

# 熔融碳酸盐燃料电池动态性能数值模拟

于立军, 姜秀氏, 袁俊琪, 曹广益

(上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200240)

**摘要:** 建立了正确描述带有热量生成、质量迁移以及电化学反应特性的三维变参数燃料电池动态数学模型, 并采用数值模拟方法, 对燃料电池温度、速度分布等性能进行预报。通过实验研究, 获取燃料电池发电系统输出性能以及温度分布等实验数据, 并将数值计算结果与实验结果进行对比分析, 验证了数值模拟的准确性, 证明了采用的数学模型具有较高的可靠性。

**关键词:** 燃料电池; 计算流体力学; 数值模拟

中图分类号: TK01 文献标识码: A

## 符 号 表

$c$ — 摩尔浓度 / $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$c_p$ — 比热 / $\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$
$E$ — 电池的可逆势能 / V	$E^0$ — 电池的标准可逆势能 / V
$F$ — 法拉第常数 96 500 C/mol	$h$ — 气体焓 / $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
$H$ — 气体焓 / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$i$ — 局部电流密度 / $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
$I$ — 总的输出电流 / A	
$m$ — 质量迁移量 / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	
$P$ — 气体压力 / Pa	
$Q$ — 生成热 / $\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	
$r$ — 反应速度 / $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	
$R$ — 气体常数, 8.314 J / ( $\text{mol} \cdot \text{K}$ )	
$S_h$ — 容积发热量 / $\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	
$S_{\Phi}$ — 总产生或吸收项	$T$ — 温度 / K
$u, v, w$ — $x, y, z$ 方向上的速度	
$\vec{V}$ — 气体速度向量 / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$V$ — 电压 / V
$x, y, z$ — 电池长、宽和高 / m	$\rho$ — 质量密度 / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
下标	
anode— 阳极	cathode— 阴极
cell— 电池单体	

## 1 引 言

燃料电池温度、电流密度等分布参数对其安全、高效运行具有重要影响。在最大负荷时, 电池内最大温差可能达到上百度, 严重影响到电池的安全运行。由于当地电流密度与温度直接相关, 因此, 在预估电池性能时, 准确预报电池的温度分布十分重要<sup>[1~3]</sup>。

如果电池内部温度梯度或当地温度较大时, 将

会导致电池腐蚀、电解质蒸发; 此外, 对各种变量分布进行实验研究的费用相当昂贵, 而且只能在小尺度模型上进行, 特别是瞬态条件下, 其测量也非常困难。所以, 对熔融碳酸盐燃料电池的动态性能进行数值模拟研究非常重要。

He 等人采用 Phoenix 软件给出了顺流型熔融碳酸盐燃料电池温度分布、电流密度等输出性能<sup>[1]</sup>。Koh 等人采用 Phoenix 软件分析了顺流型熔融碳酸盐燃料电池的温度分布、功率分布规律<sup>[2]</sup>。两者在分析燃料电池性能时, 均没有给出气道内工质流场。由于在电池反应过程中, 阴阳极之间发生的质量迁移也将影响到工质流场, 因此, 有必要结合流场对燃料电池性能进行分析。

本文提出了一个归一化变参数燃料电池三维动态数学模型, 并对燃料电池的各种性能进行了三维数值模拟, 揭示了燃料电池分布参数变化规律。

## 2 模型的假设条件

为了便于分析, 在建立 MCFC 数学描述之前, 首先给出数学描述的假设条件:

- (1) 反应气体为牛顿流体, 层流流动;
- (2) 气体流道内气体混合良好, 电极扩散层内气体压力恒定, 等于气道内气体压力;
- (3) 不考虑碳酸根离子扩散速度的影响;
- (4) 三相界面完好, 电极毛细孔内水为气态;
- (5) 电极毛细孔内氧气浓度与气道中气体浓度保持一致;
- (6) 忽略电极催化过程中电子导电电阻, 认为电池局部过电位的增加是由于电解质电阻的增加引起的;
- (7) 氢、氧等反应气体在电极内沿扩散方向单位体积传递速度等于电极表面的电化学反应消耗速度。

收稿日期: 2003-07-02; 修订日期: 2003-09-15

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50206012)

作者简介: 于立军(1969-)男, 吉林人, 上海交通大学副教授

### 3 熔融碳酸盐燃料电池(MCFC) 数学描述

#### 3.1 MCFC 电气特性方程

燃料电池是一种将化学能直接转化为电能的发电装置。氢氧在发生电化学反应的同时, 还伴有电和热产生, 其物理模型如图 1 所示, 主要包括以下内容:

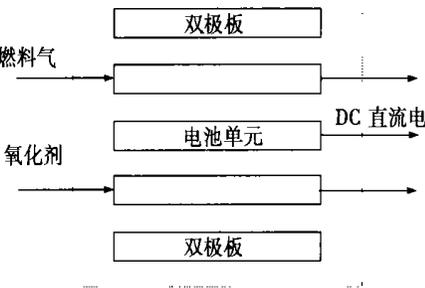


图 1 燃料电池物理模型

- (1) 上下为两块隔板, 又称双极板;
  - (2) 中间为电池单元, 由阴极、阳极和电解质板组成;
  - (3) 燃料和氧化剂流道, 又称气道。
- 氢氧电化学反应方程式如下:



$$Q = [(-\Delta H)r - iV] \frac{1}{\delta} \quad (2)$$

$$\Delta H = (240506 + 7.3835T) \quad (3)$$

式中:  $Q$ —由于电池单元电化学反应产生的热源, 电池单元产生热量的多少取决于参与电化学反应工质的焓变减去所产生的电能。

燃料电池电气特性可以通过一组热力学方程及实验数据计算得到, 方程如下:

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{P_{\text{H}_2, a} \sqrt{P_{\text{O}_2, c}} P_{\text{CO}_2, c}}{P_{\text{H}_2\text{O}, a} P_{\text{CO}_2, a}} \right] \quad (4)$$

$$E^0 = 1.2723 - 2.7645 \times 10^{-4} T \quad (5)$$

电池输出电压可以通过可逆电动势、不可逆的内阻抗和极化损耗之间的计算关系式得到:

$$V_{\text{cell}} = E_{\text{eq}} - i(R_{\text{ohm}} + \eta_{\text{anode}} + \eta_{\text{cathode}}) \quad (6)$$

电池内阻抗、极化损耗通常表示成电池温度的函数, 其计算式详见文献[2]。

#### 3.2 通用方程

对图 1 中的阳极工质、电池单元以及阴极工质分别列出质量、动量、能量守恒方程, 并整理成如下的通用形式:

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \text{div}(\rho\vec{V}\phi - \Gamma_{\phi} \nabla\phi) = S_{\phi} \quad (7)$$

式中:  $\vec{V}$ —工质速度矢量;  $\phi$ —代表任何因变量; 能量方程中代表  $h$ , 动量方程中为  $u, v, w$ , 连续方程为 1;  $\Gamma_{\phi, \text{eff}}$  是有效交换系数;  $S_{\phi}$ —源或者汇;  $t$ —时间项。

还需补充 1 个联系  $p$  和  $\rho$  的状态方程, 方程组才能封闭:

$$\rho = f(p, c) \quad (8)$$

对于理想气体有:

$$p = cRT \quad (9)$$

其中:  $R$ —摩尔气体常数。

#### 3.3 物性归一化处理

燃料电池的反应气体通常被定义成氧化剂(阴极)和还原剂(阳极)。对于熔融碳酸盐燃料电池来说, 氧化剂一般包括氧气、二氧化碳以及氮气等; 还原剂一般包括氢气、一氧化碳、甲烷、水蒸气和氮气等混合气体, 都是多组分工质, 需进行归一化处理。

由于电池内部各个位置混合气体的质量需要按照气体浓度百分比折算, 因而随着电化学反应的不断进行, 其内部混合气体的物性也将随着气体成分发生变化, 从而导致控制方程的扩散系数与位置有关, 这一情况决定了式(7)是一组变系数方程组。混合气体物性处理部分详见文献[4, 5]。

### 4 MCFC 实验工况及 CFD 数值模拟

#### 4.1 MCFC 实验工况

MCFC 实验材料性能实验见文献[6, 7]。阳极和阴极气体的流量分别为 40、112.7 L/min, 阳极气由氢气和二氧化碳组成, 其体积比为 1:1; 阴极气由氧气、二氧化碳和氮气组成, 其体积比为 1:2:3.75, 空气利用率为 60%; 采用 60 °C 饱和水蒸气对燃料气体进行加湿; 加湿后的气体经过预热器, 加热到 600 °C 后进入燃料电池; 电解质采用碳酸锂和碳酸钾的混合物, 其混合比为 63:37; 该千瓦级电池堆有 30 个单体电池构成, 电池面积为 0.24 m × 0.14 m; 电池堆采用并行顺流进气方式, 每个电池有 34 个平行沟道, 其沟深为 1.6 mm, 沟宽为 3.7 mm, 每个单体电池高度为 4.2 mm, 其中包括厚度为 1 mm 的电池单元。

#### 4.2 计算区域网格划分

电池的计算区域网格由燃料侧、电池单元(两个电极和电解质基板)和空气侧三部分组成, 单体电池面积为 0.24 m × 0.14 m。一个单体电池单元包括 34 个基本单元。x、y、z 轴分别表示气体工质流动、电

池宽度以及电池高度方向。电池高度( $z$  方向)因为图解被成比例增大,并且被分成三个区:燃料气、电池单元和氧化剂气体。计算网格定义是基于最小化栅格的需要。电池单元包括 6 个栅格(7 个节点如图 2),燃料气道有 5 个,氧化剂气道也有 5 个。

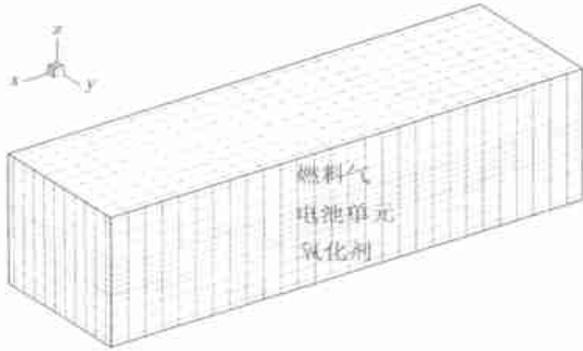


图 2 三维计算网格

### 4.3 数值模拟方法及边界条件

采用压力修正法实施关于  $u, v, w, p, T, i$  以及  $\rho$  相互耦合代数方程的分离式求解,方程求解采用 SIMPLEC 方法<sup>[8]</sup>,同时采用块修正及亚松弛处理改善收敛情况。反应气体按照理想气体混合方式确定,混合气体物性随温度发生变化。采用各物理量两次迭代值的相对残差作为收敛条件,收敛精度为  $2 \times 10^{-3}$ 。

确定的边界条件是气体在  $x, y$  和  $z$  方向上的速度、入口气流的气体组成和温度以及出口气流的气体压力(见 4.1 节)。

## 5 动态模拟结果

应用上述模型,具体预测分析了燃料电池的启动过程。设电池启动初始时刻已经被预热到  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,计算边界条件、气体成分和流量见第 4 章节。图 3 表明,取时间为无穷大时(稳态),模型的计算结果与实验数据能够保持一致。

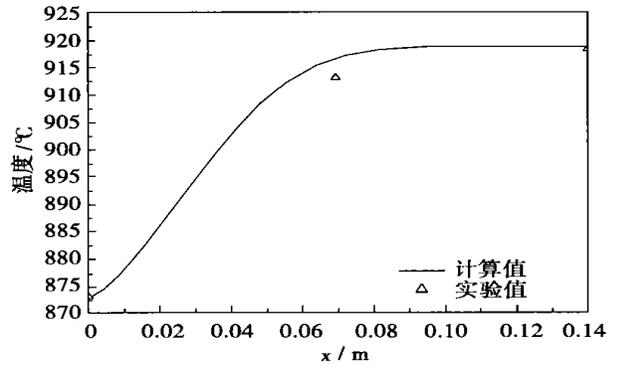


图 3 轴向温度分布比较

取 30、60、120、360、900、1 800、3 600 和 7 200 s 时刻,通过计算得到 1 组电池启动性能仿真结果。从图 4 可以看出,时间在 1 800 s 以前,温度增加比较明显,以后的时刻温度增加较为平缓,当达到 7 200 s 以后,电池温度已无明显变化,基本处于稳定状态。图 5 给出时间为 7 200 s 时,流场数值模拟结果,从阳极侧的流场可以明显看出,各个截面的流量逐渐增加,说明燃料电池阴阳极之间发生了明显的质量迁移。

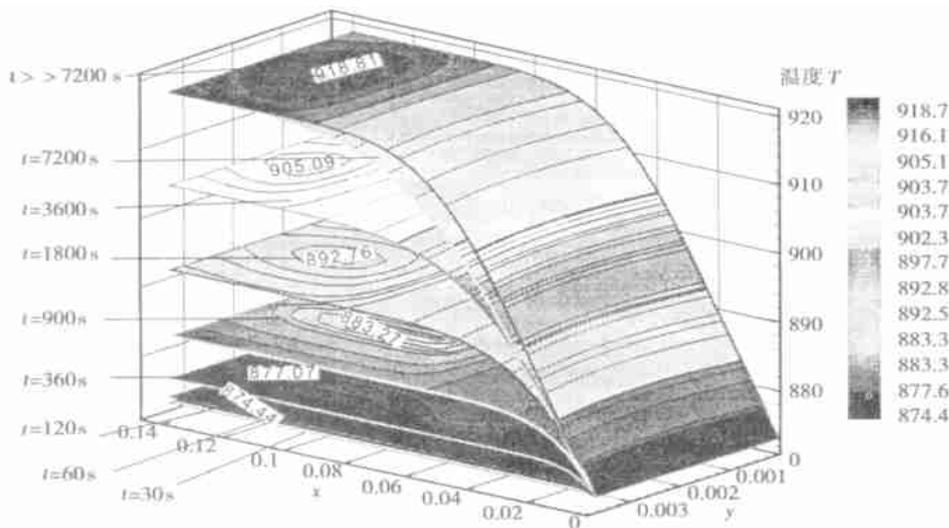


图 4 各时刻动态仿真结果

## 6 结 论

对高温燃料电池的连续、动量、能量方程以及电气特性、电化学反应进行了详细的数学描述,通过计算流体力学方法对数学模型进行求解,得到了高温燃料电池动态数值模拟结果,并将数值模拟结果与千瓦级 MCFC 实验结果进行比较,证明了所采用的数学模型具有较高的可靠性。

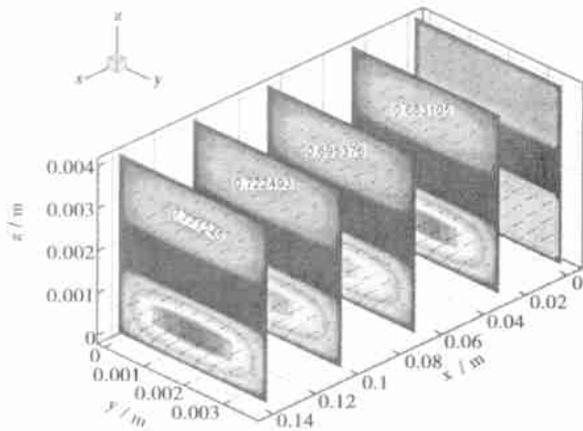


图 5 速度分布

采用本模型对燃料电池动态性能进行数值模拟,可以得到与实验结果一致的预测分析结果,应用该方法结合小尺度的实验和数值模拟技术,可以对大型高温燃料电池的输出性能进行数值预报。该数学模型及其数值模拟方法对高温燃料电池的研究以及今后燃料电池的大型化设计都具有十分重要的意义。

(上接第 280 页)

料杆都能够实现较好的加料。其中,压力螺旋加料杆流量较其它几种螺旋加料杆小,易于实现小流量控制(0.1~0.6 g/min);

(2) 对于较细的物料(颗粒平均直径 40  $\mu\text{m}$ ),由于普通梯形螺旋、压力螺旋输送力不足,使得下料有断续、不落料现象的发生。而两次松弛螺旋、三线螺旋加料杆能够较好地实现落料。两次松弛螺旋加料杆的加料特性优于三线螺旋加料杆,并且流量较小(0.4~0.1 g/min);

(3) 对于微细颗粒的小流量物体颗粒加料的实现,主要是输送力与摩擦阻力之间的矛盾。螺距、线数、导程、螺旋形式、螺旋升角等加料杆参数对加料特性均有影响。其它因素,如:不同物料种类、对物

### 参考文献:

- [1] HE W, CHEN Q. Three-dimensional simulation of a molten carbonate fuel cell stack under transient conditions[J]. *Journal of Power Sources*. 1998, 73(2): 182-192.
- [2] KOH J, KANG B, LIM H C. Effect of various stack parameters on temperature rise in molten carbonate fuel cell stack operation[J]. *Journal of Power Sources*. 2000, 91(2): 161-171.
- [3] 张会生, 刘永文, 苏明, 等. 高温燃料电池-燃气轮机混合发电系统性能分析[J]. *热能动力工程*, 2002, 17(2): 118-121.
- [4] 费祥麟. 高等流体力学[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1993. 9-12.
- [5] 童景山. 流体热物理性质的计算[M]. 北京: 清华大学出版社, 1981.
- [6] 于立军, 曹广益. 熔融碳酸盐燃料电池实验研究[J]. *上海交通大学学报*, 2001, 35(8): 1250-1252.
- [7] SHEN CHENG, ZHU XINJIAN, CAO GUANGYI. Development and experimental research of kW-scale molten carbonate fuel cells[J]. *High Technology Letters*. 2002, 8(1): 86-91.
- [8] 陶文铨. 数值传热学[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1988.

料是否进行烘干, 固体粒子与加料杆摩擦系数、落料口尺寸等因素都会使加料特性有所差异。综合考虑上述因素的影响, 才能够实现对微量微细固体颗粒均匀、连续、稳定地添加。

### 参考文献:

- [1] 鲁丁格 G. 气体-颗粒流基础[M]. 北京: 国防工业出版社, 1986.
- [2] BUCHNIAN H, SCHOENNAGEL J. Moving CUP particulate feeder used in laboratory FCC unit[R]. A Research and Development Corporation Central Research laboratory, Princeton, NJ08543-1025. 1996.
- [3] 谭厚章. 四墙切圆水平浓淡燃方式试验研究与数值模拟[D]. 西安: 西安交通大学, 1998.
- [4] 机械设计手册联合编写组. 机械设计手册(第二分册). 北京: 化学工业出版社, 1992.

(渠源 编辑)

Thermal Energy Engineering, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(3). — 281 ~ 284

Radiation energy signals are capable of more directly reflecting the variation of fuel flow rate or combustion quality. An optimization system of radiation energy detection-based intelligent combustion-evolution has been set up to implement the evolution-optimization adjustment of the parameters of a thermodynamic control system. A combustion optimization circuit was designed, which consists of two parts: a fuzzy self-optimizing controller of flue-gas oxygen content and furnace total radiation energy, and an air/coal ratio evolution optimizer. The results of a simulation and the on-site operation results at Kaiyuan Thermal Power Plant have demonstrated the practicality and superiority of the adopted method. **Key words:** furnace radiation energy, evolution optimization

喷水塔饱和器的动态建模与仿真 = **Dynamic Modeling and Simulation of a Water-spray Tower Saturator** [刊, 汉] / LIU Yong-wen, SU Ming, WENG Shi-lie (Education Ministry Key Laboratory for Power Machinery & Engineering under the Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200030) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(3). — 285 ~ 287

A method of building a one-dimensional dynamic model for a water-spray tower saturator is discussed. Under this method the saturator has been divided along its height into several segments, each being represented by gas and water-drop modules. The setting-up of an explicit simulation model makes it possible to clarify the variation mechanism of parameters of the saturator under a steady state and during a dynamic process. According to the data of the model under a steady state the variation of pressure along the main flow direction of gas basically assumes a linear relationship, while the variation of other parameters has been found to be nonlinear. The results of the model dynamic simulation indicate that the interaction between gas pressure and water in the saturator features a rapid process, thus exhibiting the characteristics different from those of a heat exchanger. **Key words:** humid air turbine, saturator, dynamic simulation

熔融碳酸盐燃料电池动态性能数值模拟 = **Numerical Simulation of the Dynamic Performance of Molten Carbonate Fuel Cells** [刊, 汉] / YU Li-jun, JIANG Xiu-min, YUAN Jun-qi (Institute of Mechanical & Power Engineering under the Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200240), CAO Guang-yi (Fuel Cell Research Institute under the Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200030) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(3). — 288 ~ 291

A dynamic three-dimensional mathematical model of fuel cells featuring variable parameters was set up, which can give an accurate description of heat generation, mass transfer and electrochemical reaction characteristics. By using a numerical simulation method it is possible to forecast such performance properties as fuel cell temperature and speed distribution, etc. Through an experimental investigation test data, such as fuel cell power-generation system output performance and temperature distribution, etc can be acquired. The comparative analysis of numerical calculation results with those of experimental tests has confirmed the precision of the numerical simulation, testifying to the relatively high reliability of the adopted mathematical model. **Key words:** fuel cell, computational fluid mechanics, numerical simulation

热力系统新型纵流壳程换热器 CAD 技术的研究 = **Research and Application of CAD Technology for a New Type of Heat Exchanger with a Longitudinal Flow of Shell-side Fluid in a Thermodynamic System** [刊, 汉] / LIU Min-shan, DONG Qi-wu, GU Xin (Thermal Energy Control Center under the Zhengzhou University, Zhengzhou, China, Post Code: 450002) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(3). — 292 ~ 294

Through the research on some key items of CAD technology, such as parametric graphic design, data configuration and processing, and system integration, etc implemented was the CAD technology integration for a new type of tubular heat exchanger with a longitudinal flow of the shell-side fluid (NTTHELFSF). The CAD technology integration entails fabrication technology, machine components and parts. In addition, resolved were two key issues, namely, information integration and general assembly drawing integration. As a result, it is possible to dramatically enhance the design efficiency and quality of the NTTHELFSF, blazing a new path for the further research and popularization of the latter. **Key words:** the thermodynamic system, new type of tubular heat exchanger with a longitudinal flow of shell-side fluid, parametric graphic