуктов конверсии уменьшается от 7,52 до 7,41 МДж/м³.

Расчет равновесного состава продуктов конверсии позволил получить выражение для итоговой реакции риформинга природного газа в следующем виде:



В зависимости от температуры t_3 на выходе из риформера стехиометрические коэффициенты изменялись в диапазоне: $m = 0,58-0,7$; $n = 0,3-0,42$; $l = 3,3-3,41$; $p = 1,58-1,7$. Теплота, затраченная на протекание эндотермической реакции парового риформинга $Q_{\text{ref}}^{\text{steam}}$, рассчитанная как разность стандартных энтальпий продуктов реакции и исходных веществ [60; 69], в зависимости от режима работы энергетической установки изменялась в пределах от 11,8 до 12,5 МДж/кг природного газа.

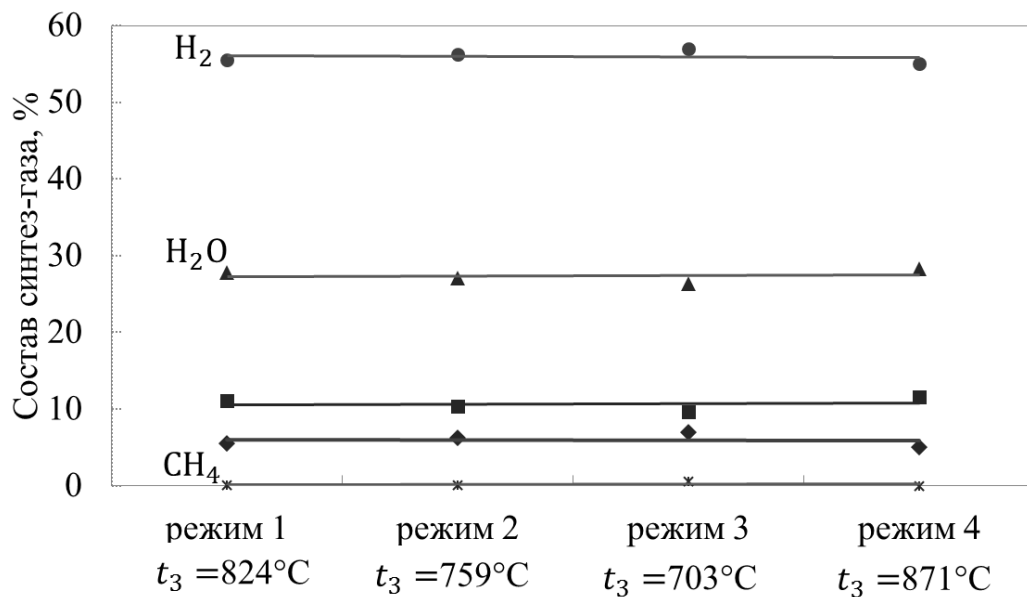


Рисунок 4.6 – Равновесный состав синтез-газа на выходе из риформера в режимах 1–4

Расчет равновесного состава для температур и условий, полученных при испытаниях энергетической установки на ТОТЭ с паровым риформером, проводили по описанным ранее методикам (формулам (1.30)–(1.31) из источника [26], формулам (1.24)–(1.29) из источника [81] и формулам (2.1)–(2.6)) и при помощи программы Gaseq [51]. Результаты расчетов сведены в таблицу 4.3.

Так как в методике А. П. Баскакова по формулам (1.24)–(1.29) и адаптированной к инженерной практике методике (формулы (2.1)–(2.6)) принимается, что концентрация метана в первом приближении равна 0, то расчет количества непрореагировавшего метана выполнялся из уравнения константы равновесия реакции (1.6) по предварительно рассчитанным значениям концентраций остальных компонентов:

$$M_{\text{CH}_4} = \frac{M_{\text{H}_2}^3 \cdot M_{\text{CO}}}{K_4 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_g^2}.$$

Таблица 4.3 – Результаты расчета равновесного состава для диапазона температур при испытаниях энергетической установки с паровым риформером

Компоненты синтез-газа	Режим 1			Режим 2				Режим 3				Режим 4		
	824 °С			759 °С				703 °С				871 °С		
	(2.1)– (2.6)	(1.30)– (1.31)	Gaseq	(1.13)– (1.19)	(2.1)– (2.6)	(1.30)– (1.31)	Gaseq	(1.13)– (1.19)	(2.1)– (2.6)	(1.30)– (1.31)	Gaseq	(2.1)– (2.6)	(1.30)– (1.31)	Gaseq
CO ₂ , %	5,5	5,5	5,56	6,3	5,3	6,3	6,3	7,0	5,3	7,1	7,1	5,1	5,1	5,1
CO, %	11,1	11,1	11,09	10,4	11,3	10,3	10,3	9,6	11,3	9,2	9,3	11,6	11,7	11,6
H ₂ O, %	27,8	27,8	27,81	27,1	27,3	27,2	27,2	26,3	27,3	27,0	27,0	28,3	28,3	28,2
H ₂ , %	55,5	55,5	55,52	56,3	56,0	56,1	56,1	57,0	56,0	56,2	56,2	55,1	55,0	55,1
CH ₄ , %	0,02	0,02	0,02	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,1	0,5	0,5	0,01	0,01	0,01

Из выполненных расчетов видно, что разработанная методика (2.1)–(2.6) для режимов 1 и 4 дает точно такой же результат, как методика (1.30)–(1.31) и программа Gaseq. Для режима 2, 3, так как в этом случае температура ниже 800 °С, результат по разработанному методу (2.1)–(2.6) немного отличается от точных расчетов, а именно значение CO₂ при использовании предложенного метода получается на 16 % меньше, а CO на 9 % больше.

Важной характеристикой электрохимического генератора ТОТЭ является доля топлива Φ_{fuel} , которая окисляется в них. Один из способов ее нахождения – это анализ уравнения тепловых балансов для всех модулей системы: риформер, батарея ТОТЭ, каталитическая горелка.

Тепловой баланс риформера: теплота, подведенная теплопроводностью от горелки Q_λ , физические теплоты перегретого пара и подогретого природного газа расходуются на поддержание эндотермической реакции парового риформинга природного газа, на подогрев полученного синтез-газа и частично на потери теплоты через изоляцию q_5^{ref} :

$$Q_\lambda + G_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot t_1 + B \cdot c_{\text{ng}} \cdot t_1 = G_{\text{sg}} \cdot c_{\text{sg}} \cdot t_3 + B \cdot Q_{\text{ref}}^{\text{steam}} + q_5^{\text{ref}}. \quad (4.8)$$

Тепловой баланс батареи ТОТЭ: физические теплоты синтез-газа, подогретого катодного воздуха и теплота окисления большей части синтез-газа Φ_{fuel} затрачиваются на получение постоянного тока, частично на перегрев продуктов сгорания и тепловые потери q_5^{sofc} :

$$G_{\text{sg}}c_{\text{sg}}t_3 + G_{\text{air_cath}}c_{\text{air_cath}}t_2 + \Phi_{\text{fuel}}G_{\text{sg}}Q_{\text{sg}} = N + G_{\text{exh}}c_{\text{exh}}t_4 + q_5^{\text{sofc}}. \quad (4.9)$$

Тепловой баланс каталитической горелки: теплота, выделившаяся при окислении уходящих из анода газов, затрачивается на подогрев продуктов сгорания до температуры t_5 и отводится теплопроводностью к риформеру Q_λ :

$$(1 - \Phi_{\text{fuel}})G_{\text{sg}}Q_{\text{sg}} = G_{\text{exh}}c_{\text{exh}}(t_5 - t_4) + Q_\lambda. \quad (4.10)$$

Сопоставление расчетов по формулам (4.8)–(4.10) с данными экспериментов позволило определить долю окисленного синтез-газа непосредственно в топливных батареях, которая, как видно из расчетов, сильно зависит от нагрузки топливного элемента (рисунок 4.7). Непрореагировавшая в анодном канале часть синтез-газа затем окисляется в каталитической горелке, а полученная теплота затрачивается на протекание реакции в риформере и тепловые потери.

Степень использования топлива для электрохимического устройства также можно определить, используя соотношение (4.11), которое фактически определяет расход природного газа, который был затрачен на получение соответствующей силы тока, исходя из закона Фарадея [25]:

$$\Phi_{\text{fuel}} = (I \cdot n_{\text{cells}}) / (n_{\text{stack}} \cdot n_3 \cdot F \cdot \dot{n}_{\text{ng}}), \quad (4.11)$$

где I – сила постоянного тока, А; n_{cells} – количество элементов ТОТЭ, шт.; n_{stack} – количество батарей ТОТЭ, шт.; n_3 – количество электронов при протекании реакции окисления метана; F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль; \dot{n}_{ng} – расход природного газа, моль/с.

Из закона Фарадея можно определить степень использования водорода и кислорода из синтез-газа и катодного воздуха соответственно, которые были затрачены для получения электрического тока. Для расчета использования водорода и кислорода можно воспользоваться выражениями (4.12) и (4.13), которые получены

из (4.11), с учетом поправки на расходы кислорода и водорода, с учетом количества освобожденных электронов [32].

$$\varphi_{\text{H}_2} = (I \cdot n_{\text{cells}}) / (n_{\text{stack}} \cdot z_{\text{H}_2} \cdot F \cdot \dot{n}_{\text{sg}} \cdot r_{\text{H}_2}). \quad (4.12)$$

$$\varphi_{\text{O}_2} = \frac{I \cdot n_{\text{cells}}}{n_{\text{stack}} \cdot z_{\text{O}_2} \cdot F \cdot \dot{n}_{\text{air}} \cdot 0,21}. \quad (4.13)$$

На рисунке 4.7 изображена зависимость степени использования топлива от нагрузки энергетической установки.

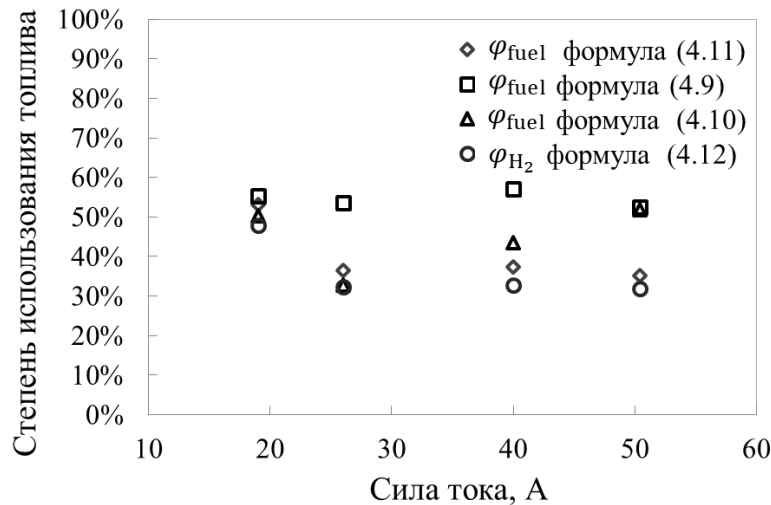


Рисунок 4.7 – Зависимость степени использования топлива и водорода от нагрузки энергетической установки

Из графика видно, что для режимов 1–3, при нагрузке от 40 до 90 %, формулы (4.10) и (4.11) дают приблизительно одинаковый результат. Существенное отличие появляется в режиме 4, где расчет по формуле (4.9) из баланса каталитической горелки дает такой же результат, что и формула (4.10) баланса батарей ТОТЭ, а формула (4.12) дает результат существенно ниже.

Так как основной токообразующей реакцией в ТОТЭ является реакция окисления водорода, то именно эта реакция и вносит основной вклад в степень использования топлива энергетической установки.

Разница между φ_{H_2} (формула 4.12) и φ_{fuel} , рассчитанной по формуле (4.11), обусловлена тем, что в формуле (4.12) не учитывается влияние СО, так как считается, что в работающих топливных элементах СО напрямую не участвует в полу-

чении тока, а вносит свой вклад за счет окисления парами воды с получением дополнительного водорода [8]. Таким образом, если в формулу (4.12) добавить мольный расход CO , то результат будет ошибочным, а учесть, какое количество CO вступило в реакцию водяного газа, на практике достаточно сложно.

На рисунке 4.8 представлена зависимость степени использования кислорода из катодного воздуха на получение силы тока в топливных батареях; из рисунка видно, что чем больше сила тока, тем больше кислорода вступило в реакцию с водородом на границе «анод – электролит» и, следовательно, продиффундировало от катода через электролит, значения силы тока в диапазоне от 19 до 50 А обедняют воздух кислородом от 60 до 30 %: при самой большой измеренной силе тока 50,4 А на выходе из катода содержание кислорода в воздухе достигало 13 %, тогда как при 19 А это значение было равно 17 %.

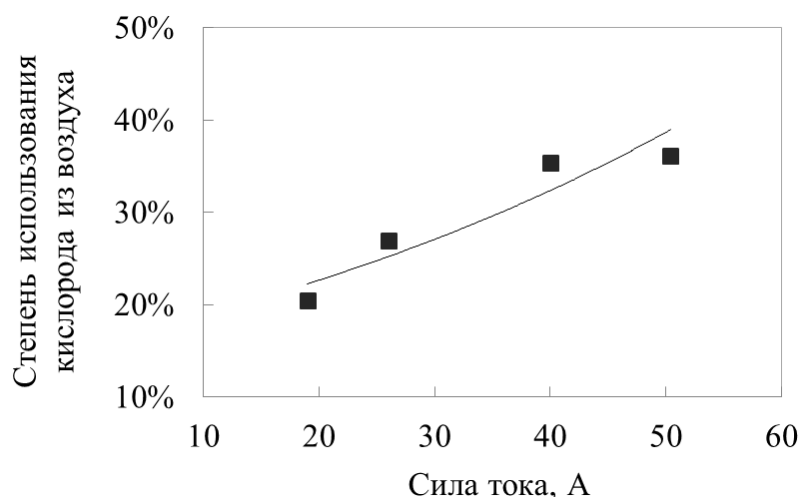


Рисунок 4.8 – Зависимость степени использования кислорода воздуха от силы тока

4.4. Математическая модель энергетической установки на базе ТОТЭ мощностью 5кВт

Оценочная модель состоит из девяти уравнений с девятью неизвестными: температурами t_1-t_8 и силой тока топливной батареи I , по которой можно найти важные характеристики энергетической установки, такие как КПД, полезная мощность и потери.

Уравнение (4.14) составлено для определения температуры t_1 смеси пара и природного газа на выходе из трехпоточного теплообменника:

$$M_{ng_ref} \cdot [c_{ng,t_1} \cdot t_1 - c_{ng,t_0} \cdot t_0] + M_{H_2O} [h_{пп} - c_{H_2O,t_{H_2O}} \cdot t_{H_2O}] = F_{he,ref} \cdot k_{he,ref} \cdot \Delta t_1, \quad (4.14)$$

где $F_{he,ref} = n_h \cdot n_{he,ng} \cdot \pi \cdot d_{ext} \cdot L$ – площадь поверхности теплообмена между уходящими газами и подогреваемой смесью пара и природного газа; коэффициент теплопередачи

$$k_{he,ref} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{mix}} + \frac{1}{\alpha_{exh}}}; \text{ температурный напор } \Delta t_1 = \frac{(t_5 - t_1) - (t_6 - t_0)}{\ln \frac{(t_5 - t_1)}{(t_6 - t_0)}}.$$

Уравнение (4.15) позволяет найти температуру катодного воздуха на выходе из трехпоточного теплообменника после нагрева уходящими из горелки газами:

$$M_{air_cath} \cdot [(c_{air,t_2} \cdot t_2) - (c_{air,t_0} \cdot t_0)] = F_{he,cath} \cdot k_{he,cath} \cdot \Delta t_2, \quad (4.15)$$

где площадь поверхности теплообмена между уходящими газами и подогреваемым

воздухом $F_{he,cath} = n_h \cdot n_{he,cath} \cdot \pi \cdot d_{ext} \cdot L$, коэффициент $k_{he,cath} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{cath}} + \frac{1}{\alpha_{exh}}}$, темпера-

турный напор $\Delta t_2 = \frac{(t_5 - t_2) - (t_6 - t_0)}{\ln \frac{(t_5 - t_2)}{(t_6 - t_0)}}.$

В уравнениях (4.14) и (4.15) коэффициенты теплоотдачи внутри и снаружи трубок теплообменника рассчитывались по следующим критериальным уравнениям: α_{cath} и α_{mix} – по $Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4}$ [69], а α_{exh} – по $Nu = 1,2 \cdot Re^{0,33} \cdot Pr^{0,33}$ [69]. Все необходимые теплофизические параметры брались по средним температурам потоков.

Формула (4.16) является уравнением теплового баланса для трехпоточного теплообменника:

$$M_{exh} \cdot [(c_{exh,t_5} \cdot t_5) - (c_{exh,t_6} \cdot t_6)] = F_{he,ref} \cdot k_{he,ref} \cdot \Delta t_1 + F_{he,cath} \cdot k_{he,cath} \cdot \Delta t_2, \quad (4.16)$$

где масса уходящих газов равна $M_{exh} = M_{air_cath} + M_{sg}$.

Уравнение (4.17) позволяет рассчитать температуру синтез-газа на выходе из риформера с учетом протекания реакции парового риформинга природного газа и теплообмена между потоками газов в риформере и горелке:

$$M_{sg} [c_{sg,t_3} \cdot t_3 - c_{sg,t_1} \cdot t_1] + Q_{ref}^{steam} = F_3 \cdot k_3 \cdot \Delta t_3, \quad (4.17)$$

где тепловая мощность Q_{ref}^{steam} , необходимая для протекания реакции парового риформинга природного газа, в зависимости от отношения водяного пара к метану рассчитывается по формуле (2.41). Площадь поверхности теплообмена между синтез-газом и продуктами сгорания $F_3 = \pi \cdot D_{bur_ext} \cdot H_{bur}$; коэффициент теплопередачи

$$k_3 = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{ref} \cdot \Psi_{ref}} + \frac{1}{\alpha_{bur} \cdot \Psi_{bur}}}, \quad \Delta t_3 = \frac{(t_5 - t_1) - (t_4 - t_3)}{\ln \frac{(t_5 - t_1)}{(t_4 - t_3)}}.$$

В этих формулах коэффициенты теплоотдачи от стенки к потокам, омывающим плотные неподвижные слои катализатора Al_2O_3 в риформере и горелке, рассчитывались по критериальным уравнениям. Так как частицы катализатора в риформере и горелке отличаются по размеру, то уравнения для расчета применялись различные, в зависимости от отношения гидравлического диаметра канала к диаметру частицы $\frac{D}{d}$.

Для риформера α_{ref} – по $Nu = 0,17 \cdot Re^{0,79}$ [70], а для горелки α_{bur} – по $Nu = (0,5 \cdot Re^{0,5} + Re^{0,667}) Pr^{0,333}$ [71]. Коэффициенты оребрения со стороны риформера и горелки Ψ_{ref} и Ψ_{bur} вычислялись по формулам

$$\Psi_{ref} = \frac{\pi D_{bur_ext} + n_{ref} \cdot b_{ref}}{\pi D_{bur_ext}}$$

$$\text{и } \Psi_{bur} = \frac{\pi D_{bur_int} + n_{bur} \cdot b_{bur}}{\pi D_{bur_int}} \text{ соответственно. Все необходимые теплофизические параметры брались по средним температурам потоков, за определяющий размер был принят эквивалентный диаметр частицы катализатора, за определяющую скорость принималась скорость скольжения в каждом канале с насадкой } w = \frac{G}{f \cdot \varepsilon}, \text{ где } \varepsilon -$$

средняя порозность слоя, f – площадь сечения, G – расход газов [72].

Уравнение (4.18) позволяет рассчитать температуру в верхней части горелки с учетом физической теплоты, вносимой отработанным синтез-газом и катодным воздухом:

$$M_{exh} \cdot (c_{exh,t_4} \cdot t_4) = M_{air_cath} \cdot (c_{air_cath,t_8} \cdot t_8) + M_{sg} \cdot (c_{sg,t_7} \cdot t_7). \quad (4.18)$$

Уравнение (4.19) описывает теплообмен между анодом и потоком синтез-газа в топливной батарее и позволяет найти температуру продуктов реакции на выходе из батарей топливных элементов:

$$M_{sg} \cdot \left[(c_{sg,t_7} \cdot t_7) - (c_{sg,t_3} \cdot t_3) \right] = F_a \cdot k_a \cdot \Delta t_a, \quad (4.19)$$

где температурный напор между анодом и потоком синтез-газа $\Delta t_a = \frac{t_7 - t_3}{\ln \frac{t_b - t_3}{t_b - t_7}}$.

Уравнение (4.20) описывает теплообмен между соединительной пластиной со стороны катода и потоком воздуха в катодном канале топливной батареи. Данное уравнение позволяет определить температуру воздуха на выходе из батареи топливных элементов:

$$M_{air_cath} \cdot \left[(c_{air_cath,t_8} \cdot t_8) - (c_{air_cath,t_2} \cdot t_2) \right] = F_{cath} \cdot k_{cath} \cdot \Delta t_{cath}, \quad (4.20)$$

где температурный напор между катодом и потоком охлаждающего катодного воздуха $\Delta t_{cath} = \frac{t_8 - t_2}{\ln \frac{t_b - t_2}{t_b - t_8}}$; t_b – температура пластин с микроканалами.

В уравнениях (3.25) и (3.26) F_a и F_{cath} – площади поверхностей теплообмена соответственно между анодными/катодными потоками и пластинами с микроканалами, принятые согласно данным поставщика батарей ТОГЭ; коэффициенты теплопередачи k_a и k_{cath} от анода и катода к соответствующим потокам являются по сути коэффициентами теплоотдачи от слоя к потоку и находятся из критериального уравнения $Nu = 0,106 \cdot Re$ [73], температура пластин с микроканалами t_b принимается равной 900 °С.

Уравнение (4.21) позволяет рассчитать температуру на выходе из горелки с учетом теплообмена между риформером и горелкой:

$$M_{exh} \cdot \left[(c_{exh,t_5} \cdot t_5) - (c_{exh,t_4} \cdot t_4) \right] = (1 - \varphi_{fuel})(B_{ng_ref} \cdot Q_p^H + \frac{Q_{ref}^{steam} \cdot B_{ng_ref}}{22,4}) - F_3 \cdot k_3 \cdot \Delta t_3, \quad (4.21)$$

где Φ_{fuel} – степень использования топлива, которая при моделировании задается основываясь на экспериментальных данных из уравнений (4.8)–(4.12).

Уравнение электрического состояния системы «установка ТОТЭ – нагрузка» записывается в следующем виде:

$$N_t = I_{\text{DC}}^2 \cdot AR + N_{\text{DC}}, \quad (4.22)$$

где AR – усредненное значение сопротивления, принятое из оценочных данных поставщика топливных батарей. Значение усредненного сопротивления было получено путем линеаризации вольт-амперной характеристики батареи элементов с паровым риформером (соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 3:1$); $N_t = E_3 \cdot I_{\text{DC}} \cdot n_{\text{cell}}$ – теоретическая мощность топливной батареи без учета потерь, расчет E_3 выполняли в соответствии с формулой Нернста (2.26), учитывающей концентрации компонентов в синтез-газе; стандартную ЭДС топливного элемента E_0 находили из аппроксимаций по определяющей температуре на выходе из риформера t_3 [8]. КПД энергетической установки на ТОТЭ рассчитывали, используя формулу (4.6).

4.5. Анализ результатов испытаний энергетической установки на базе ТОТЭ мощностью 5 кВт

Для верификации разработанной модели результаты расчета были сопоставлены с данными, полученными в эксперименте. На рисунке 4.9 изображены расчетные зависимости температур t_1 – t_6 от расхода природного газа, подаваемого в риформер, кроме того, на график нанесены экспериментальные значения, полученные в режимах 1–4. Из графика видно, что экспериментальные данные достаточно хорошо коррелируют с расчетной моделью.

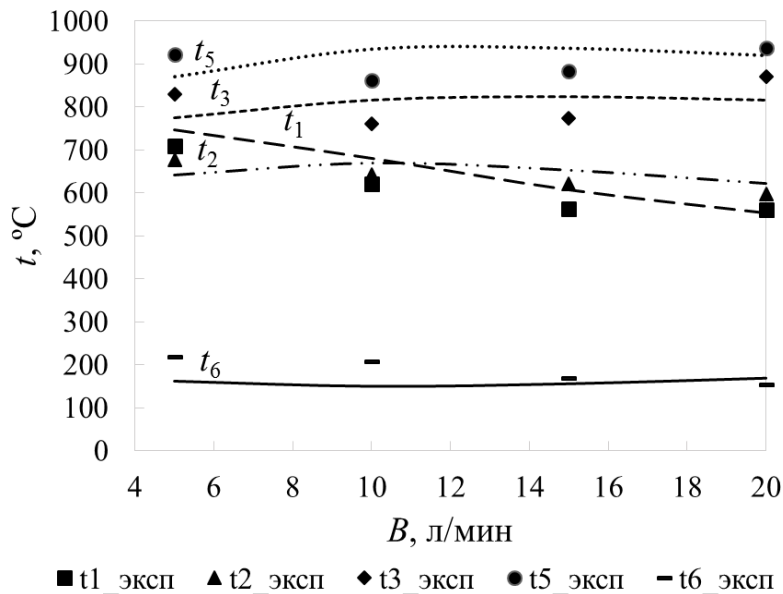


Рисунок 4.9 – Зависимости температур от расхода природного газа в риформере

При выполнении расчетов параметров энергоустановки на ТОТЭ достаточно серьезную сложность представляет определение степени использования топлива в топливной батарее в случае, если в реальных условиях состав-газа на входе и выходе из анодного канала не измерялся, так как сложно точно определить, какая доля H_2 , CO и CH_4 вступила в реакцию. Часто разработчики для определения ϕ_{fuel} используют формулы (4.11) и (4.12) [2; 74] или задаются некоторым ее значением, характерным для исследуемых топливных элементов [68; 63]. В расчетах значение степени использования топлива было задано на основании расчетов по формуле (4.11), полученные значения сопоставимы с данными завода-изготовителя топливных батарей.

На рисунке 4.10 приведены зависимости КПД от расхода природного газа в риформере при разных соотношениях паров воды к метану в подаваемой смеси и степени использования топлива. Из графика видно, что для режимов 2 и 4 экспериментальные значения и расчетные совпадают, а для режимов 1 и 3 фактические значения КПД несколько выше. Отклонение обусловлено тем, что в эксперименте степень использования топлива в этих режимах отличалась от принятого значения в математической модели.

Разделив и умножив уравнение (4.3) на $B_{ng_ref} \cdot Q_H^p$ и 100 соответственно, получается:

$$100 = \eta_{SOFC} + q_2 + q_5 + q_{H_2O}, \quad (4.21)$$

где q_2 – относительные потери теплоты с уходящими газами, %; q_5 – относительные потери теплоты через ограждения, %; q_{H_2O} – относительные потери теплоты на испарение воды в теплообменнике подогрева парогазовой смеси, %.

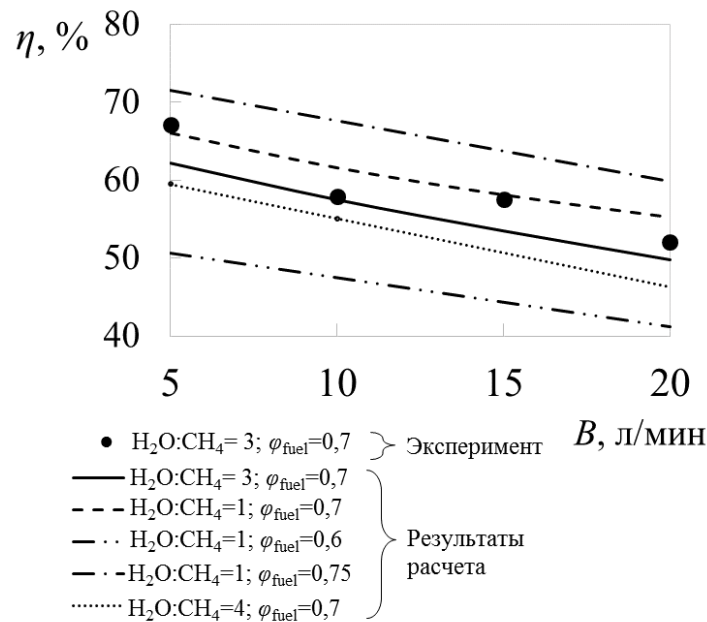


Рисунок 4.10 – Зависимость КПД установки от расхода природного газа при $H_2O:CH_4 = 1; 3; 4$ и $\varphi_{fuel} = 0,6; 0,7; 0,75$

Как было установлено, эффективный КПД установки η_{SOFC} с ростом подачи метана убывает (рисунок 4.10); потери теплоты на испарение воды в теплообменнике q_{H_2O} будут постоянными из-за неизменности коэффициента расхода окислителя, а относительные потери теплоты с уходящими газами q_2 будут убывать (рисунок 4.10). Таким образом, согласно уравнению (4.21) потери теплоты через ограждения батареи топливных элементов q_5 с ростом подачи метана, и как следствие, нагрузки будут расти, что наблюдается и для режимов 3 и 4, в которых коэффициент избытка воздуха в каталитической горелке практически одинаков.

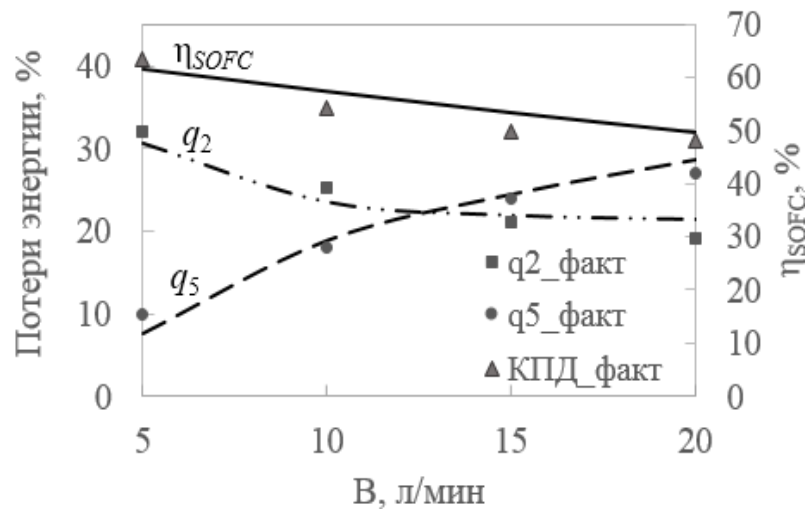


Рисунок 4.11 – Зависимость КПД энергетической установки, относительных потерь теплоты с уходящими газами q_2 ; относительных потерь теплоты через ограждения q_5 и относительных потерь теплоты на испарение воды в теплообменнике подогрева парогазовой смеси q_{H_2O} от расхода природного газа в риформере

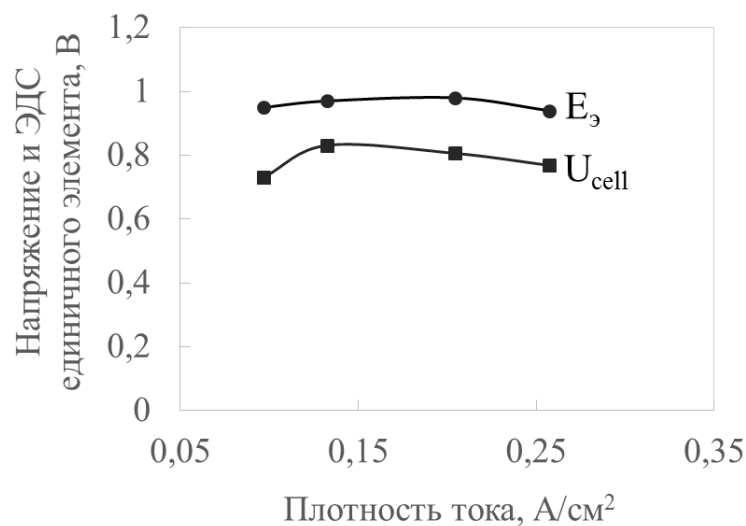


Рисунок 4.12 – Зависимость напряжения и ЭДС незамкнутой цепи при испытаниях от плотности тока

Во время испытаний в зависимости от режима плотность тока изменялась от 0,1 до 0,25 А/см², максимальная плотность тока наблюдалась для 4 режима при максимальной нагрузке (рисунок 4.12). Видно, что в первом режиме разница между ЭДС элемента при незамкнутой цепи и фактическим напряжением больше, чем для режимов 2–4, скорее всего, там имели место активационные потери из-за малой плотности тока.

На рисунке 4.13 приведены значения теплоты, которая выделялась в энергетической установке в зависимости от источника, для всех исследуемых режимов. Из диа-

грамм видно, что самое маленькое количество теплоты производится за счет сопротивления в топливных батареях. В данной энергетической установке в риформер из горелки, через стенку, передается около 35 % теплоты, которая выделяется от сжигания уходящего из ТОТЭ газа, что составляло, в зависимости от режима, от 0,7 до 2,9 кВт тепловой энергии.

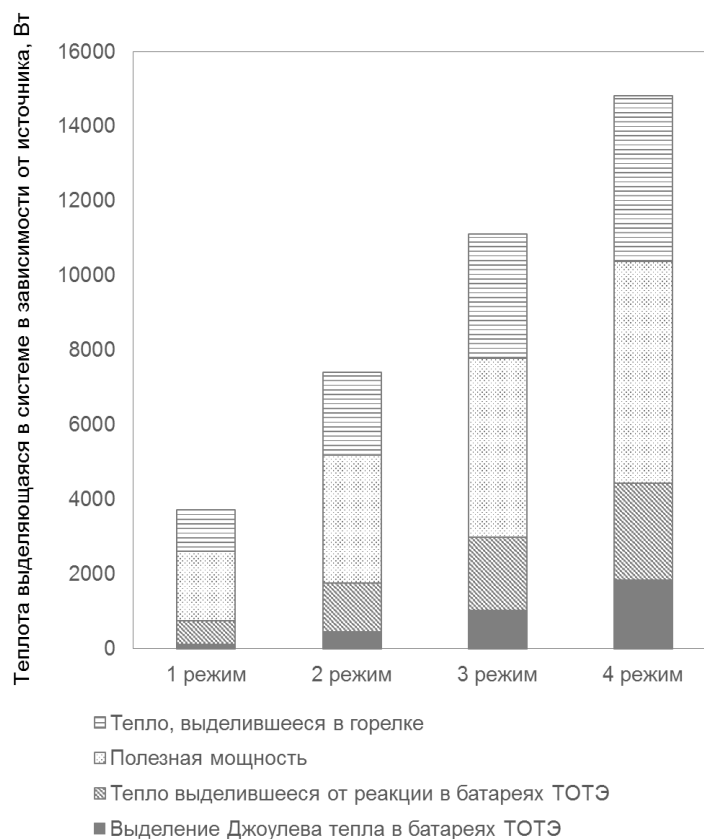


Рисунок 4.13 – Теплота, выделяющаяся в системе, в зависимости от источника

На диаграмме Сэнки (рисунок 4.14) изображены потоки химической, тепловой и электрической энергии в процентном соотношении для режима 3.

Из рисунка 4.14 видно, что из батарей твердооксидных топливных элементов выходило три типа энергии: электрическая, которая после преобразования в инверторе передавалась потребителю; тепловая, образованная от реализованных реакций окисления топлива и Джоулева тепла; химическая, которая содержалась в горючих компонентах, не вступивших в реакцию в ТОТЭ. После прохождения горелки уходящие газы содержали только тепловую энергию, часть которой затрачивалась на нагрев исходных компонентов.

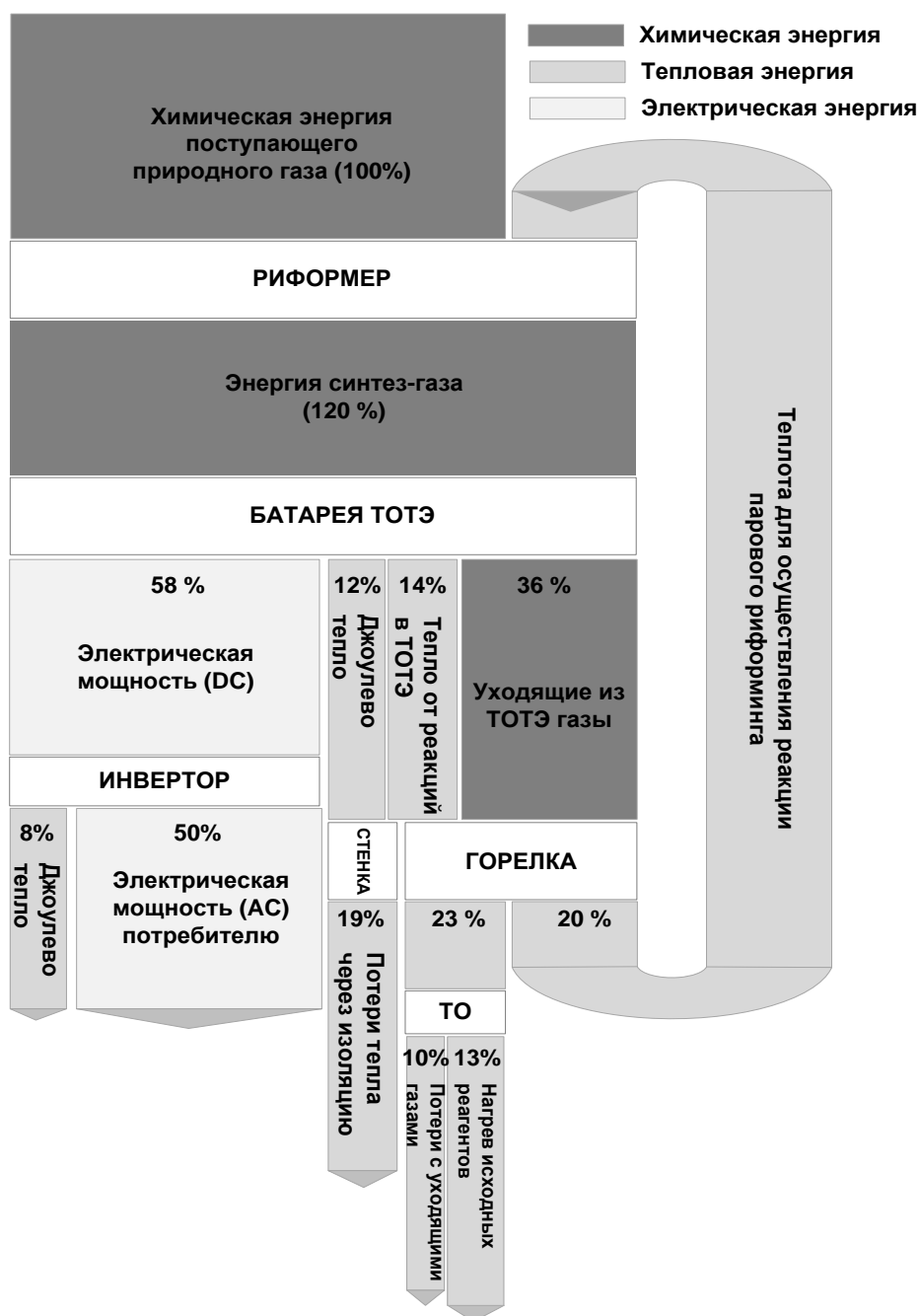


Рисунок 4.14 – Диаграмма Сэнки для химической, тепловой и электрической энергии, образующейся в энергетической установке на ТОТЭ с паровым риформером мощностью 5 кВт

4.6. Выводы к главе 4

1. При проведении испытаний, как и планировалось, были достигнуты четыре наиболее характерных для потребителя режима. По результатам режимных

испытаний энергетическая установка на твердооксидных топливных элементах доказала свою эффективность.

2. Расчет степени использования топлива в ТОТЭ был выполнен с использованием четырех формул. Для внедрения в энергетическую установку было принято решение использовать формулу, основанную на законе Фарадея, при подстановке метана в качестве топлива, так как она дает достаточно точный результат.
3. Созданная математическая модель достаточно хорошо описывает зависимости температур в исследуемой энергетической установке, что позволяет рекомендовать ее для внедрения в инженерную практику, прогнозирования работы установки при исследуемых режимах и создания новых энергетических установок на базе ТОТЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные выводы диссертационной работы состоят в следующем:

1. Предложенная в работе адаптированная к инженерной практике методика расчета основных характеристик энергетических установок на твердооксидных топливных элементах с паровым, воздушным риформером и с рециркуляцией анодных газов может быть рекомендована для внедрения в энергетическую установку на твердооксидных топливных элементах, а также для проведения анализа эффективности работы оборудования. Внедрение методики позволило повысить маневренность системы управления и надежность оборудования.
2. По результатам проведенных режимных испытаний модуля воздушный риформер/каталитическая горелка/теплообменник и энергетической установки на базе ТОТЭ с паровым риформером мощностью 5 кВт были определены основные энергетические характеристики оборудования и получены необходимые данные для внесения в систему управления этими установками.
3. Экспериментально и теоретически подтверждена возможность устойчивой работы воздушного риформера с Ni катализатором после краткосрочного прохождения зоны сажеобразования. Разработаны рекомендации для инженерной практики направленные на поддержание работоспособности энергетических установок с воздушным риформером при работе вблизи зоны сажеобразования.

Результаты работы в дальнейшем применимы в инженерной практике при создании не только опытных образцов энергетических установок на твердооксидных топливных элементах с различными тепловыми схемами, но и при создании серийной продукции.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

a_c – активность углерода;

B_{ng_ref} – расход природного газа в риформер, л/мин;

B_{ng_bur} – расход дополнительного природного газа в горелку, л/мин;

$c_{ng,t_1}; c_{ng,t_0}$ – массовая теплоемкость метана при температурах t_1 и t_0 соответственно, Дж/(кг К);

c_{air,t_1}, c_{air,t_0} – массовая теплоемкость воздуха при температурах t_1 и t_0 соответственно, Дж/(кг К);

c_{exh,t_4}, c_{exh,t_5} – массовая теплоемкость продуктов сгорания из горелки при температурах t_4 и t_5 соответственно, Дж/(кг К);

c_{mix,t_1} – массовая теплоемкость смеси воздуха и природного газа, поступающей в риформер при температуре t_1 , Дж/(кг К);

c_{sg} – массовая теплоемкость синтез-газа;

c_{H_2O} – массовая теплоемкость водяного пара;

D_{bur_ext} – внешний диаметр горелки, м;

D_{bur_int} – внутренний диаметр горелки, м;

d_{ext} – внешний диаметр трубок, м;

E_3 – электродвижущая сила, В;

E^0 – стандартная ЭДС элемента для токообразующих реакций, В;

F – постоянная Фарадея, $9,648 \cdot 10^4$ Кл/моль;

F_{hs} – площадь условной полусферы, м²;

$F_{he,ref}$ – площадь теплообмена в подогревателе смеси воздух/газ или пар/газ, м²;

$F_{he,cath}$ – площадь теплообмена в подогревателе катодного воздуха, м²;

F_3 – активная площадь элемента, см²;

G_{air_ref} – расход воздуха в риформер, л/мин;

G_{air_cath} – расход воздуха в катодный канал, л/мин;

ΔG – свободная энергия Гиббса;

$G_{\text{air_bur}}$ – расход воздуха, дополнительно подаваемого в горелку минуя риформер и имитатор, л/мин;

$G_{\text{H}_2\text{O}}$ – расход воды, подаваемой на паровой риформинг, мл/мин;

G_{sg} – расход синтез-газа, л/мин;

G_{exh} – расход уходящих из горелки газов, л/мин;

H_{bur} – высота горелки, м;

I_{DC} – сила постоянного тока от электрохимического генератора, А;

I_{fuel} – энтальпия исходного топлива;

i – плотность тока, А/см²;

i_0^{eld} – плотность тока обмена, А/см²;

$k_{\text{he,ref}}$ – коэффициент теплопередачи в теплообменнике подогрева смеси природного газа и воздуха или природного газа и пара, Вт/(м²К);

$k_{\text{he,cath}}$ – коэффициент теплопередачи в теплообменнике подогрева катодного воздуха, Вт/(м²К);

K – константа равновесия реакции сдвига;

K_2 – константа равновесия реакции газификации углерода паром;

L – длина трубок, м;

$M_{\text{ng_ref}}$ – массовый расход природного газа, подаваемого в риформер, кг/с;

$M_{\text{air_ref}}$ – массовый расход воздуха, подаваемого в риформер, кг/с;

$M_{\text{air_cath}}$ – массовый расход воздуха, подаваемого в катодный канал, кг/с;

M_{exh} – массовый расход уходящих из горелки газов, кг/с;

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ – массовый расход водяного пара;

M_{mix} – массовый расход смеси воздуха (или пара) и природного газа, поступающей в риформер, кг/с;

M_{sg} – массовый расход полученного синтез-газа;

$M_{\text{CO}_2}, M_{\text{H}_2\text{O}}, M_{\text{CO}}, M_{\text{H}_2}, M_{\text{CH}_4}, M_{\text{N}_2}$ – число молей газообразных продуктов реакции;

M_g – суммарное количество газообразных продуктов реакции;

n_e – число электронов, участвующих в реакции;

- N_{DC} – электрическая мощность при постоянном токе, переданная потребителю, Вт;
- n_h – количество трубок в теплообменнике по высоте, шт.;
- $n_{he,ref}$ – количество трубок по ширине в подогревателе смеси природного газа и воздуха, шт.;
- $n_{he,cath}$ – количество трубок по ширине в подогревателе катодного воздуха, шт.;
- Nu – число Нуссельта;
- n, m, l, q – атомарные доли углерода, водорода, кислорода и азота соответственно в условной молекуле топлива;
- n_{cells} – количество элементов ТОТЭ, шт.;
- n_{stack} – количество батарей ТОТЭ, шт.;
- \dot{n}_{ng} – расход природного газа, моль/с;
- Pr – число Прандля;
- p_k – парциальные давления компонентов смеси;
- p – абсолютное давление в риформере;
- q_5^{ref} – удельные потери теплоты через стенку риформера;
- q_5^{sofc} – удельные потери теплоты через изоляцию батарей ТОТЭ;
- q_5^{he} – удельные потери теплоты через изоляцию теплообменника;
- Q_{he_ref} – теплота, переданная смеси газ-воздух в теплообменнике;
- Q_{he_cath} – теплота, переданная катодному потоку в теплообменнике;
- Q_{sg} – теплота сгорания полученного синтез-газа;
- Q_{H_2O} – теплота, затраченная на испарение воды;
- Q_p^H – низшая теплота сгорания природного газа,
- Q_{ref} – теплота, выделившаяся в экзотермической реакции (1.7) воздушного риформинга в зависимости от α_{ref} , Вт;
- Q_{ref}^{steam} – теплота, необходимая для протекания эндотермической реакции (1.6) парового риформинга в зависимости от α_{H_2O} , Вт;
- Q_{stack} – энергия, выделяемая в изобарно-термической реакции в батарее ТОТЭ;

$Q_{\text{ref_dir}}$ – количество теплоты, которое нужно подвести к риформеру при риформинге уходящими анодными газами;

$Q_{\text{h_sofc}}$ – количество теплоты, выделяющейся в ТОТЭ;

Q_5^{ref} – потери теплоты через стенку риформера, Вт;

Q_{mix} – теплота, внесенная в горелку смесью природного газа и воздуха после теплообменника, Вт;

$Q_{\text{phys}}^{\text{cath}}$ – физическая теплота, внесенная катодным воздухом, Вт;

$Q_5^{\text{bur_i}}$ – потери теплоты через ограждение (условную полусферу) в горелке, Вт;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К);

Re – число Рейнольдса;

r_1, r_3 – радиусы изоляции условных полусфер (ограждения), м;

r_2, r_4 – радиусы изоляции условных полусфер (ограждения), м;

r_i – объемные доли компонентов;

t_0 – температура окружающей среды, °С;

t_{up} – температура вверху горелки, °С;

T – абсолютная температура, К;

u_f – степень использования топлива (в зарубежной литературе);

U_{DC} – напряжение с электрохимического генератора при постоянном токе, В;

$U_{\text{ТОТЭ}}$ – напряжение твердооксидного топливного элемента, В;

$W_{p,T}$ – работа в изобарно-изотермических условиях;

$W_{\text{э,max}}$ – максимальная работа, которую можно получить в топливном элементе;

x – величина, которая физически характеризует возможность образования углерода (сажи) в равновесных продуктах реакции при нагреве одного топлива (без окислителя) до 900 °С или выше;

z_{ng} – количество электронов при протекании реакции окисления метана;

α – коэффициент подачи воздуха;

$\beta_{\text{H}_2\text{O}}$ – коэффициент избытка окислителя (воды) при паровом риформинге метана;

$\alpha_{\text{cath}}, \alpha_{\text{mix}}, \alpha_{\text{exh}}$ – коэффициенты теплоотдачи в теплообменниках, с внутренней стороны трубок катодного теплообменника при продольном сечении, с внутренней

стороны трубок теплообменника нагрева смеси природного газа/воздуха и с наружной стороны трубок обоих теплообменников соответственно; при расчете коэффициентов теплоотдачи расчет числа Нуссельта выполнялся при условии ламинарного режима течения смеси;

$\alpha_{f,out}$ – степень поглощения кислорода в ТОТЭ и риформере;

$\alpha_{sofc,out}$ – степень поглощения кислорода на выходе из ТОТЭ;

α_c – коэффициент подачи воздуха на границе сажеобразования (граница сажеобразования);

α_{ref} – степень подачи воздуха (поглощения кислорода) в риформере;

α_{ext} – коэффициент теплоотдачи наружной стенки условной полусферы, Вт/(м²К);

α_{bur} – коэффициент теплоотдачи от стенки к потокам, омывающим плотные неподвижные слои катализатора Al₂O₃ в горелке;

Δt_1 – температурный напор в теплообменнике смеси природный газ/воздух или природный газ/пар, °С;

Δt_2 – температурный напор в теплообменнике катодного воздуха, °С;

Δt_{ref} – температурный напор в риформере, °С;

$\eta_{акт}$ – активационные потери в топливном элементе;

$\eta_{ом}$ – омические потери в топливном элементе;

$\eta_{конц}$ – концентрационные потери в топливном элементе;

$\eta_{комп.}$ – компенсационные потери в топливном элементе;

η_T – коэффициент термодинамического преобразования энергии;

η – коэффициент полезного действия;

λ_{mw} – теплопроводность минеральной ваты условной полусферы, Вт/(мК);

V_k – стехиометрический коэффициент компонента в реакции;

ρ_{ng}, ρ_{air} – плотность природного газа и воздуха соответственно, кг/м³;

φ_{fuel} – доля топлива, которая окисляется в топливных батареях (степень использования топлива);

ψ_{ref} и ψ_{bur} – коэффициенты оребрения со стороны горелки и риформера;

ψ – мольное отношение азота к кислороду в окислителе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баскаков А. П., Волкова Ю. В. Физико-химические основы тепловых процессов : учебное пособие для студентов, обучающихся в магистратуре по направлению 140100 «Теплоэнергетика и теплотехника». М.: Теплотехник, 2013. С. 172;
2. Sharaf O. Z., Orhan M. F. Renewable and Sustainable Energy Reviews. V. 32. 2014. Pp. 810–853;
3. Carter D., Wing J. The Fuel Cell Industry Review 2013 [Электронный ресурс] // Fuelcelltoday: сайт. URL: <http://www.fuelcelltoday.com/analysis/industry-review> (дата обращения: 23.09.16).
4. Carter D. The last Analyst View from Fuel Cell Today [Электронный ресурс] // Fuelcelltoday: сайт. URL: <http://www.fuelcelltoday.com/analysis/analyst-views/2014> (дата обращения: 22.09.16).
5. Thijssen J. Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)). P.O. Box 880 Morgantown : EG&G Technical Services, Inc. US-Department of Energy, Office of Fossil Energy., 2004. P. 458.
6. Park J., Li P., Ba J. Introduction to Thermodynamics: Transferring Energy from Here to There. Coursera. [<https://www.coursera.org/>] University of Michigan.
7. Коровин Н. В. Топливные элементы. Химия. 1998.
8. Коровин Н. А. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. М. : МЭИ, 2005. С. 280.
9. Демин А. К. Термодинамика твердооксидного топливного элемента на электролите с протонной проводимостью // Твердооксидные топливные элементы: сборник научно-технических статей. Снежинск : РФЯЦ-ВНИИТФ, 2003. С. 376.
10. Агарков Д. А. Исследование переноса заряда в композиционных материалах с ионно-электронной проводимостью и создание на их основе ТОТЭ планарной конструкции : магистерская диссертация. Черноголовка, 2013. 71 с.
11. Тезисы Третьей всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 29 июня – 3 июля 2015 г.). Черноголовка, 2015. 170 с.

12. Kenji H. Current status of national SOFC Projects in Japan // ECS Trans. 2013. Vol. 57(1). Pp. 3–10.
13. Vora S. D. SECA Program overview and status // ECS Trans. 2013. Vol. 57(1). Pp. 11–19.
14. Kedall M., Meadowcroft A. D., Kendall K. Microtubular Solid Oxide Fuel Cells // ECS Trans. 2013. Vol. 57(1). Pp. 123–131.
15. Status of the Solid Oxide Fuel Cell Development at Topsoe Fuel Cell A/S and DTU Energy Conversion / N. Christiansen [et al.] // ECS Trans. 2013. Vol. 57(1). Pp. 43–52.
16. Overview on the Jülich SOFC Development Status / L. Blum [et al.] // ECS Trans. 2013. Pp. 28–33.
17. Wang Sh., Zhan Z., Wen T. Introduction of Solid Oxide Fuel Cell Research in SICCAS // ECS Trans. 2013. Vol. 57(1). Pp. 35–41.
18. Bloom Energy: официальный сайт компании [Электронный ресурс]. URL: <http://www.bloomenergy.com> (дата обращения: 23.09.16).
19. Формирование многослойных структур твердооксидного топливного элемента / В. В. Иванов [и др.] // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 2(46). С. 75–88.
20. Sorrentino M., Pianese C., Guezennec Y.G. A hierarchical modeling approach to the simulation and control of planar solid oxide fuel cells // Journal of Power Sources. 2008. Vol. 180. Pp. 280–392.
21. Эткинс П. Физическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1980. 584 с.
22. Касилова Е. В. Расчетно-теоретическое исследование процессов переноса в твердооксидном топливном элементе: дис. ... канд. техн. наук. М.: МЭИ, 2015.
23. Chick L. A., Williford R. E., Stevenson J. W. Spreadsheet Model of SOFC Electrochemical Performance [Электронный ресурс]. URL: <https://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/03/seca-model/Chick8-29-03.pdf> (дата обращения: 23.09.16).
24. Некоторые вопросы электроэнергетики твердооксидных топливных элементов // Твердооксидные топливные элементы: сборник научно-технических статей. Снежинск : РФЯЦ-ВНИИТФ, 2003. С. 376.

25. Rubicon: официальный сайт компании [Электронный ресурс]. URL: <http://rubiconproject.com/> (дата обращения: 23.09.16).
26. Производство технологического газа для синтеза NH_3 и металла из углеводородных газов / под редакцией А. Г. Лейбуш. М.: Химия, 1971.
27. Modeling a Methane fed solid oxide fuel cell with anode recirculation system / T. Tsai [et al.] // ECS Trans. 2013. Vol. 57(1). Pp. 2831–2839.
28. Internal Multi-Physics Phenomena of SOFC with Direct Internal Reforming / V. Menon // ECS Trans. 2013. Vol. 57(1). Pp. 2475–2484.
29. Park J., Li P., Ba J. Analysis of chemical, electrochemical reactions and thermo-fluid flow in methane-feed internal reforming SOFCs: Part II – Temperature effect // International Journal of Hydrogen Energy. 2012. Issue 10 (May). Vol. 37. Pp. 8532–8555.
30. Thermodynamic analysis of methane fueled solid oxide fuel cell system / A. K. Demin [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. 1992. Issue 6 (June). Vol. 17. Pp. 451–458.
31. Park J., Li P., Ba J. Analysis of chemical, electrochemical reactions and thermo-fluid flow in methane-feed internal reforming SOFCs: Part I – Modeling and effect of gas concentrations // International Journal of Hydrogen Energy. 2012. Issue 10 (May). Vol. 37. Pp. 8512–853.
32. Halinen M., Thomann O., Kiviaho J.. Effect of Anode off-gas Recycling on Reforming of Natural Gas for Solid Oxide Fuel Cell Systems // FUEL CELLS 12. 2012. № 5. Pp. 754–760.
33. Chibane L., Djellouli B. Methane Steam Reforming Reaction Behavior in a Packed Bed Membrane Reactor // International Journal of Chemical Engineering and Applications. 2011. Vol. 2. № 3.
34. «Энергоустановка на основе топливных элементов» пат. 2526851 С1 Рос. Федерация. заявл.22.07.2013 опубл. 27.08.2014
35. Thermodynamic Influence Analysis of Available Fuels and Reforming Methods on SOFC System Efficiency / M. P. Heddrich [et al.] // ECS Transaction. 2011. Vol. 35(1). Pp. 955–962.

36. Vincenzo L., Pagh N. M., Knudsen K. S. Ejector design and performance evaluation for recirculation of anode gas in a micro combined heat and power systems based on solid oxide fuel cell // *Applied Thermal Engineering*. 2013. Vol. 54. Pp. 26–34.
37. SOFC System Using a Hot Gas Ejector for Offgas Recycling for High Efficient Power Generation from Propane / R.-U. Dietrich [et al.] // *ECS Transactions*. 2013. Vol. 57(1). Pp. 171–184.
38. Analysis of solid oxide fuel cell system concepts with anode recycling / R. Peters [et al.] // *International journal of hydrogen energy*. 2013. Vol. 38. Pp. 6809–6820.
39. Anode recirculation behavior of a solid oxide fuel cell system: A safety analysis and a performance optimization / M. Liu [et al.] // *International journal of hydrogen energy*. 2013. Vol. 38. Pp. 2868–2883.
40. Zhu Y., Jiang P. Bypass ejector with an annular cavity in the nozzle wall to increase the entrainment: Experimental and numerical validation // *Energy*. 2014. Pp. 1–8.
41. Zhu Y., Li Y., Cai W. Control oriented modeling of ejector in anode gas recirculation solid oxygen fuel cell systems // *Energy Conversion and Management*. 2011. Vol. 52. Pp. 1881–1889.
42. Design and characterization of an electronically controlled variable flow rate ejector for fuel cell applications / D. A. Brunner [et al.] // *International journal of hydrogen energy*. 2012. Vol. 37. Pp. 4457–4466.
43. Marsano F., Magistri L., Massardo A. F. Ejector performance influence on a solid oxide fuel cell anodic recirculation system // *Journal of Power Sources*. 2004. Vol. 129. Pp. 216–228.
44. Liu M. Biomass-powered Solid Oxide Fuel Cells. Experimental and Modeling Studies for System Integrations. Proefschrift. Ipskamp Drukkers, the Netherlands, 2013. 192 p.
45. Torbati R. Advanced Catalytic Systems For The Partial Oxidation of Hydrocarbons: Improving Sulphur Tolerance of Rh Based Catalysts. Dottorato di Ricerca in Ingegneria Chimica (XXII Ciclo). Department of Chemical Engineering, University of Naples Federico II. 2009. P. 106.

46. Halinen M., Thomann O., Kiviaho J. Experimental study of SOFC system heat-up without safety gases // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39. Pp. 552–561.
47. Крылов О. В. Парциальное каталитическое окисление метана в кислородсодержащие соединения // *Успехи Химии*. 1992. Т. 61. Выпуск 2.
48. Factsage: сайт описания программного обеспечения [Электронный ресурс]. URL: <http://www.factsage.com/> (дата обращения: 23.09.16).
49. Aspen Plus: сайт описания программного обеспечения [Электронный ресурс]. URL: <http://www.aspentech.com/> (дата обращения: 23.09.16).
50. Chemistry Software: сайт компании [Электронный ресурс]. URL: http://www.chemistry-software.com/general/HSC_version7.html (дата обращения: 23.09.16).
51. Gaseq: сайт описания программного обеспечения [Электронный ресурс]. URL: <http://www.gaseq.co.uk/> (дата обращения: 23.09.16).
52. Modeling and Simulation the Influence of Solid Carbon Formation on SOFC Performance and Degradation. Yurkiv V., Latz A., Bessler W. G. // *ECS Transactions*. 2013. Vol. 57(1). Pp. 2637–2647.
53. ван ден Оостеркамп П., Вагнер Э., Росс Дж. Достижения в производстве синтез-газа / перевод с английского канд. хим. наук В. В. Махлярчука. С. 34–42.
54. SOFC Power Generation from Biogas: Improved System Efficiency with Combined Dry and Steam reforming / R.-U. Dietrich [et al.] // *ECS Transactions*. 2011. Vol. 35(1). Pp. 2669–2683.
55. Баскаков А. П., Волкова Ю. В., Плотников Н. С. Аналитический расчет равновесного состава реакционной смеси и ЭДС в топливных элементах // *Энергетика Татарстана*. 2015. № 1(37). С. 50–56.
56. Kazempoor P., Dorer V., Weber A. Modelling and evaluation of building integrated SOFC systems // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. Pp. 13241–13249.

57. Baldinelli A., Barelli L., Bidini G. Performance characterization and modelling of syngas-fed SOFCs (solid oxide fuel cells) varying fuel composition // *Energy* Volume 90. 2015. Part 2. Pp. 2070–2084.
58. РТС: сайт компании [Электронный ресурс]. URL: <http://ru.ptc.com/product> (дата обращения: 04.04.15).
59. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ: справочник. Л.: Химия, 1977. 292 с.
60. Холодильная техника. Кондиционирование воздуха. Свойства веществ: справ. / С. Н. Богданов [и др.]. 4-е изд., перераб. и доп. СПб.: СПбГАХПТ, 1999.
61. Баскаков А. П., Волкова Ю. В., Плотников Н. С. Оптимальная степень химической регенерации в твердооксидных топливных элементах // *Инженерно-физический журнал*. 2014. Т. 78. № 4. С. 741–750.
62. Письмен М. К. Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Химия, 1976. 208 с.
63. Тепловой расчет котлов (нормативный метод). 3-е изд., перераб. и доп. СПб.: НПО ЦКТИ, 1998.
64. Промышленная теплоэнергетика и теплотехника: справочник / под общ. ред. А. В. Клименко. 3-е изд, пераб. и доп. М.: Издательство МЭИ, 2004.
65. Incropera F. P., Dewitt D. P. *Fundamentals of heat and mass transfer*. 5th ed. John Wiley & Sons, 2002.
66. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Равделя, А. А. Мищенко. 7-е изд. Л.: Химия, 1974.
67. Расчет коэффициента полезного действия гибридной электростанции с высокотемпературным топливным элементом / Н. В. Коровин [и др.] // *Теплоэнергетика*. 2007. № 2. С. 49–53.
68. Лыкова С. А. Высокоэффективные гибридные энергоустановки на основе топливных элементов // *Теплоэнергетика*. 2002. № 15. С. 50–55.
69. Михеев М. А., Михеева И. М. Основы теплопередачи. М. : Энергия, 1977. 343 с.

70. Development of a coupled reactor with a catalytic combustor and steam reformer for a 5 kW solid oxide fuel cell system / S. Kang [et al.] // *Applied Energy*. 2014. № 114. Pp. 114–123.
71. Mills A. F. *Basic heat and mass transfer*. 2nd ed. Pearson & Prentice hall, 2003.
72. Аэров М. Э., Тодес О. М., Наринский Д. А. *Аппараты со стационарным зернистым слоем*. Л.: Химия, 1979. 320 с.
73. *Промышленные теплообменные процессы и установки* / А. М. Бакластов, В. А. Горбенко, О. Л. Данилов [и др.]. М.: Энергоатомиздат, 1986. 328 с.
74. Rechberger J., Reissig M., Hauth M. *AVL SOFC Systems on the Way of Industrialization* // *ECS Transactions*. 2013. Vol. 57(1). Pp. 141–148.
75. *Saint-Gobain's All Ceramic SOFC Stack: Architecture and Performance* / S. Giles [et al.] // *ECS Transactions*. 2013. Vol. 57(1). Pp. 105–114.
76. Борисов В. Н., Лукашенко И. Г., Ахлюстин М. А. *Введение в термодинамику топливного элемента* // *Твердооксидные топливные элементы: сборник научно-технических статей*. Снежинск: РФЯЦ-ВНИИТФ, 2003. С. 376.
77. *Conceptual study of a 250 kW planar SOFC system for CHP application* / E. Fontell [et al.] // *Journal of Power Sources*. 2004. Vol. 131. Pp. 49–56.
78. *An experimental study on the reaction characteristics of a coupled reactor with a catalytic combustor and a steam reformer for SOFC systems* / T. G. Chang [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37. Pp. 3234–3241.
79. Little A. D. *Assessment of Planar Solid Oxid Fuel Cell Technology* [Электронный ресурс] // NETL. URL: <http://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/fuel-cells/systems-analysis/archive> (дата обращения: 23.09.16).
80. Litzelmana S. J., Lemmon J. P. *The Promise and Challenges of Intermediate Temperature Fuel Cells* // *ECS Transactions*. 2015. Vol. 68(1). Pp. 39–47.
81. Баскаков А. П. *Нагрев и охлаждение металлов в кипящем слое*. М.: Металлургия, 1974.
82. Weber., Dipl.-Ing. André. *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)*. INSTITUTE OF MATERIALS FOR ELECTRICAL AND ELECTRONIC ENGINEERING. <http://www.kit.edu/research/index.php>. (дата обращения 23.09.2016)

83. Composition of the SOFC [Электронный ресурс] // Сайт компании Osaka Gas. URL: <http://www.osakagas.co.jp/en/rd/fuelcell/sofc/sofc/system.html> (дата обращения: 23.09.16).
84. Electrochemistry and related subjects on the Internet // Electrochemical Science and Technology Information Resource (ESTIR). URL: <http://knowledge.electrochem.org/estir> (Revision date: February 6, 2015).
85. Li C. H., Finlayson B. A. Heat Transfer in Packed Beds-a Reevaluation // Chem. Eng. Sci. 1977. 32. Pp. 1055.
86. Study on steam reforming of CH₄ and C₂ hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets / T. Takeguch [et al.] // Journal of Power Sources. 2002. 112. Pp. 588–595.
87. Получение тонких пленок твердого электролита термолизом металлоорганических соединений / В. В. Севастьянов [и др.] // Твердооксидные топливные элементы: сборник. Снежинск : Изд. РФЯЦ-ВНИИТФ, 2003. С. 195–201.
88. Assessment of Possibilities for Operation of Ni-catalyst Partial Oxidation Reformers in SOFC systems after Soot Formation / A. P. Baskakov [et al.] // ECS Transactions. 2015. Vol. 68(1). Pp. 327–332.
89. A hybrid method to assess interface debonding by finite fracture mechanics / A. Muller [et al.] // Engineering Fracture Mechanics. 2006. 73. Pp. 994–1008.
90. Lamm A., Gasteiger H. A. Handbook of Fuel Cell. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005.
91. Development of a coupled reactor with a catalytic combustor and steam reformer for a 5 kW solid oxide fuel cell system / S. Kang [et al.] // Applied Energy. 2014. № 114. Pp. 114–123.
92. Седов Л. И. Механика сплошной среды. Том 2. М.: Наука, 1970, 586 с.
93. Тарарыков А.В. Исследование неравновесного характера протекания паровой конверсии метана в процессе термохимической регенерации / Тарарыков А.В., Гаряев А.Б. // Вестник МЭИ. 2015. №2. С.62-66.

94. Степанов С.Г. Энерготехнологическое использование канско-ачинских углей / Степанов С.Г., Исламов С.Р., Пальшин М.В., Силкин С.Н. // Журнал Уголь. 2003. №7(927). С.50-53.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Основные характеристики топливных элементов на основании данных [84–91]

Тип ТЭ	С полимерной обменной мембраной (PEMFC, MOTЭ)	Щелочной с подвижным или неподвижным электролитом (AFC, ЦТЭ)	С фосфорокислотным электролитом (PAFC, ФКТЭ)	С расплав-карбонатным электролитом (MCFC, PКТЭ)	С твердооксидным электролитом (SOFC, TOTЭ)
Электролит	Гидратированная полимерная ионообменная мембрана	КОН в асбестовой матрице	Неподвижная жидкая фосфорная кислота в SiC	Неподвижный расплавленный карбонат в LiAlO ₂	Перовскиты (керамика)
Носитель заряда	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻ или H ⁺
Реакция на аноде	H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻	2H ⁺ + 4OH ⁻ → 4H ₂ O + 2e ⁻	H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻	H ₂ + CO ₃ ²⁻ → H ₂ O + CO ₂ + 2e ⁻	Для ион-проводящих TOTЭ: H ₂ + O ²⁻ → H ₂ O + 2e ⁻ CO + O ²⁻ → CO ₂ + 2e ⁻ Для протон-проводящих TOTЭ: H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻
Реакция на катоде	2H ⁺ + 2e ⁻ + 0,5O ₂ → H ₂ O	O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻	2H ⁺ + 2e ⁻ + 0,5O ₂ → H ₂ O	0,5O ₂ + CO ₂ + 2e ⁻ →	Для ион-проводящих TOTЭ: 0,5O ₂ + 2e ⁻ → Для протон-проводящих TOTЭ: 2H ⁺ + 2e ⁻ + 0,5O ₂ → H ₂ O
Электроды	Углерод	Металлы переходной группы	Углерод	Никель и оксид никеля	Перовскиты и перовскиты / металлкермет
Катализатор	Платина	Платина	Платина	Электродный материал	Электродный материал
Соединительная плата	Углерод или металл	Металл	Графит	Нержавеющая сталь или никель	Никель, керамика или сталь
Рабочая температура	40–80 °С	65–220 °С	205 °С	650 °С	600–950 °С
Необходимость в отдельном конверторе	Да	Да	Да	Нет, для некоторых топлив	Нет, для некоторых топлив и конструкций ТЭ

Тип ТЭ	С полимерной об- менной мембраной (PEMFC, MOTЭ)	Щелочной с подвиж- ным или неподвиж- ным электролитом (AFC, ЦТЭ)	С фосфорокислот- ным электролитом (PAFC, ФКТЭ)	С расплав-карбонат- ным электролитом (MCFC, PКТЭ)	С твердооксидным электро- литом (SOFC, TOTЭ)
для углеводородных топлив					
Необходимость во внешнем устройстве для реакции сдвига (конверсии CO+H ₂ O в водород)	Да, плюс очистка от следов CO	Да, плюс очистка от следов CO и CO ₂	Да	Нет	Нет
Удаление получен- ной в реакции H ₂ O	Испарение	Испарение	Испарение	Получается в виде пара	Получается в виде пара
Удаление выделяю- щейся теплоты	С уходящими га- зами + жидкая охла- ждающая среда	С уходящими газами + циркуляция элек- тролита	С уходящими газами + жидкая охлаждаю- щая среда	С уходящими газами + внутренняя конверсия	С уходящими газами + внутренняя конверсия
Топливо / яд	H ₂ / CO, H ₂ S	H ₂ / CO, H ₂ S	H ₂ / CO, H ₂ S	(H ₂ +CO) / H ₂ S	(H ₂ +CO+CH ₄) / H ₂ S



ПАО «ГАЗПРОМ»
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ГАЗПРОМ ТРАНСГАЗ ЕКАТЕРИНБУРГ»
 (ООО «Газпром трансгаз Екатеринбург»)
МЕДНОГОРСКОЕ ЛИНЕЙНОЕ
ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
МАГИСТРАЛЬНЫХ ГАЗОПРОВОДОВ

п. Сара, Курганский р-н, Оренбургская обл.,
 Российская Федерация, 462251
 Тел./факс: (35379) 3-00-97, 3-05-09
 E-mail: 06@ekaterinburg-tr.gazprom.ru
 ОКПО 33848655 ОГРН 1026604947852
 ИНН/КПП 660800434/563243001

09.05.2016 г. № 02/02-08-15

на № _____ от _____

СПРАВКА

О внедрении результатов научной работы

Волковой Ю.В.

На тему "Разработка адаптированной к инженерной практике методики расчета энергетических характеристик установок с твердооксидными топливными элементами"

Результаты научной работы, которые внедрены при разработке и изготовлении энергетической установки на твердооксидных топливных элементах, могут быть использованы в энергообеспечении станций катодной защиты магистральных газопроводов Медногорского ЛПУМГ филиал ООО «Газпром трансгаз Екатеринбург», а также объектов телемеханики, как на вновь строящихся объектах, так и при реконструкции.

Такие энергомодули позволяют существенно повысить энергоэффективность и автономность электроснабжения объектов магистрального газопровода. А упрощенные расчетные модели, которые предложены автором диссертационной работы, обладают потенциалом для использования эксплуатирующим персоналом при анализе эффективности работы энергоустановок на твердооксидных топливных элементах.

Главный инженер –
 заместитель начальника управления



Б.Н. Рубан



**URAL
INDUSTRIAL
COMPANY**



Общество с ограниченной ответственностью
«Уральская производственная компания»
620028 Россия Свердловская область
г. Екатеринбург ул. Крауля 2 офис 125
ИНН 6658377178
Тел: +73432687484 Факс: +73432687618
e-mail: sofcrus@gmail.com

09.06.2016 № 1
На № _____ от _____

СПРАВКА

О внедрении результатов научной работы

Волковой Ю.В.

**На тему «РАЗРАБОТКА АДАПТИРОВАННОЙ К ИНЖЕНЕРНОЙ ПРАКТИКЕ
МЕТОДИКИ РАСЧЕТА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
УСТАНОВОК С ТВЕРДОКСИДНЫМИ ТОПЛИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ»**

ООО «Уральская производственная компания», резидент Ядерного кластера фонда Сколково, при работе по проекту «Создание энергоустановки на ТОТЭ для станций катодной защиты нефтегазового сектора и линейки установок для других отраслей народного хозяйства» (оглашение 23.04.2013 № Г-13-130) столкнулось с необходимостью разработки адаптированных к инженерной практике методик расчета, которые позволили бы создать, как опытные образцы, так и серийную продукцию на основе технологии твердотоксидных топливных элементов. Оборудование должно было быть выполнено в соответствии с «Временным техническими требованиями к установке катодной защиты ПАО Газпром».

В выполненной работе были получены уникальные результаты:

1. Предложенная адаптированная к инженерной практике методика расчета основных энергетических параметров позволяет при внедрении в систему управления энергетической установкой на ТОТЭ повысить ее быстродействие.
2. Результаты расчетно-теоретических исследований с проведенными режимными испытаниями позволяют осуществлять безопасную работу энергетических установок на базе ТОТЭ с воздушным риформером вблизи зоны сажеобразования.
3. Разработанная адаптированная к инженерной практике методика позволяет выполнять прогнозирование необходимых параметров при разработке и проектировании установок с ТОТЭ различной мощности с достаточной для практики точностью.

Изготовленная установка, с использованием разработанной Волковой Юлией Владимировной адаптированной к инженерной практике методики, прошла заводские испытания, доказав свою эффективность и подготовлена для прохождения опытно-промышленной эксплуатации на объекте заказчика.

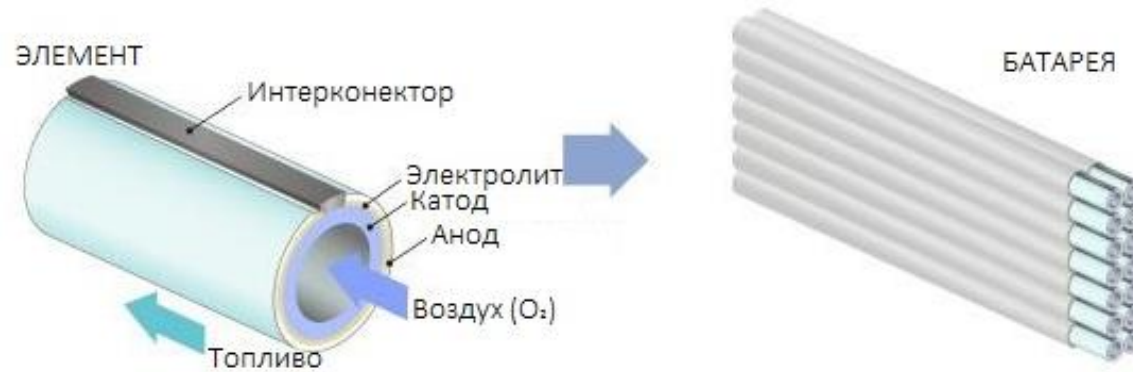
Генеральный директор



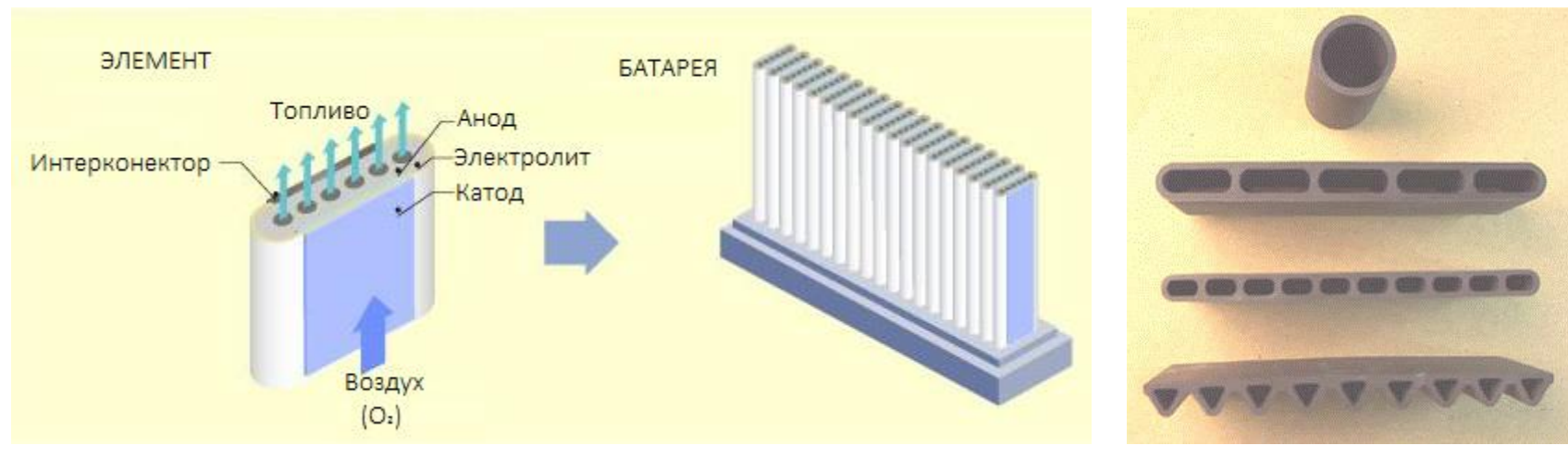
Н.С. Плотников

Конструкции твердооксидных топливных элементов [83; 90]

Трубчатая конструкция



Разновидности трубчатой конструкции ТОТЭ



Планарная конструкция



Благодарности

Автор выражает свою Благодарность Баскакову Альберту Павловичу профессору, доктору технических наук и выдающемуся ученому, без активного участия которого невозможно было бы создать оборудование и реализовать научную работу в направлении применения твердооксидных топливных элементов.

Данная работа не могла бы быть выполнена без генерального директора ООО «УПК» Плотникова Никиты Сергеевича, который дал возможность проводить исследования на инновационном оборудовании, вносить в него изменения и разрабатывать новое, а также вести разработки совместно с зарубежными партнерами из Германии, Китая и других стран.

Помимо этого, автор выражает благодарность Мунцу Владимиру Александровичу, заведующему кафедрой «Теплоэнергетика и Теплотехника» за неоценимую поддержку и работу над исследованиями. А также всему коллективу кафедры Теплоэнергетика и Теплотехника, которые помогают осваивать новое направление. Особая благодарность Белоусову Виктору Семеновичу, Дубинину Алексею Михайловичу, Щеклеину Сергею Евгеньевичу, Тупоногову Владимиру Геннадьевичу, Черепановой Екатерине Владимировне, Павлюк Елене Юрьевне за конструктивную критику и поддержку, а также Толмачеву Евгению Михайловичу за неоценимую помощь и Зубаревой Людмиле Григорьевне за терпение.

Отдельная благодарность Бродову Юрию Мироновичу, заведующему кафедрой «Турбины и двигатели» за «Лучшую кафедру в мире».

Автор также выражает благодарность Патракееву Михаилу Валентиновичу и Маркову Алексею Александровичу из Лаборатории оксидных систем Института химии твердого тела УроРАН за газовый анализ и интересные идеи.

Выражаю свою благодарность Ершову Михаилу, Митину Алексею, Лежневу Евгению, Устьянцеву Константину, Дорофеевой Анжелике.

Кроме того, без совместной работы с сотрудниками компании Sunfire, Дрезден и Китайской Академии Наук, Нинбо не было бы возможности создать оборудования соответствующего мировому уровню.

Выражаю благодарность Липилину Александру Сергеевичу, Чухареву Владимиру Федоровичу, Бредихину Сергею Ивановичу за создание и развитие в России тематики твердооксидных топливных элементов.

Огромную благодарность выражаю своим детям, мужу и бабушкам, за неоценимую поддержку.