

Сравнительный анализ схем энергоустановок, использующих углерод в качестве топлива электрохимических генераторов

П. П. Иванов и Е. А. Киселева

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

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

Статья поступила в редакцию 23 ноября 2018 г.

Аннотация. С помощью термодинамического моделирования исследуются некоторые альтернативы, возникающие при рассмотрении угля как топлива для электрохимической энергетической установки: газификация или прямое окисление, воздушная или кислородная газификация, прямое окисление углерода до окиси или до двуокиси. Показано, что установка с воздушной газификацией углерода и с твердооксидным топливным элементом (SOFC — Solid Oxide Fuel Cell) обеспечивает к.п.д. 60%. Кислородное дутье в газификаторе не повышает к.п.д. даже без учета энергетической цены кислорода. Прямое окисление углерода в топливном элементе типа DCFC (Direct Carbon Fuel Cell) может происходить с образованием CO_2 (при температуре ниже 950 К) или CO (при температуре выше 950 К). В последнем случае DCFC превращается в газификатор, и для полного использования топлива (CO) необходима вторая ступень процесса (SOFC). При температуре 1073 К одноступенчатый процесс обеспечивает к.п.д. установки 67%, а двухступенчатый — на 2.5% выше. <https://doi.org/10.33849/2018126>

1. ВВЕДЕНИЕ

Когда речь идет об углероде как о топливе, имеется в виду, что он является упрощенной моделью семейства твердых топлив: каменного угля, древесных отходов, различных видов биологического сырья. В исходном состоянии твердое топливо может использоваться только в топках котельных. Лучшими сортами каменного угля питались паротурбинные электростанции (еще недавно основа большой энергетики), но и они уже переведены на газ, и к тому же сами паровые турбины интенсивно вытесняются газовыми. Первые попытки внедрения газовых турбин на угольных электростанциях были реализованы в виде прямого сжигания угля в высоконапорном парогенераторе и работы газовой турбины на продуктах сгорания после их горячей очистки [1–4]. Однако, в конечном счете, возобладали представления о том, что в газотурбинной энергетической установке уголь может использоваться только после газификации [5]. Неудивительно, что использование топливных элементов SOFC на угольной электростанции рассматривается в основном после газификации угля [6–13]. Предполагается, что все неприятности, связанные с непростым составом угля, преодолеваются на этапе газификации, а в SOFC поступает чистый синтез-газ. Но есть ведь специальный тип топливного элемента — DCFC (Direct Carbon Fuel Cell — топливный элемент прямого окисления углерода). Иногда вместо Carbon употребляется слово Coal, но трудно представить реальный ископаемый уголь в роли анода. В экспериментах встречаются аноды из предварительно осажденного углерода, специально обработанного графита, углеродной сажи. Из подобного набора углеродных материалов самым перспективным представляется продукт термического крекинга метана, который находится в одном шаге от ископаемого природного газа. Ситуация приятна еще тем, что побочным продуктом крекинга является водород [14–17]. Есть гибридные варианты DCFC (HDCFC — Hybrid Direct Carbon Fuel Cell) [18–25], которые в принципе способны использовать реальный уголь. Это такой гибрид SOFC и MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell — жидкокарбонатный топливный элемент), когда анод представляет со-

бой пространство, заполненное расплавом карбоната, в котором находится дисперсный углеродный материал. Карбонат обеспечивает высокую скорость окисления углерода и тем самым высокую плотность тока. В проблематике угольной электрохимической установки возникает несколько ситуаций дихотомического выбора:

- газификация + SOFC или DCFC?
- газификация: воздушное дутье или кислород?
- реакция окисления углерода в DCFC: до CO_2 или CO ?

В настоящей работе эти ситуации исследуются с помощью простых термодинамических моделей с использованием углерода вместо угля.

2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КИСЛОРОДА ПРИ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ

В работах, посвященных работе SOFC на продуктах газификации угля, в основном рассматривается кислородное дутье в газификаторе [6–9], [11] и [12], и только в двух работах ([10] и [13]) — воздушное. Так что вопрос о термодинамической эффективности кислородного дутья не лишен интереса. На рисунках 1 и 2 представлены расчетные схемы термодинамической модели угольных электрохимических энергетических установок, отличающиеся только типом дутья в газификаторе: 1 — воздушное и 2 — кислородное. Параметры рабочих тел в меченых точках соответствующих схем приведены в таблицах 1 и 2, интегральные характеристики — в таблице 3. Схемы рисунков 1 и 2 рассчитаны при одинаковых расходах углерода — 1 кг/с (позиция 24). Расход пара в газификатор (поз. 23) определяется условием исчезновения сажи в продуктах. При расчете SOFC предполагается, что работает только одна электрохимическая реакция — окисление водорода — а метан и окись углерода генерируют водород в равновесных реакциях: в реакции паровой конверсии метана ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$) и в реакции сдвига ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). В таком подходе удастся довести коэффициент использования топлива до 0.99. Довести коэффициент использования до 1 нельзя в принципе, —

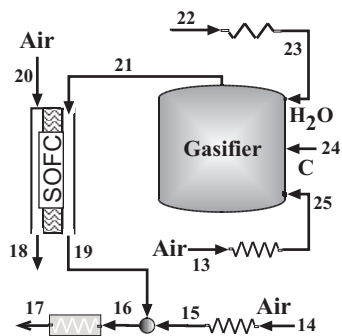


Рисунок 1. Схема угольной электрохимической энергетической установки с воздушным дутьем в газификаторе.

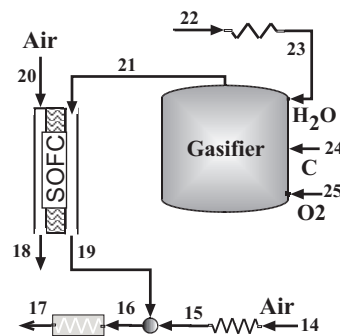


Рисунок 2. Схема угольной электрохимической энергетической установки с кислородным дутьем в газификаторе.

Таблица 1. Параметры рабочих тел в меченых точках схемы рисунка 1.

Позиция на рисунке	T, K	h, кДж/кг	G, кг/с
13	300	302.6	3.593
14	288	290.4	0.07892
15	800	828.1	0.07892
16	1118	-4544	7.144
17	300	-5707	7.144
18	288	297.3	7.561
19	1073	-4604	7.065
20	288	290.4	9.373
21	1073	-733.9	5.253
22	300	-15147	0.66
23	800	-11712	0.66
24	300	88.74	1
25	1000	1054	3.593

Таблица 2. Параметры рабочих тел в меченых точках схемы рисунка 2.

Позиция на рисунке	T, K	h, кДж/кг	G, кг/с
14	288.0	290.4	0.07825
15	800.0	828.1	0.07825
16	1135	-8176	4.434
17	300.0	-9595	4.434
18	288.0	297.3	7.494
19	1073	-8338	4.356
20	288.0	290.4	9.29
21	1073	-3123	2.56
22	300.0	-15147	0.71
23	800.0	-11712	0.71
24	300.0	88.74	1.0
25	300.0	273.0	0.8499

должно быть небольшое дожигание анодного газа, чтобы иметь источник тепла с температурой выше рабочей температуры SOFC. Это обстоятельство отражено в позициях 14–17 расчетной схемы. Кислородное дутье обеспечивает синтез-газ с большей теплотворной способностью (12838 кДж/кг против 6256), но в воздушном варианте расход синтез-газа в два раза больше (поз. 21 в таблицах 1 и 2), так что тепловая мощность топлива на входе в SOFC оказывается почти одинаковой в рассматриваемых случаях. Не удивительно, что электрическая и тепловая мощности двух схем в таблице 3 практически

Таблица 3. Интегральные характеристики энергетических установок, соответствующих схемам на рисунках 1 и 2.

	1	2
Электрическая мощность SOFC, кВт	19775	19571
Тепловая мощность SOFC, кВт	9386	9217
К.п.д. установки, %	60.3	59.68
Среднее значение э.д.с., В	0.9631	0.9618
Средний идеальный термический к.п.д.	0.7928	0.791

одинаковы. Кислородный вариант имеет к.п.д. установки на полпроцента меньше, и с точки зрения термодинамики он определенно проигрывает воздушному варианту, потому что вдобавок кислород не приходит бесплатно, есть потери энергии на его производство. Вопрос о возможности большей скорости реакций в газификаторе в кислородном варианте здесь не рассматривается.

3. ВЫБОР РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДА В HDCFC

Схема прямого окисления углерода в HDCFC может выглядеть так, как показано на рисунке 3. Подогретый до рабочей температуры электрохимического процесса углерод (поз. 2) подается в поток рециркулирующего карбоната (поз. 12) и далее в анод топливного элемента. Если предположить, что единственной электрохимической реакцией является окисление углерода до CO₂, то коэффициент использования топлива можно довести до величины, близкой к 1, оставив немного на дожигание, чтобы было чем греть углерод на входе. Часть схемы, ответственная за дожигание (поз. 5, 6, 9–11), аналогична рассмотренным выше элементам в схемах на рисунках 1 и 2. Результаты расчета схемы в условиях, максимально приближенных к предыдущим, приведены в таблице 4 в параметрах рабочих тел. Если же предположить, что единственной электрохимической реакцией в HDCFC является окисление углерода до CO, то HDCFC превращается в газификатор (GC, gasifier cell), а для полного использования топлива придется добавить второй топливный элемент — SOFC. Расчетная схема для такого двухступенчатого окисления углерода может выглядеть так, как показано на рисунке 4. Результаты расчета схемы в параметрах рабочих тел в условиях, идентичных с расчетом схемы рисунка 3, приведены в таблице 5. Интегральные характеристики схем на рисунках 3 и 4 приведены в таблице 6, причем для двухступенчатого окисления углерода с детализаци-

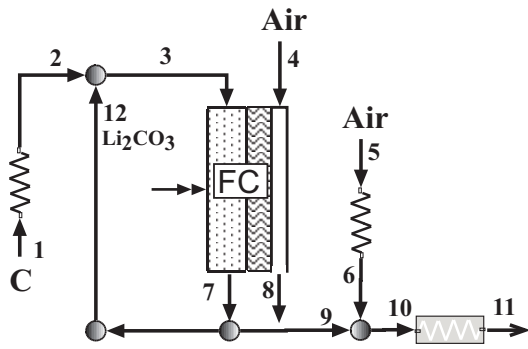


Рисунок 3. Схема прямого окисления углерода в HDCFC.

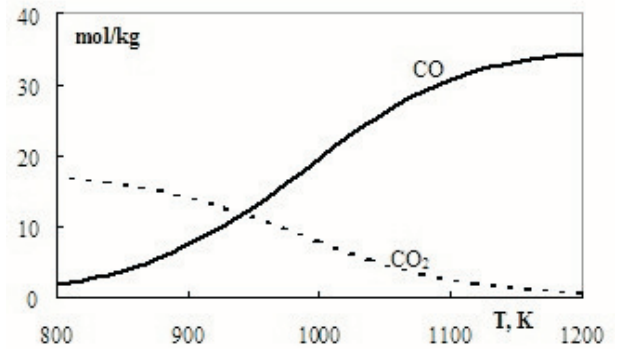


Рисунок 5. Равновесный состав газовой фазы исходной системы CO при разных температурах.

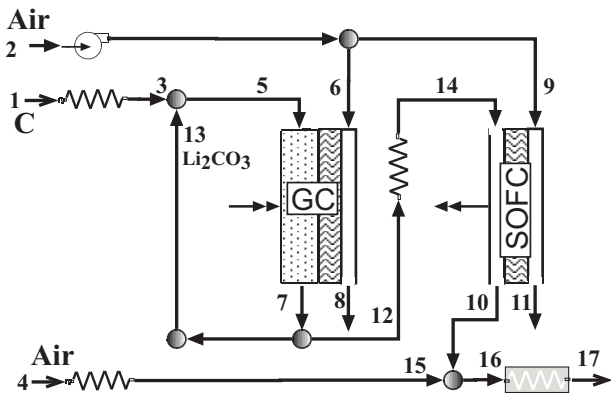


Рисунок 4. Расчетная схема двухступенчатого окисления углерода.

Таблица 5. Параметры рабочих тел в меченых точках схемы рисунка 4.

Позиция на рисунке	T, K	h, кДж/кг	G, кг/с
1	288.0	80.21	1.0
2	288.0	290.4	22.97
3	1073	1200	1.0
4	288.0	290.4	0.04596
5	1073	-6351	2.0
6	288.0	290.4	11.48
7	1073	-6195	3.333
8	288.0	294.2	10.15
9	288.0	290.4	11.48
10	1108	-7801	3.656
11	288.0	294.1	10.16
12	1073	-2892	2.333
13	1073	-13901	1.0
14	1108	-2850	2.333
15	1000	1054	0.04596
16	1147	-7691	3.702
17	300.0	-8633	3.702

Таблица 4. Параметры рабочих тел в меченых точках схемы рисунка 3.

Позиция на рисунке	T, K	h, кДж/кг	G, кг/с
1	288.0	80.21	1.0
2	1073	1200	1.0
3	1073	-6351	2.0
4	288.0	290.4	11.48
5	288.0	290.4	0.05742
6	1000	1054	0.05742
7	1073	-9167	4.64
8	288.0	298.9	8.843
9	1073	-7858	3.635
10	1108	-7719	3.692
11	300.0	-8611	3.692
12	1073	-13901	1.0

Таблица 6. Интегральные характеристики энергетических установок, соответствующих схемам на рисунках 3 (колонка FC₃) и 4 (колонки GC₄, SOFC₄ и Σ₄).

	FC ₃	GC ₄	SOFC ₄	Σ ₄
Электрическая мощность, кВт	21999	12006	10802	22808
Тепловая мощность, кВт	8526	-3708	11414	7706
Среднее значение э.д.с., В	1.023	1.079	0.9782	
Идеальный термический к.п.д.	1.067	2.09	0.7024	
К.п.д. установки, %	67.1			69.6

ей по ступеням. Цифры для колонки FC₃ иллюстрируют акцентуруемые в литературе высокие значения э.д.с, идеального термического к.п.д. и к.п.д. установки, обеспечиваемые топливным элементом типа DCFC. В двухступенчатой установке в первой ступени все характеристики лучше, чем в одноступенчатой, а во второй ступени — хуже. Но суммарный к.п.д. двухступенчатой установки на 2.5% выше по сравнению с одноступенчатой.

Значения идеального термического к.п.д. в таблице 6, которые больше 1, непривычны для энергетика, пото-

му что термин к.п.д. ассоциируется с эффективностью энергетической установки, коорая всегда меньше 1. Речь идет о принятом в электрохимии термине с четким определением [26, 27], которое приведено в Приложении на примере реакции $C+0.5O_2=CO$. Ситуация, когда идеальный термический к.п.д. электрохимической реакции больше 1, сопровождается поглощением тепла этой реакцией. Как видно из таблицы 6, в случае схемы рисунка 4 происходит подвод тепла к топливному элементу GC₄ (отрицательная тепловая мощность), а в случае схемы рисунка 3 для подпитки электрохимической реакции до-

статочной части генерируемого поляризационным сопротивлением тепла (внешнего для электрохимической реакции).

Термодинамика однозначно указывает на преимущество двухступенчатой схемы рисунка 4, т.е. в ситуации выбора типа электрохимической реакции предпочтителен выбор реакции $C + 0.5O_2 = CO$. Однако выясняется, что этот выбор не является независимым. На рисунке 5 приведены зависимости концентраций CO и CO₂, связанных реакцией Будуара, от температуры. Или, другими словами, равновесный состав исходной системы CO при разных температурах. Кривые рисунка 5 можно интерпретировать еще так, что практически устойчивая при 1200 К окись углерода при охлаждении до 800 К почти полностью разлагается на углерод и двуокись согласно реакции Будуара. При выбранной рабочей температуре топливного элемента 1073 К равновесное окисление углерода на аноде HDCFC происходит, согласно рисунку 5, с образованием CO. Следовательно, выбор схемы рисунка 4 при этой температуре является вынужденным. В работе [25] рассматриваются температуры ниже 600 °С, и вот в этом случае окисление до двуокиси абсолютно безальтернативно.

4. ГАЗИФИКАЦИЯ ИЛИ DCFC?

Ответ на этот вопрос дает сравнение воздушного варианта 1 из таблицы 3 и варианта FC₃ из таблицы 6. Выбор лучшего варианта из таблицы 3 и худшего из таблицы 6 все равно оставляет термодинамическое преимущество за вариантом с DCFC. Надежность этого заключения усиливается тем обстоятельством, что топливные элементы на продуктах газификации рассчитаны с плотностью тока 0.25 А/см² при поляризационном сопротивлении 0.233 Ом см², в то время как топливные элементы DCFC — с 0.4 А/см² при 0.87 Ом см². Эти исходные данные возникли из анализа соответствующих экспериментальных данных. Замена комплекта исходных данных для DCFC соответствующими значениями из другого комплекта при прочих равных условиях повышает значение к.п.д. установки. Наоборот, для топливных элементов на продуктах газификации замена комплекта исходных данных на комплект от DCFC при прочих равных условиях понижает значение к.п.д. установки.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамическое моделирование электрохимических энергетических установок на углероде позволяет сделать следующие выводы. Использование кислорода для газификации углерода неэффективно. При использовании экспериментальных значений поляризационного сопротивления для топливного элемента схема с предварительной газификацией углерода обеспечивает к.п.д. 60.6%, в то время как в схеме прямого окисления углерода в топливном элементе типа HDCFC к.п.д. достигает 67.1%. При рабочей температуре HDCFC меньше 950 К основной реакцией на аноде является окисление углерода до CO₂, и полное использование топлива возможно в одной ступени (в HDCFC без изменения характеристик процесса). При температуре больше 950 К основной реакцией на аноде становится окисление до CO, и топливный элемент типа HDCFC прекра-

щает свое существование в момент полного окисления углерода. При этом для полного использования топлива возникает необходимость во втором топливном элементе (типа SOFC) на окиси углерода. Такая двухступенчатая схема при рабочей температуре 1073 К имеет к.п.д. на 2.5% выше по сравнению с насильственно одноступенчатой при той же температуре. Температурный диапазон двухступенчатой схемы (HDCFC-газификатор плюс SOFC) начинается от 950 К и кончается температурой разложения карбоната лития Li₂CO₃ — 1250 К.

ПРИЛОЖЕНИЕ: ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ $C + 1/2O_2 \rightarrow CO$

Данные индивидуальных веществ из базы ИВТАН-ТЕРМО при температуре T=1073 К приведены в таблице А1 (a — стехиометрический коэффициент в формуле реакции, h — энтальпия, s — энтропия):

Таблица А1.

	a	h, J/mol	s, J/mol K
C	1	14412.3	25.968
O ₂	0.5	33944.5	245.939
CO	1	-81019.6	236.777

Энтальпия реакции:

$$\Delta H = a_{CO}h_{CO} - a_C h_C - a_{O_2} h_{O_2} = -112404.2.$$

Энтропия реакции:

$$\Delta S = a_{CO}s_{CO} - a_C s_C - a_{O_2} s_{O_2} = 87.840.$$

Функция Гиббса реакции:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -206656.2 \text{ J/mol}.$$

Э.д.с. холостого хода:

$$E_0 = \frac{-\Delta G}{2F} = 1.071 \text{ V}.$$

Здесь F — число Фарадея = 96485 C/mol, 2 в знаменателе обозначает, что в реакции передаются 2 электрона.

Идеальный термический к.п.д.: $\eta_T = \frac{-\Delta G}{\Delta H} = 1.839$.

Коэффициент нагрузки: $k = 1 - \frac{R_{CELL} j}{E_0}$

где R_{CELL} — поляризационное сопротивление мембранно-электродного узла (Ohm см²); j — плотность тока (А/см²). Значение $R_{CELL} = 1$ находится в диапазоне экспериментальных данных из литературы. При плотности тока $j = 0.1071$ А/см² коэффициент нагрузки равен $k = 0.9$.

Рабочее напряжение: $U = kE_0 = 0.9639$ V.

Электрическая мощность: $P = -k\Delta G = 185990.6$ J/mol.

Тепловая мощность: $Q = -\Delta H - P = -73586.4$ J/mol.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pillari K K 1989 Pressurized fluidized-bed combustion *Electricity, Efficient End-use and New Generation Technologies and Their Planning Implications* ed Johansson T B, Bodlung B and Williams R H (Lund: Lund University Press)
2. Ingesson L O 1991 (Venice, Italy: Conference on Clean Coal Technologies)
3. Fralund B 1992 P200 — an 80 MWe PFBC Power Plant *Technical Information* (ASEA Brown Boveri)
4. Aslanian G S, Farinelli U, Ivanov P P and Medin S A 1998 *Perspectives in Energy* **4** 241–254
5. Sheindlin A E, Medin S A, Ivanov P P and Beloglazov A A 2006 *Perspectives in Energy* **10** 59–65
6. Verma A, Rao A D and Samuelsen G S 2006 *Journal of Power Sources* **158** 417–427
7. Seitarides T, Athanasiou C and Zabaniotou A 2008 *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **12** 1251–1276
8. Romano M C, Campanari S, Spallina V and Lozza G 2009 Sofc-based hybrid cycle integrated with a coal gasification plant *Proceedings of ASME Turbo Expo 2009: Power for Land, Sea and Air GT2009* GT2009-59551 (Orlando, Florida, USA)
9. Newby R and Keairns D 2011 Analysis of integrated gasification fuel cell plant configurations *Preprint DOE/NETL-2011-1482*
10. Dey T, Singdeo D, Pophale A, Bose M and Ghosh P C 2014 *Energy Procedia* **54** 748–755
11. Chen S, Lior N and Xiang W 2015 *Applied Energy* **146** 298–312
12. Galvagno A, Prestipino M, Zafarana G and Chiodo V 2016 *Energy Procedia* **101** 528–535
13. Dubinin A M and Shcheklein S E 2017 *I J of hydrogen energy* **42** 26048–26058
14. Muradov N, Choi P, Smith F and Bokerman G 2010 *J. Power Sources* **195** 1112–1121
15. Liu Q, Tian Y, Li H, Jia L, Xia C, Thompson L T and Li Y 2010 *J. Power Sources* **195** 6539–6548
16. Liu Q, Tian Y, Li H, Jia L, Xia C, Thompson L T and Li Y 2010 *J. Power Sources* **195** 6532–6538
17. Hemmes K, Houwing M and Woudstra N 2010 *Journal of Fuel Cell Science and Technology* **7** 061008–1
18. Pointon K, Lakeman B, Irvine J, Bradley J and Jain S 2006 *J. Power Sources* **162** 750
19. Nabae Y, Pointon K D and Irvine J T S 2008 *Energy Environ.Sci.* **1** 148–155
20. Jiang C, Ma J, Bonaccorso A D and Irvine J T S 2012 *Energy Environ.Sci.* **5** 6973–6980
21. Arenillas A, Menéndez J A, Marnellos G E, Konsolakis M, Kyriakou V, Kammer K, Jiang C, Chien A and Irvine J T S 2013 Direct coal fuel cells (dcfc). the ultimate approach for a sustainable coal energy generation. *Preprint BoletinGEC-029-A2.pdf* (GEC)
22. Lee J Y, Song R H, Lee S B, Lim T H, Park S J, Shul Y G and Lee J W 2014 *Int. J. of Hydrogen Energy* **39** 11749–11755
23. Deleebeeck L and Hansen K K 2015 *Journal of Fuel Cell Science and Technology* **12** 064501–3
24. Fuente-Cuesta A, Jiang C, Arenillas A and Irvine J T S 2016 *Energy Environ.Sci.* **9** 2868–2880
25. Wu W, Zhang Y, Ding D and He T 2017 *Advanced Materials* 1704745
26. Лидоренко Н С и Мучник Г Ф 1982 *Электрохимические генераторы* (Москва: Энергоиздат)
27. Коровин Н В 1991 *Электрохимическая энергетика* (Москва: Энергоатомиздат)