

УДК 621.352.6:621.165

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ПРОТОННО-ОБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

© 2022 г. П. П. Иванов*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 03.10.2021 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Для упрощения термодинамического моделирования гибридных энергетических установок разработана нуль-мерная модель топливного элемента. Она может служить также интерфейсом между физической моделью топливного элемента и остальной частью энергетической установки. В качестве примера рассмотрен высокотемпературный топливный элемент с протонно-обменной мембраной с утилизацией генерируемого тепла в цикле Ренкина. Тепловой баланс гибридной энергетической установки рассчитывается с помощью суммарных TQ -диаграмм для источников и стоков тепла.

DOI: 10.31857/S0040364422060102

ВВЕДЕНИЕ

Нуль-мерная модель топливного элемента в литературе присутствует под синонимами “0-D”, “onepoint” или “thermodynamic model”. Она используется при исследовании гибридных энергетических установок с топливным элементом [1, 2] каждый раз с указанием ее недостатков и ограничений. Ее использование оправдывается сообщениями экономии времени. Однако рост вычислительной мощности на столе и упаковка хорошо описанных процессов в топливном элементе в стандартные процедуры делают данные недостатки менее критичными, и установившимся трендом является использование для одних и тех же целей все более сложных многомерных моделей топливного элемента [3, 4].

Данная тенденция усиливает разницу между уровнями абстракции при описании устройств, преобразующих энергию. В то время как турбины и компрессоры описываются в терминах внутреннего КПД по отношению к изоэнтропическому процессу на iS -диаграмме (энтальпия в функции энтропии) рабочего тела, в модели топливного элемента можно оперировать пористостью и извилистостью пор электродов, составляющими поляризации и многими другими сложными вещами. Создание для топливного элемента модели того же уровня абстракции, что имеется для турбин, может превратить виртуальную iS -диаграмму рабочих тел в основной или даже единственный инструмент термодинамического анализа гибридных энергетических установок. Речь в данном случае идет не только о снижении трудоемкости, но и о воспроизводимости получаемых в исследованиях резуль-

татов. Что касается виртуальной iS -диаграммы, то она обеспечивается наряду со множеством других услуг при работе в среде баз данных типа ИВТАНТЕРМО [5] или Aspen Plus [6].

В рамках решения упомянутой выше задачи в настоящей работе разработана нуль-мерная модель высокотемпературного топливного элемента с протонно-обменной мембраной (НТ PEMFC). Такой топливный элемент наряду с электричеством генерирует довольно много тепла при температуре, достаточной для утилизации паротурбинным утилизационным блоком. Модель использована для параметрического исследования гибридной энергетической установки с топливным элементом и паровой турбиной.

Для расчета теплового баланса установки используются суммарные TQ -диаграммы для источников и стоков тепла [7]. Такие диаграммы представляют собой полезную абстракцию, слегка завышающую КПД установки, но теоретически реализуемую путем мелкой сегментации теплообменных поверхностей. Оптимизация параметров установки производится с соблюдением условия, что минимальный температурный напор между суммарными TQ -диаграммами должен быть не меньше 35 К.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НТ PEMFC

Расчетная схема, соответствующая нуль-мерной термодинамической модели высокотемпературного топливного элемента с протонно-обменной мембраной (НТ PEMFC), показана на рис. 1.

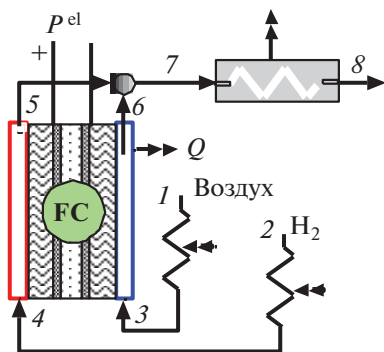


Рис. 1. Расчетная схема НТ PEMFC.

Рабочие тела – топливо и окислитель на входе в топливный элемент (позиции 4, 3), остаток топлива и воздух, разбавленный продуктами окисления (позиции 5, 6, в простейшем случае, когда топливо – водород, это водяной пар), – характеризуются расходом, температурой, давлением, энтальпией, энтропией и составом:

$$W = \{m, T, p, h, s, [\text{состав}]\}. \quad (1)$$

В рассматриваемой простой модели давление во всех точках схемы одинаково, температура равна рабочей температуре во всех точках, прилегающих к топливному элементу 3–7, и равна температуре окружающей среды в точках 1, 2, 8, отделенных от топливного элемента теплообменниками.

Закон сохранения массы реализуется следующими соотношениями:

$$W_m^3 = \alpha \sigma W_m^4, \quad (2)$$

$$W_m^{\text{H}_2} = k_F W_m^4, \quad (3)$$

$$W_m^{\text{O}_2} = \frac{M^{\text{O}_2}}{2M^{\text{H}_2}} W_m^{\text{H}_2}, \quad (4)$$

$$W_m^{\text{H}_2\text{O}} = W_m^{\text{H}_2} + W_m^{\text{O}_2}, \quad (5)$$

$$W_m^5 = (1 - k_F) W_m^4, \quad (6)$$

$$W_m^6 = W_m^3 - W_m^{\text{O}_2} + W_m^{\text{H}_2\text{O}}. \quad (7)$$

Здесь верхние индексы обозначают рабочие тела в соответствующих точках схемы, исключение – виртуальные (обменные) рабочие тела, обозначенные формулами молекулы. Нижний индекс m означает расход соответствующего рабочего тела. Другие идентификаторы: α – коэффициент избытка окислителя, σ – стехиометрический коэффициент, k_F – коэффициент использования топлива, M^{O_2} , M^{H_2} – молекулярные веса.

Закон сохранения энергии реализуется в определениях энтальпийного и энтропийного эффектов электрохимической реакции (ΔH и ΔS) и эффекта по функции Гиббса ΔG :

$$\Delta H = W_m^5 W_h^5 + W_m^6 W_h^6 - W_m^3 W_h^3 - W_m^4 W_h^4, \quad (8)$$

$$\Delta S = W_m^5 W_s^5 + W_m^6 W_s^6 - W_m^3 W_s^3 - W_m^4 W_s^4, \quad (9)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (10)$$

Если известна величина коэффициента нагрузки k , определяющего выходную электрическую мощность реакции по формуле

$$P^{\text{el}} = -k \Delta G, \quad (11)$$

то уравнений (1)–(11) и определения тепловой мощности реакции

$$Q = \Delta H - P^{\text{el}} \quad (12)$$

достаточно для расчета термодинамической эффективности процессов преобразования энергии в гибридных схемах, частью которых может являться схема топливного элемента типа НТ PEMFC (рис. 1). В этой ситуации термодинамический КПД η_T и электродвижущая сила (ЭДС) электрохимической реакции E_0 непосредственно в расчетах не участвуют:

$$\eta_T = \frac{\Delta G}{\Delta H}, \quad E_0 = \frac{-\Delta G M^{\text{H}_2}}{2 F k_F W_m^3}. \quad (13)$$

Естественный источник получения информации о коэффициенте нагрузки k – это экспериментальные работы, где обязательно приводятся вольт-амперные характеристики конкретного типа топливного элемента, из которых можно выбрать характерные значения плотности тока j и рабочего напряжения ячейки V_c . В этой ситуации по ЭДС определяется

$$k = V_c / E_0$$

и проводится термодинамический анализ с помощью уравнений (1)–(12). Открывается возможность для экономического анализа, так как по плотности тока можно найти рабочую площадь топливного элемента A , которая и определяет в основном стоимость:

$$A = \frac{P^{\text{el}}}{i_c V_c}.$$

В некоторых экспериментальных работах дается эффективное сопротивление мембранно-электродного узла R_{MEA} . В этом случае k определяется по формуле

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

Значение коэффициента нагрузки k для выполнения термодинамического анализа по изложенному алгоритму может быть получено также с помощью физического моделирования топливного элемента.

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НТ PEMFC

Высокотемпературный топливный элемент с протонно-обменной мембраной (НТ PEM) является примером источника низкопотенциального тепла в диапазоне температур 393–473 К.

Одномерная модель электрохимического процесса в направлении течения топлива в подводящем канале приемлема в рамках термодинамического моделирования энергетической установки [8]. Вариант системы одномерных уравнений

для топливного элемента с протонно-обменной мембраной (PEM) в предположении параллельного течения топлива и окислителя может выглядеть так:

– выражение для определения рабочей поверхности

$$\frac{dA}{dx} = L, \quad (14)$$

– уравнения сохранения для компонентов

$$\frac{dM_i}{dx} = N_i L, \quad i \in \{H_2, O_2, H_2O\}, \quad (15)$$

– выражение для определения электрической мощности

$$\frac{dP^{el}}{dx} = V_c i_c L, \quad (16)$$

– выражение для определения производства тепла

$$\frac{dQ}{dx} = -\Delta h N_{H_2} L - \frac{dP^{el}}{dx}. \quad (17)$$

Здесь x – координата вдоль потока рабочих тел, м; L – ширина ячейки, м; A – рабочая поверхность элемента, м²; M_i – мольный расход компонентов, моль с⁻¹; N_i – плотность потока компонентов, моль м⁻² с⁻¹; P^{el} – выходная электрическая мощность, Вт; V_c – напряжение ячейки, В; i_c – плотность тока в ячейке, А м⁻²; Q – тепловыделение, Вт; Δh – энтальпийный эффект электрохимической реакции, Дж моль⁻¹.

Начальные условия задачи Коши (система дифференциальных уравнений с заданными начальными условиями) для всех фазовых координат, кроме M_{H_2} и M_{O_2} , нулевые. M_{H_2} определяет единичную мощность установки, а $M_{O_2} = \alpha M_{H_2} / 2$, где α – коэффициент избытка окислителя.

В правой части уравнений системы (14)–(17) плотности потока N_i определяются только плотностью тока:

$$N_{H_2} = -\frac{i_c}{2F}, \quad N_{O_2} = -\frac{i_c}{4F}, \quad N_{H_2O} = \frac{i_c}{2F}. \quad (18)$$

Напряжение ячейки V_c в упрощенном виде (например, [9]) рассчитывается как

$$V_c = E_R - \eta_{ohm} - \eta_c, \quad (19)$$

где E_R – обратимый ЭДС ячейки; $\eta_{ohm} = i_c R_{int}$ – омическая поляризация, R_{int} – внутреннее сопротивление, Ом м² [9]; η_c – катодная поляризация. Обратимый ЭДС ячейки определяется формулой Нернста

$$E_R = E_0(T) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{0.5}}{p_{H_2O}} \right),$$

$$E_0(T) = -\frac{1}{2F} (h_{H_2O} - h_{H_2} - 0.5h_{O_2} - T(s_{H_2O}(T) - s_{H_2}(T) - 0.5s_{O_2}(T))). \quad (20)$$

Парциальные давления связаны с мольными концентрациями в зоне реакции, которые явля-

ются решением задачи Коши на катодном газодиффузионном слое:

$$p_i = C_i \frac{RT}{101300}, \quad (21)$$

$$\frac{dC_i}{dy} = \frac{N_i - \varepsilon_c C_i u}{\varepsilon_c D_i^{eff}}, \quad i \in \{O_2, H_2O\}, \quad u = \frac{\sum N_i}{\sum C_i}. \quad (22)$$

Начальные условия для уравнений (22) на границе катод–канал подвода кислорода определяются молярными расходами компонентов:

$$C_i = \frac{p M_i}{RT \sum M_j}. \quad (23)$$

Активационная поляризация на катоде η_c рассчитывается в зависимости от плотности тока и концентраций компонентов в реакционной зоне

$$i_c = i_0 \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right)^{\gamma_c} \left[\exp \left(\frac{\alpha_c F \eta_c}{RT} \right) - \exp \left(\frac{\alpha_a F \eta_c}{RT} \right) \right] \quad (24)$$

со следующими константами: $i_0 = 0.2$, $\gamma_c = 1$, $\alpha_c = 1$, $\alpha_a = 0.5$, $C_{O_2}^{ref} = 3.39$ (используются для уравнения (1) в [9]).

Дифференциальные уравнения (22), включенные в расчет правых частей (14)–(17), приводят размерность задачи к 1D + 1D. Задача становится одномерной, если воспользоваться аппроксимационной процедурой, разработанной в [10]:

$$V_c = E_R - b \ln \left(\frac{f_\lambda i_c}{j_*} \right) + b \ln \left(1 - \frac{f_\lambda i_c}{j_{lim}} \right) - Ri_c,$$

$$f_\lambda = -\alpha \left(1 - \frac{1}{\alpha} \right).$$

Для данного уравнения в [10] предложены следующие константы: $b = 0.048$, $j_{lim} = 1.34 \times 10^4$, $j_* = 0.15$, $R = 0.26 \times 10^{-4}$. Они достаточно хорошо имитируют функциональность уравнений (19)–(24).

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

В качестве свободного параметра изложенной модели можно рассматривать рабочую температуру в физических пределах 393–473 К и плотность тока в достигнутых в эксперименте пределах – до 0.5 А/см².

На рис. 2 представлена зависимость коэффициента нагрузки, вычисленного в рамках физической модели по формуле $k = -P^{el} / \Delta G$, от площади рабочей поверхности A при вариации плотности тока в диапазоне 0.1–0.5 А/см² и следующих параметрах модели:

- температура реакции $T = 433$ К;
- давление $p = 0.1$ МПа;
- расход водорода $M_{H_2} = 1$ моль/с;
- окислитель – воздух;
- стехиометрический коэффициент $\sigma = 34.2$;
- коэффициент избытка окислителя $a = 3$.

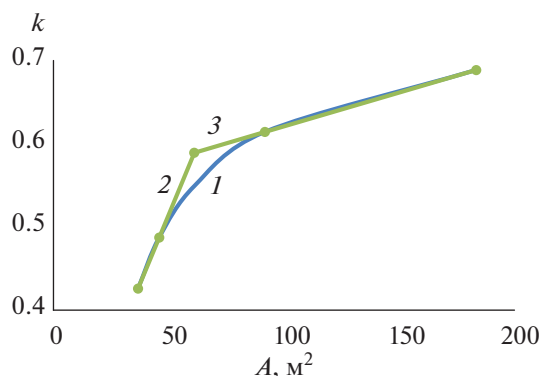


Рис. 2. Зависимость коэффициента нагрузки k от площади рабочей поверхности A .

Переменная по оси абсцисс рис. 2 – площадь рабочей поверхности A – отражает стоимостную характеристику мембранно-электродного узла топливного элемента, а переменная по оси ординат k прямо пропорциональна мощности. В экономических терминах эта кривая представляет собой зависимость прибыли от затрат. Приблизительно она аппроксимируется ломанной из двух участков: 2 – быстрый рост, 3 – медленный рост. Принцип здравого смысла в оптимизации говорит, что затраты следует ограничивать точкой перегиба.

Найдены таким образом приближенные точки перегиба кривых $k = f(A)$ для трех значений рабочих температур. Значения A в этих точках отличаются слабо ($\approx 61 \text{ м}^2$) и соответствуют плотности тока 0.3008 А/см^2 при $T = 463 \text{ К}$ и 0.2995 при 403 К . Похоже, что этой вариацией можно пренебречь и принять в качестве оптимальной плотности тока для всех температур 0.3 А/см^2 . В табл. 1 приведены характеристики топливного элемента для рассмотренных трех значений рабочей температуры. Здесь коэффициент нагрузки k является интерфейсом между физической и термодинамической моделями, значения электрической и тепловой мощности топливного элемента могут быть определены по k и с помощью нуль-мерной термодинамической модели.

Данные табл. 1 демонстрируют снижение электрической мощности с ростом рабочей температуры. Причиной является некоторое снижение ЭДС (13), но в основном это результат увеличения

активационной поляризации на катоде η_c (20). Снижение электрической мощности сопровождается ростом тепловой мощности Q , что является дополнительным поводом обратить внимание на утилизацию этой мощности.

УТИЛИЗАЦИЯ ГЕНЕРИРУЕМОГО ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ ТЕПЛА

Согласно табл. 1, рассматриваемый топливный элемент преобразует в электричество не более половины располагаемого энтальпийного эффекта электрохимической реакции. И если для низкотемпературных топливных элементов типа PEMFC генерируемое тепло просто записывается в разряд потерь вследствие слишком низкой температуры (по крайней мере, с точки зрения производства электроэнергии), то поступать так же в случае НТ PEMFC было бы непростительным расточительством и вредительством с точки зрения борцов с глобальным потеплением.

Расчетная схема НТ PEMFC (рис. 1) показывает теплообменники на линиях подвода топлива и окислителя – 2–4, 1–3. Они получают тепло от охлаждения продуктов сгорания в теплообменнике 7–8. Выше рассмотрены модели при постоянной температуре, поэтому температура топлива и окислителя на входе в ячейку должна быть равна рабочей температуре реакции. Это значит, что температура продуктов сгорания на входе в теплообменник 7 должна быть выше рабочей температуры на величину больше минимального температурного напора. Расчеты показывают, что минимальный температурный напор 35 К обеспечивается снижением коэффициента использования топлива от 1 до ~ 0.95 и дожиганием остатка топлива при смешении в точке 7 с потоком окислителя.

Опыт подсказывает, что в диапазоне температур $393\text{--}473 \text{ К}$ оптимальный утилизационный цикл надо искать в классе циклов Ренкина, но для простоты можно ограничиться хорошо знакомым и надежно моделируемым паротурбинным блоком на водяном паре без перегрева. Имеются хорошие программы аппроксимации теплофизических свойств воды и водяного пара, необходимых для расчета цикла Ренкина [11].

На рис. 3 приведены суммарные TQ -диаграммы источников и стоков тепла в гибридной энергетической установке с топливным элементом и паровой турбиной для рабочих температур 403 и 463 К . Источников тепла два: топливный элемент, отвечающий за горизонтальную часть диаграммы, и теплообменник 7–8, отвечающий за наклонные части. Левые наклонные части диаграмм практически эквидистантны по температуре. Это объясняется тем, что здесь происходит передача тепла от продуктов сгорания к реагентам при небольшой разнице по теплоемкости. Горизонтальная часть диаграммы стоков соответствует испарению воды – рабочего тела цикла Ренкина. Правая наклонная часть диаграммы стоков складывается из нагрева

Таблица 1. Характеристики топливного элемента при вариации рабочей температуры

| $T, \text{ К}$ | $P^{\text{el}}, \text{ кВт}$ | $Q, \text{ кВт}$ | k |
|----------------|------------------------------|------------------|------|
| 403 | 126.8 | 104.2 | 0.58 |
| 433 | 120.1 | 111.2 | 0.55 |
| 463 | 113.3 | 118.3 | 0.52 |

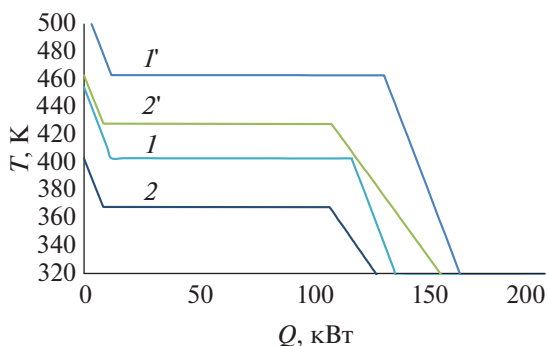


Рис. 3. Суммарные TQ -диаграммы источников (1, 1') и стоков (2, 2') тепла для рабочих температур 403 и 463 К.

Таблица 2. Характеристики гибридной энергетической установки – топливный элемент с утилизационным циклом Ренкина при вариации рабочей температуры

| T, K | η_{el} | η_{ST} | η_s | P^{el} | P^{ST} | P^S |
|--------|-------------|-------------|----------|----------|----------|-------|
| 403 | 0.522 | 0.110 | 0.570 | 126.8 | 11.7 | 138.5 |
| 433 | 0.494 | 0.159 | 0.568 | 120.1 | 18.1 | 138.2 |
| 463 | 0.465 | 0.200 | 0.564 | 113.3 | 24.1 | 137.4 |

Примечание. el – топливный элемент, ST – паровая турбина, S – сумма.

реагентов и воды до точки кипения. Здесь производные диаграмм сильно различаются, и минимальный температурный напор между диаграммами образуется в правой нижней части рисунка в процессе управления абсциссами диаграммы стоков с помощью расхода рабочего тела турбины.

КПД η и мощность P гибридной энергетической установки – по отдельным генерирующим элементам и в сумме – представлены в табл. 2 для трех значений рабочей температуры. КПД топливного элемента снижается с ростом температуры, что очевидно в связи со снижением электрической мощности в табл. 1. КПД и мощность паротурбинного блока (η_{ST} и P^{ST}) увеличиваются в два раза при увеличении температуры от 403 до 463 К, но этого оказывается недостаточно, чтобы переломить падающую тенденцию суммарной мощности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нуль-мерная термодинамическая модель топливного элемента оказалась вполне приемлемой для моделирования гибридных энергетических установок с различными генерирующими элементами. Ее интерфейс с физической моделью топливного элемента может сводиться к единственному параметру – коэффициенту нагрузки –

отношению электрической мощности к энергии Гиббса электрохимической реакции.

С помощью термодинамической и физической моделей определены характеристики высокотемпературного топливного элемента с протонно-обменной мембраной (НТ PEMFC) в диапазоне температур 403–463 К, а также характеристики гибридной энергетической установки с утилизацией тепла от топливного элемента паровой турбиной.

КПД и мощность топливного элемента падают с ростом температуры. По-видимому, для этого типа топливного элемента оптимальны минимальные температуры, сохраняющие идентичность типа, т.е. чтобы электрохимическая реакция шла с образованием пара, а не воды.

КПД и мощность паротурбинного блока увеличиваются в два раза с ростом температуры в пределах рассмотренного диапазона. Однако этого недостаточно для повышения суммарных характеристик. Возможно, этого можно достичь выбором оптимального рабочего тела для цикла Ренкина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kivisaari T., Bjornbom P., Sylwan C.* Studies of Biomass Fuelled MCFC Systems // *J. Power Sources.* 2002. V. 104. P. 115.
2. *Li M., Rao A.D., Brouwer J., Samuelsen G.S.* Design of Highly Efficient Coalbased Integrated Gasification Fuel Cell Power Plants // *J. Power Sources.* 2010. V. 195. P. 5707.
3. *Chan S.H., Ho H.K., Tian Y.* Modelling of Simple Hybrid Solid Oxide Fuel Cell and Gas Turbine Power Plant // *J. Power Sources.* 2002. V. 109. P. 111.
4. *Leucht F., Bessler W.G., Kallo J., Friedrich K.A., Müller-Steinhagen H.* Fuel Cell System Modeling for Solid Oxide Fuel Cell/Gas Turbine Hybrid Power Plants. Part I: Modeling and Simulation Framework // *J. Power Sources.* 2011. V. 196. P. 1205.
5. *Белов Г.В., Иорши В.С., Юнгман В.С.* Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием ИВТАНТЕРМО для Windows // *ТВТ.* 2000. Т. 38. № 2. С. 191.
6. Aspen Plus® – AspenTech. aspentech.com/products/aspen-plus.aspx
7. *Bartlett M.* Developing Humidified Gas Turbine Cycles. Doct. Thesis. Stockholm: Royal Institute of Technology, 2002.
8. *Иванов П.П.* Термодинамическое моделирование энергетических установок с твердооксидным топливным элементом // *ТВТ.* 2011. Т. 49. № 4. С. 627.
9. *Hu J., Zhang H., Zhai Y., Liu G., Hu J., Yi B.* Performance Degradation Studies on PBI/H₃PO₄ High Temperature PEMFC and One-Dimensional Numerical Analysis // *Electrochimica Acta.* 2006. V. 52. P. 394.
10. *Kulikovskiy A., Oetjen H.-F., Wannek Ch.* A Simple and Accurate Method for High-temperature PEMFuel Cell Characterisation // *Fuel Cells.* 2010. V. 10. P. 363.
11. *Александров А.А., Григорьев Б.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во МЭИ, 1999.