

高温燃料电池阳极尾气的燃烧特性

王宝军^{1,2}, 李国祥^{1*}

1. 山东大学核科学与能源动力学院, 山东 济南 250061; 2. 潍柴动力股份有限公司, 山东 潍坊 261061

摘要:为准确分析高温燃料电池阳极尾气的燃烧特性,利用化学反应动力学软件 Chemkin 建立三参数模型;根据高温燃料电池阳极尾气的组分特点,基于合成气的化学反应动力学机理,仿真研究预热温度、燃料含氢量、燃料转化率和反应选择性对预混火焰传播速度和点火延迟时间的影响。仿真结果表明:预热温度对点火延迟时间的影响较大,预热温度降低 100 K,点火延迟时间呈指数增长;气体组分对火焰传播速度的影响大于对点火延迟时间的影响;反应转化率越大,层流火焰传播速度越小,点火延迟期越长;随着反应选择性正向移动,燃料中 H₂ 组分减少,火焰传播速度增大,点火延迟期减小。

关键词:低热值阳极尾气;预热;火焰传播速度;点火延迟

中图分类号:TM911.4

文献标志码:A

文章编号:1673-6397(2024)06-0040-06

引用格式:王宝军,李国祥.高温燃料电池阳极尾气的燃烧特性[J].内燃机与动力装置,2024,41(6):40-45.

WANG Baojun, LI Guoxiang. Burning characteristics of anode off gas from high temperature fuel cell [J].

Internal Combustion Engine & Powerplant, 2024, 41(6): 40-45.

0 引言

为应对全球气候变化的挑战,“碳中和”已成为全球可持续发展的共识,富氢气体燃料作为一种清洁能源在工业领域的应用越来越得到重视,气化反应生成合成气的方法为煤等生物质固体燃料提供了更加清洁的利用方式^[1-2]。富氢气体燃料除可用作燃气锅炉^[3]和燃气轮机^[4]中的燃料,也常应用于高温燃料电池^[5]。

相比传统的燃烧式热机,高温燃料电池在燃料的高效清洁利用方面具有巨大的潜力。高温燃料电池一般在 800~1 000 °C 的高温下运行,相比质子交换膜燃料电池,除了利用 H₂ 之外,还可以采用 CO 和小分子烷烃作为燃料^[6]。在实际应用中,利用甲烷重整得到的以 H₂ 和 CO 为主要组分的合成气燃料在电堆阳极中无法完全反应,形成热值较低的富氢阳极尾气^[7]。由于工艺和运行状态不同,来自阳极尾气的低热值富氢气体的组分、热值都具有很大的波动性,因此,在工程应用中需要掌握富氢阳极尾气的不同组分、热值在不同温度下的燃烧特性。

预混燃烧是一种降低 NO_x 生成的燃烧技术,预混燃烧器设计过程中,火焰传播速度和点火延迟时间是保证燃烧器安全稳定工作的重要参数。从二十世纪五六十年代开始,以煤气化合成气为代表的含氢气体燃料受到了国内外学者的关注,学者们针对不同组分(含氢量)、不同热值(CO₂、H₂O、N₂ 掺混)和不同运行参数的合成气燃烧特性都开展了相应的研究^[8-10],并提出了以 H₂ 和 CO 为主要组分的合成气化学反应机理^[11-12]。已有的大量试验研究中各参数变化范围较广,但主要着重于试验机理的验证和改进,不

收稿日期:2024-11-10

基金项目:山东省重点研发计划项目(2020CXGC010404)

第一作者简介:王宝军(1986—),男,哈尔滨人,山东大学硕士研究生,潍柴动力股份有限公司高级工程师,主要研究方向为高温燃料电池系统及其热部件,E-mail:wangbaojun@weichai.com。

*通信作者简介:李国祥(1965—),男,山东蓬莱人,工学博士,教授,主要研究方向为先进动力系统,E-mail:liguox@sdu.edu.cn。

能准确描述燃料电池阳极尾气的复杂成分特性。

本文中针对高温燃料电池阳极尾气建立三参数模型对其组分特点进行分析,并基于建立的参数模型和不同的预热温度对低热值富氢气体的火焰传播速度和点火延迟时间进行数值模拟与分析,为预混燃烧器设计提供参考。

1 数值模拟方法

1.1 层流预混火焰传播速度及点火延迟时间

本文中采用 Chemkin 中的一维层流预混火焰传播模型,结合不同的气体燃料化学反应动力学机理,求解层流预混自由火焰传播在稳态、绝热、一维条件下的控制方程,计算可燃气体的层流火焰传播速度。采用 Chemkin 中的闭式均匀反应器模型,结合详细化学反应动力学机理,求解可燃气体在均匀、等压、绝热条件下的控制方程,计算可燃气体的点火延迟时间。

1.2 H₂/CO 化学反应动力学机理

化学反应动力学模型预测结果准确性主要取决于计算采用的化学反应机理。H₂/CO 燃料的化学反应动力学机理作为研究碳氢燃料反应动力学特性的基础,得到了广泛应用。通过分析近年来关于 H₂/CO 燃料的燃烧特性相关研究文献,选取了 Ranzi-机理、Li-机理和 GRI3.0 机理进行模拟计算^[13-14]。选择的机理适用于典型的混合燃料或重整气组分燃料,且其化学反应机理包含 H₂/CO 的机理。Ranzi-机理以不同组分、较宽的压力范围和温度范围下 H₂/CO 燃料的点火延迟时间的试验数据为基础进行检验,适用于高温(1 000~2 200 K)条件下 H₂/CO 燃料的计算;Li-机理基于甲醛的氧化数据,广泛用于 H₂/CO 燃料的燃烧特性研究^[15-16]。Ranzi-机理和 Li-机理下化学反应动力学机理基本参数如表 1 所示。

表 1 化学反应动力学机理基本参数

机理	燃料	组分数	基元反应数
Ranzi-机理	H ₂ /CO	21	62
Li-机理	H ₂ /CO/C1	21	84

2 计算结果与分析

本文中燃料电池阳极尾气的组分为 H₂、H₂O、CO、CO₂。为了表征气体组分和热值特点,采用燃料含氢量(燃料电池阳极尾气中含氢组分的摩尔分数) x_H 、反应转化率(不可燃组分的摩尔分数) x_α 、反应选择性(CO₂在含碳组分中的摩尔分数与 H₂O 在含氢组分中的摩尔分数之差,反映燃料电池阳极对 CO 和 H₂ 转化的选择性) Δ_x 3 个参数描述气体组分。

$$x_H = [x(\text{H}_2) + x(\text{H}_2\text{O})] / [x(\text{H}_2) + x(\text{H}_2\text{O}) + x(\text{CO}) + x(\text{CO}_2)], \quad (1)$$

$$x_\alpha = [x(\text{H}_2\text{O}) + x(\text{CO}_2)] / [x(\text{H}_2) + x(\text{H}_2\text{O}) + x(\text{CO}) + x(\text{CO}_2)], \quad (2)$$

$$\Delta_x = x(\text{CO}_2) / [x(\text{CO}) + x(\text{CO}_2)] - x(\text{H}_2\text{O}) / [x(\text{H}_2) + x(\text{H}_2\text{O})], \quad (3)$$

式中: $x(\text{H}_2)$ 为燃料中 H₂ 的摩尔分数, $x(\text{H}_2\text{O})$ 为燃料中 H₂O 的摩尔分数, $x(\text{CO})$ 为燃料中 CO 的摩尔分数, $x(\text{CO}_2)$ 为燃料中 CO₂ 摩尔分数。

2.1 燃料含氢量对燃烧特性的影响

仿真计算中,建立含氢量 x_H 分别为 0.8、0.6、0.4、0.2 的低热值阳极尾气组分,反应转化率 $x_\alpha = 0.6$ 、反应选择性 $\Delta_x = 0$ 时,不同含氢量的低热值阳极尾气参数如表 2 所示。由表 2 可知:在相同的反应转化率和选择性条件下,不同含氢量的燃料具有相近的绝热火焰温度和低热值。

$x_\alpha = 0.6$ 、 $\Delta_x = 0$ 、气体混合物温度 $T_u = 900$ K 时,不同机理、不同含氢量的低热值阳极尾气的层流火焰传播速度 v 随当量比的变化曲线如图 1 所示;当量比为 1.0 时,层流火焰传播速度与燃料中含氢量的关系曲线如图 2 所示;点火延迟时间随当量比的变化曲线如图 3 所示。

表2 不同含氢量的低热值阳极尾气参数

燃料含氢量 x_H	$\varphi(\text{CO})^{①}/\%$	$\varphi(\text{CO}_2)^{①}/\%$	$\varphi(\text{H}_2)^{①}/\%$	$\varphi(\text{H}_2\text{O})^{①}/\%$	绝热火焰热力学温度 ^② /K	低热值/(MJ·m ⁻³)
0.8	8	12	32	48	2 447.9	5.088
0.6	16	24	24	36	2 356.8	5.080
0.4	24	36	16	24	2 190.0	5.072
0.2	32	48	8	12	1 958.5	5.064

① $\varphi(\text{CO})$ 、 $\varphi(\text{CO}_2)$ 、 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{H}_2\text{O})$ 分别为阳极尾气中 CO 、 CO_2 、 H_2 、 H_2O 的体积分数。

② 绝热火焰温度采用 Chemkin 气相平衡反应模型计算, Li-机理, 当量比为 1.0, 气体混合物温度 $T_u = 900 \text{ K}$ 。

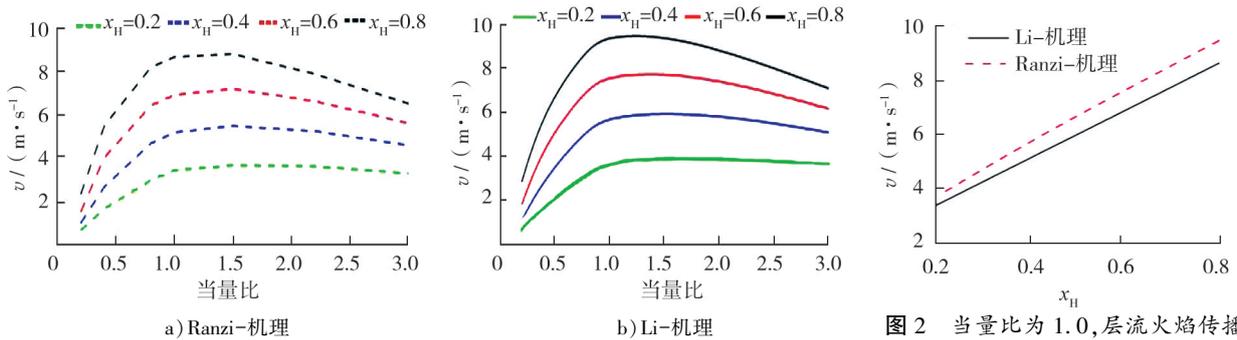


图1 不同机理和含氢量的阳极尾气层流火焰传播速度随当量比的变化曲线

图2 当量比为 1.0, 层流火焰传播速度与燃料中含氢量的关系曲线

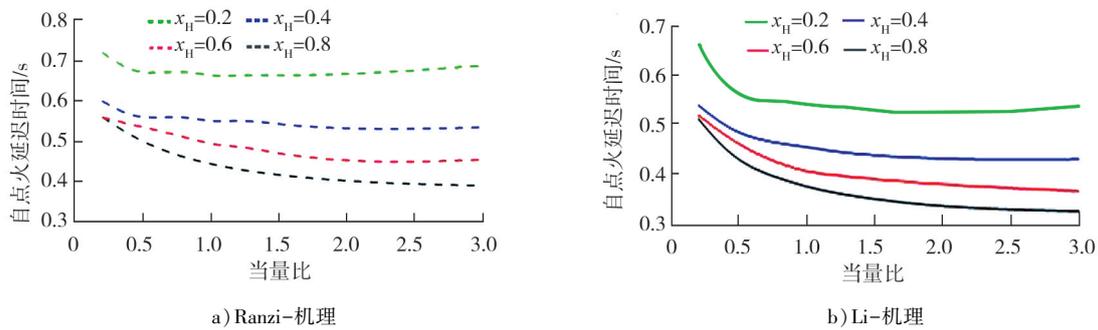


图3 不同机理和含氢量时阳极尾气的自点火延迟时间随当量比变化曲线

由图1~3可知:1)当量比为1.0时,火焰传播速度与燃料含氢量近似呈正比,燃料含氢量增加0.2,层流火焰传播速度增加约2 m/s,燃料点火延迟时间减少约20%。2)相比点火延迟时间,火焰传播速度受燃料含氢量的影响更大,当燃料含氢量变化较大时,预混燃烧器应有更强的火焰速度变化适应能力。3)采用Li-机理和Ranzi-机理预测的火焰传播速度和点火延迟时间的变化趋势类似,采用Ranzi-机理计算的火焰传播速度比采用Li-机理更高,与文献[9]的模拟计算结论相同,对比文献[9]中的试验数据,采用Li-机理能够更准确地预测火焰传播速度,采用Ranzi-机理的预测结果相对偏高;采用Ranzi-机理对点火延迟时间的计算结果也比Li-机理大。现有的研究一般认为Ranzi-机理对高温点火延迟时间有较好的预测效果^[15]。

2.2 温度对燃烧特性的影响

$x_H = 0.6$ 、 $x_{\alpha} = 0.6$ 、 $\Delta_x = 0$ 时,不同预热温度 T 下低热值阳极尾气的层流火焰传播速度和点火延迟时间计算结果如图4、5所示。由图4、5可知:预热温度增加100 K,火焰传播速度增加约50%(2 m/s),点火延迟时间增加约10倍,点火延迟时间受预热温度变化的影响更大。面对可能的预热温度变化,在设计预混燃烧器时,应保证混合气在预混室内的停留时间较短,同时进行温度控制设计,保证预混气体温度在燃烧器的安全设计范围内。

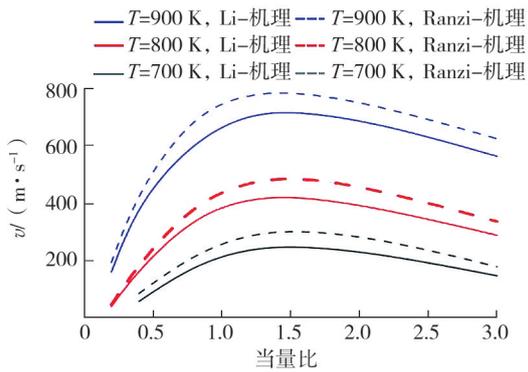


图4 不同温度条件下低热值气体的层流火焰传播速度

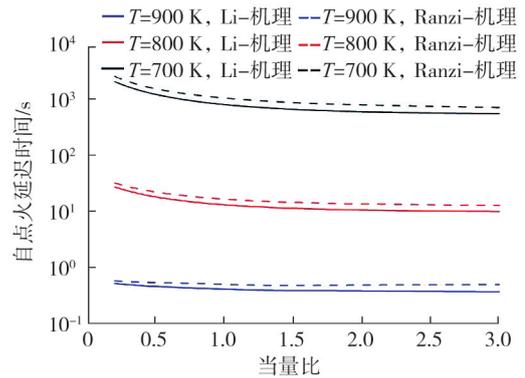


图5 不同温度条件下低热值气体的点火延迟时间

2.3 反应转化率对燃烧特性的影响

反应转化率为0.5~0.8时的低热值阳极尾气组分参数如表3所示。由表3可知:随着反应转化率增加,混合物中可燃组分的比例减少,燃料的低热值降低。

表3 不同燃料转化率的低热值阳极尾气组分参数

反应转化率 x_α	$\varphi(\text{CO})/\%$	$\varphi(\text{CO}_2)/\%$	$\varphi(\text{H}_2)/\%$	$\varphi(\text{H}_2\text{O})/\%$	绝热火焰热力学温度 ^① /K	低热值/(MJ·m ⁻³)
0.5	20	20	30	30	2 447.9	6.350
0.6	16	24	24	36	2 356.8	5.080
0.7	12	28	18	42	2 190.0	3.810
0.8	8	32	12	48	1 958.5	2.540

①绝热火焰温度采用 Chemkin 气相平衡反应模型计算,GRI3.0 机理,当量比为 1.0, $T_u = 900 \text{ K}$ 。

$x_H = 0.6, \Delta_x = 0, T_u = 900 \text{ K}$ 时,不同反应转化率下低热值气体的层流火焰传播速度和点火延迟时间计算结果如图6、7所示。

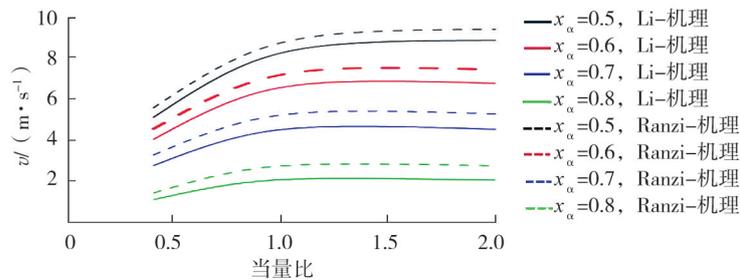


图6 不同反应转化率下低热值气体的层流火焰传播速度

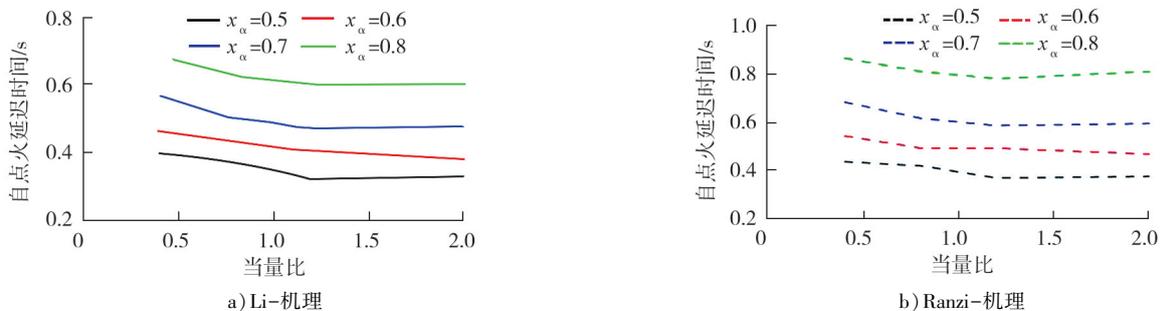


图7 不同反应转化率条件下低热值气体的点火延迟时间

由图6、7可知:1)反应转化率增加0.1,层流火焰传播速度约降低2 m/s,点火延迟时间增加约0.1 s。2)反应转化率为0.5~0.8时,火焰传播速度和点火延迟时间与燃料含氢量为0.2~0.8时类似,反应转化

率变化 0.1 对燃烧特性的影响与含氢量变化 0.2 相近。

2.4 反应选择性对燃烧特性的影响

燃料电池在不同工况下对合成气燃料的吸附与反应可能具有不同的选择性。 $x_{\text{H}}=0.6, x_{\alpha}=0.6$ 时, 反应选择性 $\Delta_x = -0.6 \sim 0.6$ 时, 低热值燃料的组分变化如表 4 所示。由表 4 可知: 随着反应选择性的正向移动, 燃料中 H_2 的体积分数减少。

表 4 不同反应选择性条件下低热值阳极尾气的组分变化

Δ_x	$\varphi(\text{H}_2)/\%$	$\varphi(\text{H}_2\text{O})/\%$	$\varphi(\text{CO}_2)/\%$	$\varphi(\text{CO})/\%$	Δ_x	$\varphi(\text{H}_2)/\%$	$\varphi(\text{H}_2\text{O})/\%$	$\varphi(\text{CO}_2)/\%$	$\varphi(\text{CO})/\%$
0.6	10	50	10	30	-0.2	29	31	29	11
0.4	14	46	14	26	-0.4	34	26	34	6
0.2	19	41	19	21	-0.6	38	22	38	2
0	24	36	24	16					

$x_{\text{H}}=0.6, x_{\alpha}=0.6, T_u=900 \text{ K}$, 层流火焰传播速度和点火延迟时间随反应选择性变化曲线如图 8 所示。由图 8 可知: 1) 随着反应选择性正向移动, 燃料中 H_2 组分减少, 火焰传播速度降低, 点火延迟期延长; 2) 反应选择性增加 0.5, 火焰传播速度增加约 2 m/s , 点火延迟时间减少约 0.1 s 。如果实际应用中存在反应选择性改变的情况, 预混燃烧器需要有更宽的火焰传播速度适应范围。

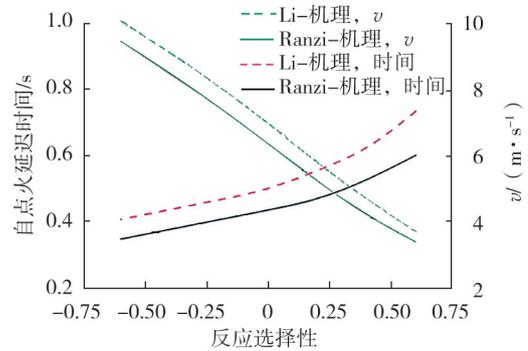


图 8 不同反应选择性下低热值气体的燃烧特性

3 结论

利用数值模拟方法开展了高温(温度为 $700 \sim 900 \text{ K}$) 预热状态下低热值阳极尾气的层流火焰传播速度和点火延迟时间研究, 得到以下结论。

1) 采用燃料含氢量、反应转化率和反应选择性的三参数模型可以准确地描述燃料电池阳极低热值尾气组分状态, 可以通过三参数模型直观、定量地描述燃料电池工作状态变化对阳极尾气的火焰传播速度与点火延迟时间的影响。

2) 采用 Ranzi-机理对火焰传播速度与点火延迟时间的预测结果比采用 Li-机理普遍偏高, 已有的研究结果认为 Li-机理对火焰传播速度的预测更准确, Ranzi-机理对点火延迟时间的预测更准确。Ranzi-机理点火延迟期和层流火焰传播速度受当量比的影响均比 Li-机理大。此外, Ranzi-机理层流火焰传播速度受含氢量的影响比 Li-机理大。

3) 预热温度是点火延迟时间的主要影响因素, 点火延迟时间随着预热温度的增加呈指数变化, 预热温度每升高 100 K , 点火延迟时间呈指数级减小。

4) 典型工况下, 燃料含氢量改变 0.2, 反应转化率改变 0.1, 反应选择性改变 0.5, 都会造成火焰传播速度变化约 2 m/s , 点火延迟时间变化约 0.1 s 。

参考文献:

- [1] MATAMBA T, IGLAUER S, KESHAVARZ A. A progress insight of the formation of hydrogen rich syngas from coal gasification[J]. Journal of the Energy Institute, 2022, 105: 81-102.
- [2] LV P, YUAN Z, WU C, et al. Bio-syngas production from biomass catalytic gasification[J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(4): 1132-1139.
- [3] DUESO C, GARCIA-LABIANO F, ADANEZ J, et al. Syngas combustion in a chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier[J]. Fuel, 2009, 88(12): 2357-2364.

- [4] WALTON S M, HE X, ZIGLER B T, et al. An experimental investigation of the ignition properties of hydrogen and carbon monoxide mixtures for syngas turbine applications[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2007, 31(2): 3147–3154.
- [5] SUWANWARANGKUL R, CROISET E, ENTCHEV E, et al. Experimental and modeling study of solid oxide fuel cell operating with syngas fuel[J]. Journal of Power Sources, 2006, 161(1): 308–322.
- [6] TSAI T I, TROSKIALINA L, MAJEWSKI A, et al. Methane internal reforming in solid oxide fuel cells with anode off-gas recirculation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(1): 553–561.
- [7] PATEL H C, TABISH A N, COMELLI F, et al. Oxidation of H₂, CO and syngas mixtures on ceria and nickel pattern anodes[J]. Applied Energy, 2015, 154: 912–920.
- [8] 邢双喜,房爱兵,徐纲,等.合成气自点火延迟特性分析[J].燃气轮机技术,2010,23(2):29–33.
- [9] 尚融雪.高温及稀释条件下合成气层流火焰传播特性研究[D].沈阳:东北大学,2016.
- [10] ZHANG Y, YANG Y, MIAO Z, et al. A mixing model for laminar flame speed calculation of lean H₂/CO/air mixtures based on asymptotic analyses[J]. Fuel, 2014, 134: 400–405.
- [11] DAVIS S G, JOSHI A V, WANG H, et al. An optimized kinetic model of H₂/CO combustion[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2004, 30(1): 1283–1292.
- [12] FRASSOLDATI A, FARAVELLI T, RANZI E. The ignition, combustion and flame structure of carbon monoxide/hydrogen mixtures; note 1: detailed kinetic modeling of syngas combustion also in presence of nitrogen compounds[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(15): 3471–3485.
- [13] RANZI E, FRASSOLDATI A, STAGNI A, et al. Reduced kinetic schemes of complex reaction systems: fossil and biomass-derived transportation fuels[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2014, 46(9): 512–542.
- [14] LI J, ZHAO Z, KAZAKOV A, et al. A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH₂O, and CH₃OH combustion[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2010, 39(3): 109–136.
- [15] KÉROMNÈS A, WKM A, KAH A, et al. An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures[J]. Combustion and Flame, 2013, 160(6): 995–1011.
- [16] 李畅,马泽鹏,董哲仁,等.甲烷/空气混合物的火花着火敏感性分析[J].安全与环境学报,2022,22(4):1913–1918.

Burning characteristics of anode off gas from high temperature fuel cell

WANG Baojun^{1,2}, LI Guoxiang^{1*}

1. School of Nuclear Science, Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China;

2. Weichai Power Co., Ltd., Weifang 261061, China

Abstract: To accurately analyze the burning characteristics of the anode off gas from high temperature fuel cells, a three-parameter model is developed using Chemkin, the chemical reaction dynamics software. The effects of pre-heating temperature, hydrogen content, fuel conversion rate, and reaction selectivity on the premixed flame spread velocity and ignition delay time are simulated, basing on the dynamics of chemical reaction of synthetic gases and component characteristics of the anode off gas from high temperature fuel cell. The simulation results show that the pre-heating temperature has a greater impact on the ignition delay time, the pre-heating temperature is reduced by 100 K, the ignition delay time is increased exponentially. The gas component has a greater impact on the flame spread velocity than on the ignition delay time. Gas components have a greater impact on the flame spread velocity than on the ignition delay time. The higher the reaction conversion rate is, the lower the laminar flame spread velocity is, the longer the ignition delay time is. As the reaction selectively moves forward, the hydrogen content in the fuel decreases, flame spread velocity increases, and the ignition delay time decreases.

Keywords: low heat value anode off gas; pre-heating; flame spread velocity; ignition delay time

(责任编辑:刘丽君)