

新型阳极循环 SOFC 工艺模拟与分析

姚辉超*, 隋依言, 王秀林, 伍思达, 侯建国
(中海石油气电集团技术研发中心, 北京 100028)

摘要:以 50 kW 固体氧化物燃料电池发电系统工艺为计算基础,通过 Aspen Plus 软件搭建了 SOFC 工艺流程计算模型,设定了模型假设和初始输入条件,讨论了原料气组成、温度、压力、循环气比例等操作条件影响情况,分析了电堆温度控制手段的思路和效果。结果表明,水汽比例、阳极循环气比例、阴极空气量 3 种温度控制手段均能实现温度的调控,同时 3 种控制手段在操作条件和连锁方面分别具有不同调控范围和适用条件。水汽比例调节适用于发电系统全局性的调节,一旦确定尽量不要轻易调整,是系统维持稳定运行的保障;阳极循环气比例在调节燃料利用转化效率方面具有重要意义;阴极空气是目前最常用的调节电堆温度的首选手段。

关键词: Aspen Plus 模拟; SOFC; 阳极循环; 温度控制

中图分类号: TM911.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)11-0224-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.041

Simulation and analysis of novel anode circulating SOFC process

YAO Hui-chao*, SUI Yi-yan, WANG Xiu-lin, WU Si-da, HOU Jian-guo

(Technology R & D Center, CNOOC Gas & Power Group, Beijing 100028, China)

Abstract: A SOFC process calculation model is established through Aspen Plus software by taking a 50 kW solid oxide fuel cell power generation system process as the calculation basis. The model hypothesis and initial input conditions are specified, and the influences of raw gas composition, temperature, pressure, circulating gas proportion and other operating conditions are explored. The idea and effect of reactor temperature control are analyzed. The results show that water vapor ratio, anode circulating gas ratio and cathode air volume each can control the temperature, and these three control methods have different control ranges and applicable conditions in operation conditions and linkage. Water vapor ratio adjustment method is suitable for the overall adjustment of the power generation system. Once it is determined, it should not be easily adjusted to ensure the stable operation of the system. The adjustment of anode circulating gas ratio plays an important role in regulating fuel conversion efficiency. At present, cathode air volume adjustment method is the preferred method to adjust reactor temperature.

Key words: Aspen Plus simulation; SOFC; anode circulating; temperature control

分布式能源发电是将可再生能源和更高效率的发电系统纳入能源基础设施的必要条件。固体氧化物燃料电池(SOFC)系统可以用天然气或氢气为燃料产生电能,当采用热电联产时,表现出很高的整体效率,能够达到 85%~90%。热电联产的研究通常集中于电和热;纯氢气也可以在这些系统中产生作为能源的联合产物,从而产生热量、氢气和电力^[1-3]。

近年来固体氧化物燃料电池研究的备受关注,很大程度上源于对有效的、低碳能源转换装置的设计和实施的迫切需要。SOFC 是目前最有前景的一种新技术,低污染、高发电效率、低噪音和低运营成本,未来发展潜力巨大。低碳环保和能源转型,促使清洁高效的固体氧化物燃料电池技术快速发展,通过使用氢气、甲醇和天然气等低碳清洁能源,提高发电效率。基于 SOFC 技术高温运行的特点,其商业化运行应用依赖于许多关键的设计参数,如可靠性、耐

久性、长期稳定性等。此外,对电堆的温度控制至关重要^[4-6]。

本文中通过 Aspen Plus 模拟软件,搭建了以天然气为原料气的 50 kW 新型阳极循环固体氧化物燃料电池工艺流程计算模型,以及多级热平衡换热网络工艺模型,开展物料平衡计算和能量平衡计算,研究了原料气组成、温度、压力、循环气比例对 50 kW 新型阳极循环固体氧化物燃料电池影响因素分析,讨论了不同电堆温度控制手段的效果和差异,为阳极循环固体氧化物燃料电池的技术开发和系统设计提供指导和建议。

1 Aspen Plus 模拟甲烷化工艺

利用 Aspen Plus 软件搭建了固体氧化物燃料电池工艺流程计算模型^[7-8],本模型包括了天然气的蒸汽重整反应、固体氧化物燃料电池阳极和阴极反

收稿日期:2023-02-01;修回日期:2023-09-11

基金项目:国家重点研发计划“氢能专项”(2021YFB4001405)

作者简介:姚辉超(1986-),男,硕士,高级工程师,主要从事氢能、固体氧化物燃料电池与电解池等方面的技术研究,通讯联系人,010-84521509, yaohch@cnooc.com.cn。

应、电堆外部多级外部换热网络,开展物料平衡计算和能量平衡计算,研究了原料气组成、温度、压力、循环气比例等操作条件对 50 kW 新型阳极循环固体氧化物燃料电池影响因素分析,分析了电堆温度控

制手段的效果和差异。

1.1 模型搭建

Aspen Plus 软件搭建的新型阳极循环固体氧化物燃料电池工艺流程见图 1。

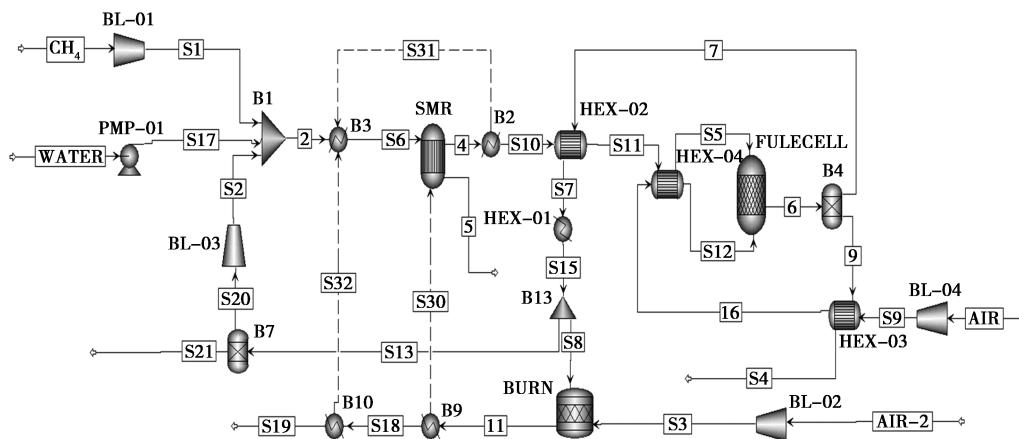


图 1 新型阳极循环固体氧化物燃料电池工艺流程

本文中的阳极循环工艺流程中,经过风机 BL-01 增压后的天然气与经过泵 PMP-01 增压后的水,以及来自 SOFC 电堆阳极出口循环气,3 种气体混合后进入重整反应器 SMR 中,发生天然气水汽变换反应,得到富含氢气的重整气体。重整后的气体经过电堆阳极加热器 HEX-02 加热后,进入温度平衡器 HEX-04,与阴极入口气体进行温度均衡,尽量减小进入阴极和阳极 2 种气体的温差,均温后的重整气体进入电堆阳极发生电化学反应, H_2 失去电子生成 H^+ ,失去的电子从外电路输出。电堆阳极出口气体温度较高,进入电堆阳极入口加热器 HEX-02 将热量换给阳极入口的重整气体后进一步通过冷却器 HEX-01 冷却,然后按照一定比例分为 2 股,一股作为循环气体经过风机 BL-03 加压后与天然气和水混合进入重整器。另一股作为燃料进入燃烧器与空气充分混合后燃烧,为天然气重整提供热量。

在本工艺流程中,电堆阴极所需要的空气首先经过风机 BL-04 进行加压,然后进入电堆阴极换热器,与来自电堆阴极出口的高温气体进行换热,紧接着进入温度均衡器 HEX-04,与阳极入口气体进行温度均衡,尽量减小进入阴极和阳极 2 种气体的温差,均温后的空气进入电堆阴极发生电化学反应, O_2 得到电子生成 O^{2-} , O^{2-} 离子通过电解质层扩散到阳极层与 H^+ 结合生成 H_2O ,完成发电过程。

1.2 模型假设及参数设置

1.2.1 模型假设

假设 1:天然气中硫是微量,不影响天然气蒸汽

重整反应和 SOFC 电堆电化学反应。

假设 2:天然气与水发生水汽变换反应,不考虑其他副反应。

假设 3:电堆反应温度 $650 \sim 850^\circ\text{C}$,燃烧器工作温度 $850 \sim 950^\circ\text{C}$,甲烷 SMR 重整反应器温度为 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 。

假设 4:SOFC 电堆一次转化效率为 $60\% \sim 70\%$ 。

1.2.2 参数设置

天然气原料输入条件

温度:设定 20°C ;压力:3 kPa;摩尔流量:650 mol/h; CH_4 摩尔分率:1。

水的输入条件

温度:设定 20°C ;压力:3 kPa;摩尔流量:2 500 mol/h; H_2O 摩尔分率:1。

阴极空气输入条件

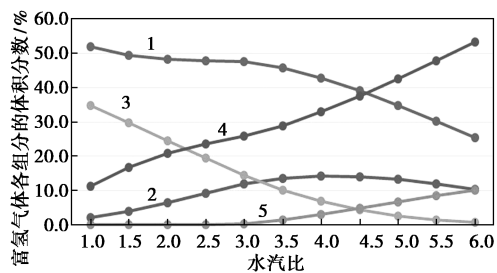
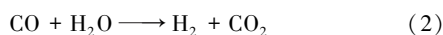
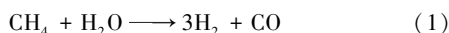
温度:设定 20°C ;压力:3 kPa;体积流量:25 000 L/min; N_2 摩尔分率:0.78; O_2 摩尔分率:0.22。

2 模拟结果分析

2.1 水汽比对结果的影响分析

天然气和水的比例是固体氧化物燃料电池至关重要的控制条件,不同比例的水汽比直接影响天然气重整的富氢气体成分,进而影响 SOFC 电堆电化学反应转化的效果。固定天然气输入条件不变,改变水的加入量,研究水汽比 2.0~5.0 范围内的影响情况,考察富氢气体组成和电堆反应温度结果影响情况。

从图 2 数据分析可知,不同水汽比对天然气重整的影响明显,随着水汽比从 1 增加至 6,进入重整反应器中水蒸汽体积占比从 10% 增加到 55%,富氢气体中氢气、一氧化碳的含量逐渐降低,其中氢气体积分数从 52% 下降至 24%,尤其是水汽比例大于 3 时,富氢气体中氢气含量下降趋势更加明显。富氢气体中甲烷的含量呈现出与水汽比变化趋势一致,随着水量增加甲烷含量逐渐增加,此外在水汽比例大于 3 时,富氢气体中甲烷含量同样增加趋势更加明显。另外,随着水蒸汽含量的增加,富氢气体中 CO 和 CO₂ 的含量呈现出不同的变化趋势,其中 CO 含量始终下降趋势,而 CO₂ 呈现出先增加后降低的趋势,并且在水汽比例大于 3 时,CO₂ 含量出现了高于 CO 含量的现象。主要原因是在天然气的重整反应中主要发生甲烷和水蒸汽的重整变换反应(1)和(2)^[9-10],在反应(1)中生成 CO,其中 CH₄:H₂O 为 1:1,在反应(2)中 CO 和水蒸汽继续反应生成氢气和 CO₂。因此当水蒸汽含量较低时,反应(1)是主要反应,随着水蒸汽含量增加,反应(2)成为主反应。但是当水蒸汽过量时,CO₂ 被明显稀释,浓度明显会降低。



体积分数:1—H₂;2—CO₂;3—CO;4—H₂O;5—CH₄

图 2 水汽比对富氢气体组成的影响

从图 3 数据分析可知,不同水汽比对电堆反应温度的影响也非常明显,随着进入重整反应器中水蒸汽含量的增加,电堆反应温度逐渐降低。同样出

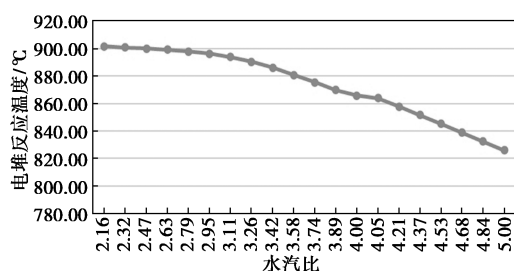


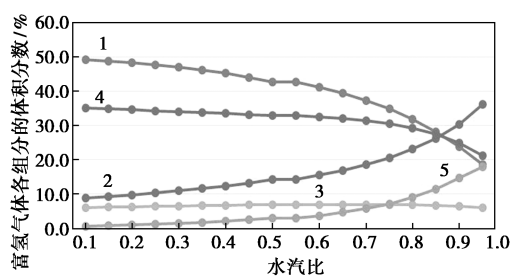
图 3 水汽比对电堆反应温度的影响

现水汽比例大于 3 时,电堆反应温度下降趋势更加明显的现象。

2.2 阳极循环气比例对结果的影响分析

为了进一步提高燃料利用效率,本文中设计了电堆阳极出口气循环路径,主要目的是让通过电堆的燃料气利用阳极循环路径再次与富氢气体混合进入电堆阳极进行第二次电化学反应将化学能转化为电能,达到提高发电效率的目的。为了研究阳极循环气体循环比例对燃料电池发电效率的影响,利用 Aspen Plus 软件模拟了电堆阳极出口气在 0~1 范围内的影响情况,考察富氢气体组成、电堆反应温度、燃烧器的温度结果影响情况。

从图 4 分析得知,随着阳极循环气体比例的增加,电堆阳极入口富氢气体中氢气的含量显著降低,在阳极循环气比例在 0.1~0.45 范围内时,富氢气体中氢气含量减少的速率比较平缓,但是当阳极循环气比例在 0.45~0.9 范围内时,氢气含量下降速率比较陡峭。这种现象说明,为了有效提高电堆燃料的利用效率,阳极循环气的比例需要控制在 0.45 以上,低于 0.45 的循环气比例对提升燃料利用效率不明显。图 4 还显示了富氢气体中甲烷含量随着阳极循环气量增加的变化规律,分析得出,由于天然气重整效率非常高,富氢制氢中甲烷含量本身已经很低(不高于 3%),因此增加循环气的比例,只是起到稀释电堆入口富氢气体中甲烷浓度的作用,因此甲烷浓度轻微减低,变化程度不明显。



体积分数:1—H₂;2—CO₂;3—CO;4—H₂O;5—CH₄

图 4 阳极循环气比例对富氢气体组成的影响

2.3 阴极空气气量对结果影响分析

基于固体氧化物燃料电池氧负离子传导的特性,决定了阴极空气中氧气的含量需要过量,需要足够的氧负离子从电堆阴极经过电解质达到阳极与氢气和一氧化碳反应转化为二氧化碳和水。此外,由于在电堆发生的电化学反应是放热的,需要通过过量空气带走电堆内部的热量,使得电堆的发电效率维持在较高的反应水平。

从图 5 分析,随着阴极空气量逐渐增加,电堆反应温度下降也比较明显。尤其在 1 500~2 500 L/min 范围内,电堆反应温度降低陡峭,下降速度相对较快。在 2 500~5 000 L/min 范围内,随着阴极空气量的增加,电堆反应温度下降速率相对平缓。电堆反应温度越低,对密封材料耐高温性能要求降低,但是反应效率和速率也同时降低。因此,电堆反应温度必须控制在合理的温度范围内,空气量过量程度也需要综合考虑,选择合适比例。

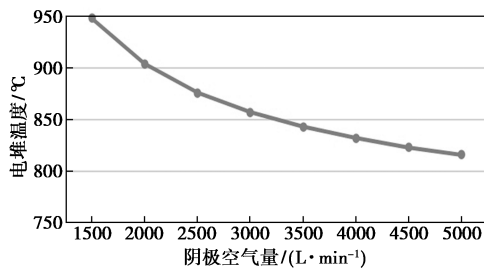


图 5 阴极空气量对电堆温度影响

2.4 电堆温控手段

3 种电堆的温控手段见表 1。

表 1 3 种温度调控方式

温控方式	手段一 调节水汽比例	手段二 调节循环气比例	手段三 调节阴极空气量
温度调控思路	通过调节水的用量,直接改变天然气重整器入口原料的组成,进而调节重整器的效率,调节电堆阳极入口	通过改变阳极出口循环气和进入燃烧器的分配比例,起到了双重调节的作用,增加循环气量势必会减少进入循环气的气量,从 2 条路径降低反应温度	阴极空气的作用既是反应物同时又是从电堆带走热量的载体
温度调控效果	从根本上调节反应燃料的用量和组成,温度调控直接、快速、连锁因素多	调节反应燃料的深度,改变燃料利用率,温度调控缓和、适合微调	直接改变阴极反应物的用量,改变电堆散热载体的量,直接、简单、流程短

3 结论

以 Aspen Plus 模拟软件搭建了固体氧化物燃料电池工艺流程计算模型,确定模型假设和初始输入条件,讨论了原料气组成、温度、压力、循环气比例等操作条件影响因素,分析了电堆温度控制手段的思路和效果,得出以下结果。

(1) 水汽比例的改变对富氢气体组成和电堆反应程度影响非常明显,温度调节控制直接快速,但是连锁因素多,对发电系统整体影响显著,属于牵一发而动全身的主要控制和调节手段,建议在开停车或者紧急情况下作启动调节功能,正常工况下,一旦确定,尽量不要改变。

(2) 阳极循环气比例在 0.5 以下时,对温度调节效果并不明显,但是当循环气体占比达到 50% 以上时,对温度调控效果明显,因此可以作为微调和大幅度调节 2 种模式进行操作。当发电系统需要微调时,可以在 0~0.5 范围内调节阳极循环气量;当发电系统需要大幅度调节时,可以在 0.5~1 范围内调节阳极循环气量。

(3) 阴极空气量对电堆温度影响程度明显,阴极空气具有反应物和热载体 2 种角色,同时,阴极空气调节流程短,对系统其他操作条件连锁反应影响小,因此目前固体氧化物燃料电池发电系统的温度调节方式中,改变阴极空气用量是优先考虑的手段。

参考文献

- [1] 余剑峰,罗凌虹,程亮,等.固体氧化物燃料电池材料的研究进展[J].陶瓷学报,2020,41(5):613-626.
- [2] 陈烁烁.固体氧化物燃料电池产业的发展现状及展望[J].陶瓷学报,2020,41(5):627-632.
- [3] Cinti G, Bidini G, Hemmes K. Comparison of the solid oxide fuel cell system for micro CHP using natural gas with a system using a mixture of natural gas and hydrogen[J]. Appl Energy, 2019, 238: 69-77.
- [4] 刘少名,邓占锋,徐桂芝,等.欧洲固体氧化物燃料电池(SOFC)产业化现状[J].工程科学学报,2020,42(3):278-288.
- [5] 吴雨泽,王宇喆,范红途.固体氧化物燃料电池(SOFC)系统的研究现状[J].能源研究与利用,2019,(1):40-46.
- [6] 韩敏芳.固体氧化物燃料电池(SOFC)技术进展和产业前景[J].民主与科学,2017,(5):25-26.
- [7] Amirpiran A, Periasamy V, Moses O, et al. Solid oxide fuel cell reactor analysis and optimisation through a novel multi-scale modelling strategy[J]. Computers and Chemical Engineering, 2015, 78:10-23.
- [8] Hauck M, Herrmann S, Spliethoff H. Simulation of a reversible SOFC with aspen Plus[J]. Int J Hydrogen Energy, 2017, 42:10329-10340.
- [9] Biert L V, Visser K, Aravind P V. A comparison of steam reforming concepts in solid oxide fuel cell systems[J]. Appl Energy, 2020, 264:114748.
- [10] 陈建颖,曾凡蓉,王绍荣,等.固体氧化物燃料电池关键材料及电堆堆技术[J].化学进展,2011,23(S1):463-469. ■