

表 1 合成气体组分

Tab. 1 Content of each component of biogas

氢气	一氧化碳	甲烷	二氧化碳	低碳烯烃	硫化氢
20.2% ~ 46.5%	9.3% ~ 36.8%	6.8% ~ 16.3%	0.9% ~ 16.0%	0 ~ 6.3%	1×10^{-4} ~ 1×10^{-2}

1.1 阳极积碳

目前SOFC最经典且综合性能表现最好的镍基阳极材料，主要采用Ni基金属陶瓷[7]，金属催化剂上含碳物质的沉积是催化剂失活的主要原因之一，并且在涉及烃的任何反应中都是不可避免的。在本文中不区分CO歧化碳和焦炭，统称为术语碳。阳极碳沉积的同时也受到燃料中硫和芳香族化合物的强烈影响，硫化物的去活化可以减缓碳沉积[8]，芳香烃的存在明显趋于增加碳沉积量。当金属颗粒上发生碳沉积时，存在5种情况导致阳极失活：碳层被化学吸附在金属颗粒上；积碳包裹金属颗粒；碳纳米丝生长致使金属颗粒离开载体；积碳阻塞了微孔结构；碳原子溶解到金属中，引起体积膨胀，导致阳极结构破坏。另有文献表明Ni能够催化积碳反应的发生，从而在Ni基阳极上会产生大量的积碳，易使阳极催化活性降低甚至失效，以致影响电池性能，导致电池的性能下降甚至不能工作。

抑制碳沉积的速率有2种方法：改变工艺条件，如增加水碳比或升高运行温度；开发耐碳阳极镍基阳极中掺入CeO₂、碱土金属氧化物（如CaO和BaO）、贵金属（如Ru，Pt和Au）或是价格低廉的金属（如Sn）等添加剂。陈久岭[9]发现镍的合金化可以通过降低碳—碳键形成的速率，减少最具破坏性和失活的石墨碳的量或增加竞争反应的速率（例如，碳氧化）来改善碳耐受性。汲生荣[10]提出可能由于存在的杂原子破坏了易于沉积碳的连续镍表面，提高了与碳沉积竞争的反应速率，增强催化作用的同时还减少了碳沉积。学术界在抑制碳沉积方面成果显著，特别是单一含碳燃料或者2种混合含碳燃料上理论研究和工艺已日趋成熟，银已被证明是CO氧化的良好催化剂，不存在碳沉积的倾向。甲烷也难以满足电池组稳定运行，特别是对于相对不清洁的生物质或煤炭基合成气，直接通入时，复杂的气体组成极易导致积碳和阳极失活，燃料处理高昂的成本使得间接利用变得遥不可及，存在的硫化物更加威胁着SOFCs的性能和寿命。

1.2 硫化物组分与含量

除了考虑对碳的耐受性之外，对硫的耐受性也是SOFCs阳极或催化剂无法回避的问题。硫化物作为毒物在阳极催化剂中能引起多重效应：硫的吸附物理性地阻断催化剂活性位点，限制反应物的可及性，并降低反应物分子彼此相遇的可能性[11]；凭借其强大的化学键，修改邻近的金属原子，从而调节它们吸附和解离反应物分子的能力；由于强烈的化学吸附，催化剂表面可以重建（图1）。

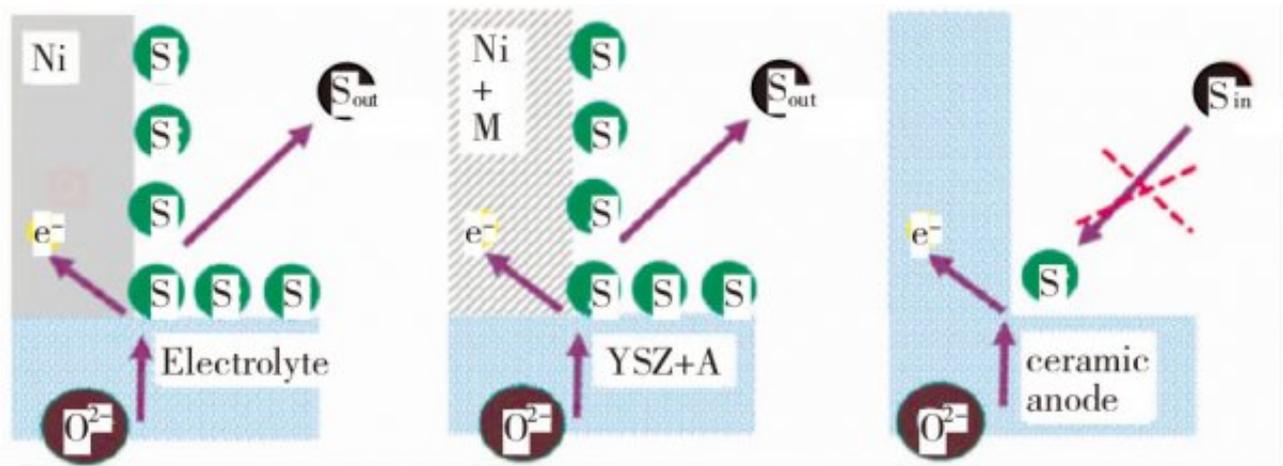


图 1 S 元素吸附机理

Fig. 1 Adsorption mechanism diagram of S elements

催化剂表面上硫化物的存在阻碍了产物和反应物的扩散。燃料中可能存在多种硫化物，但在大多数情况下，所有硫化物都会转化为硫化氢，从化学角度看，毒性以H₂S，SO₂和SO₃的顺序降低。

Sasaki K等[12]观察到硫中毒的2个阶段，第1个阶段是硫的表面吸附，其阻塞了反应位点。Li Ting-shuai等[13]研究发现硫化镍在阳极长期再生后不能完全移除，直接导致了SOFC整体性能的下降。于是，研究者们通过构建镍合金阳极的办法，来解决这一问题。镍是最容易被硫化的元素，所以几乎任何合金都可以提高耐硫性。可是，镍对于SOFCs阳极中的许多反应来说是极好的催化剂，合金化可能降低这些反应的活性。在合金化的研究中，最经典的案例是添加贵金属如Rh和Au，已经用于SOFC中并且达到了预期目标，但是由于电池组使用大量的贵金属，极大地增加了成本。故具有相对经济的耐碳和耐硫的纳米Au/Rh/R

e-
Ni合金可能具有很好的应用前景。而在生物合成气中，H₂S的含量为 $100 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-3}$ ，当以干燥的氢气为燃料气，传统镍基阳极的硫中毒在很低的H₂S浓度（例如，H₂S浓度在温度800 °C下低于 0.1×10^{-6} 和在温度1000 °C下低于 10×10^{-6} ）下就会发生[14]。为了降低H₂S含量，通过多步工艺将硫去除至低于 1×10^{-6} 的水平，然而系统复杂，去除成本昂贵。

最新研究表明，在平衡电池效能寿命及系统效益发现， 10×10^{-6} 硫化氢是目前镍基阳极SOFCs能运行的最大浓度。以CO、CH₄等为燃料也得到了相似的结果，Matsuzaki Y等[15]通过模型也验证了这一点。然而目前传统的生物质气化工艺难以将硫化氢的浓度降到 10×10^{-6} ，直接供养SOFCs将难以实现。新型的生物质气化可以通过工艺优化、添加固硫物质等手段将气化产物大幅降低，从一定程度上降低中间纯化的成本或是实现SOFCs直接供应，这将在后续章节详细介绍。

1.3不同气体组分及配比

SOFCs的效能不仅受到生物合成气中的含碳成分和含硫成分的影响，其中各气体成分之间的比例也影响着电池的发电性能。当前国内外对于SOFC这种新型燃料电池的研究只有近20年，关于生物质合成气混合物作为燃料进行发电的更是鲜有研究。

Matsuzaki

Y等[15]分别研究了H₂-H₂O-CO-CO₂系统中CO和H₂在传统Ni-YSZ阳极上的电化学氧化反应，结果表明，

CO的电化学氧化反应速率比H₂的要小。吕小静等[16]通过控制H₂-CO-CH₄的百分比发现：SOFCs发电效率随着H₂的百分比增加而增加，随着CO和CH₄百分比增加下降明显。因生物合成气成分复杂，硫中毒和碳沉积同时存在，综合影响因素众多，机理探究可能是后续研究重点。还有人指出，硫的钝化可能和碳的沉积存在相互竞争的关系，这也有待进一步研究。但现有研究基本达成一致，生物合成气中富氢、低碳和微硫是SOFCs稳定高效运行的前提。SOFC阳极利用生物质合成气时要具备优良的电子传导性、阳离子传导性和催化活性。镍基阳极作为最经典且综合性能表现最好的材料，仍然是SOFCs阳极研究和开发的重点。热解产生的生物质合成气直接供应SOFCs，运行100h，电池的开路电压就降低30%，燃料利用率也大幅下降[5]。故而，在通入SOFCs前增加纯化和重整工艺，降低硫等微量有害物质以及提高氢气含量。但是高昂的设备成本和运行能量消耗，极大地限制了这种工艺，传统生物质合成气直接供应SOFCs并未取得成功。随着研究阳极材料的深入，生物合成气直接应用于SOFCs的前景将会越来越光明。SOFCs的耐受能力和性能不仅受限自身，另一个决定性因素就是燃料本身。

2新型生物质资源化产气技术

基于各种新材料的研制开发，耐碳阳极的开发展现了SOFC在利用生物质合成气上更具光明的前景。从产电效益和未来能源走势来看，产业发电中阳极积碳问题在不久的将来是可以解决的，但是如何从产气源头降低毒害气体含量从而降低中间处理的费用，将是效益最大化的关键一步。基于此，从生物质新兴资源化产气技术出发，期以从气源提供解决上述问题策略或是提供新的思路，生物质的处理工艺如图2所示。现代兴起的生物质产气技术以微波、超临界等技术为主要研究方向，虽然用于生物质气化的研究时间不长，但是在高品质合成气方面却有着独特的优势和令人向往的前景。

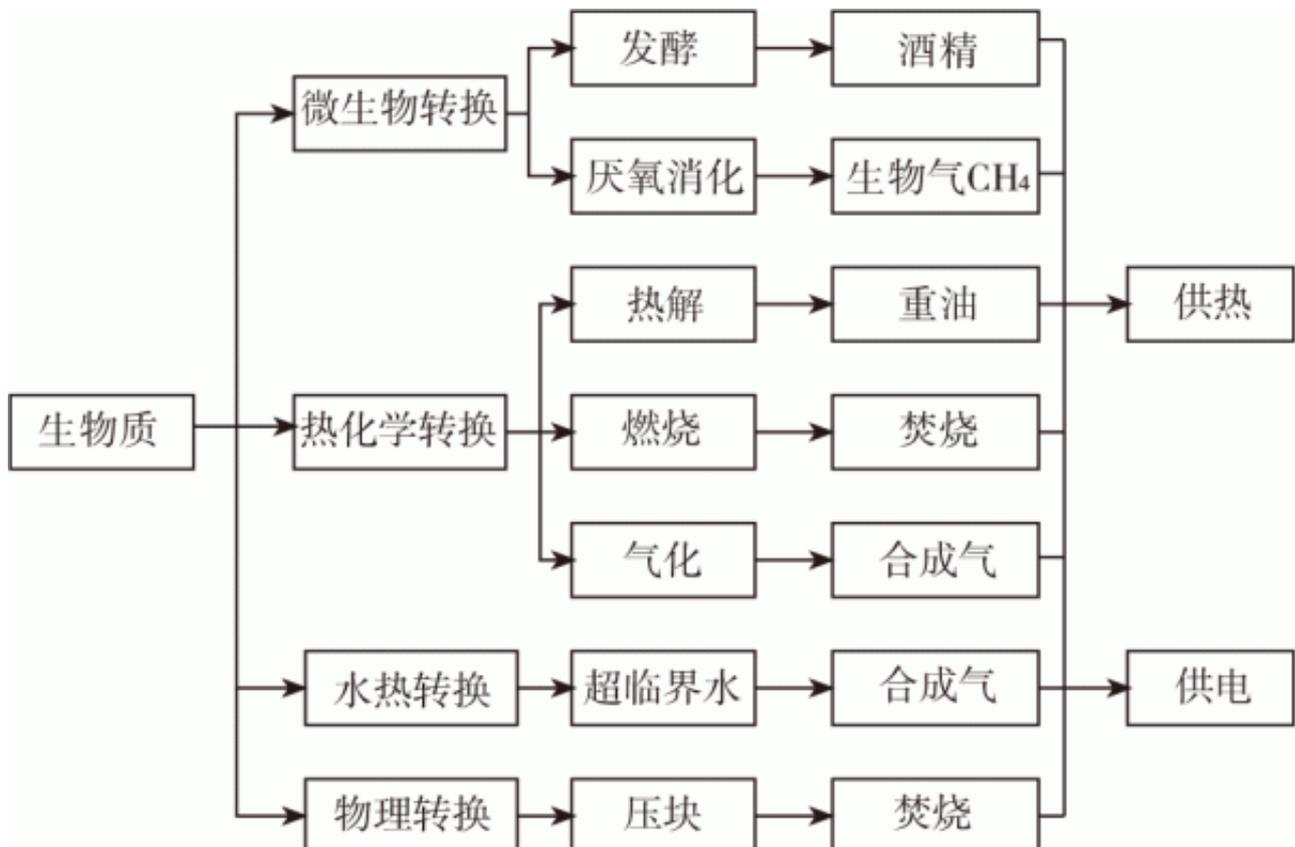


图 2 生物质处理工艺

Fig. 2 Biomass treatment process

2.1微波热解

富氢气体中H₂

产量要高于污泥微波热解。另有文献指出超临界水气化可能会增加硫化氢含量，但这还有待进一步研究。

超临界水气化技术能有效分解固体废

弃物中难降解有机物，并转化为富含H₂、CO、CH₄

等具有可再生性、无污染和高热值的生物燃料，并且在产富氢合成气上表现突出。但是超临界釜体器壁腐蚀、催化剂积碳和反应器阻塞等问题限制了SCWG的实际应用。相比传统热解技术，微波技术和超临界技术在提高合成气产量方面表现不俗。其中，超临界技术富氢能力较强，但是在硫化氢减量化方面呈现出劣势或是有待进一步研究，反而微波技术研究成熟并在硫化物固化上表现良好。2种新型气化技术各有优劣，但就目前整体水平来看微波热解产气供养固体氧化物燃料电池更为经济可行，能从原位上产相对高品质电池燃料气。如若超临界技术水气化生物质能解决硫化氢的问题，超临界水气化技术和SOFCs的结合将是极具应用价值的领域。

3结语

新型

生物质资

源化工产生物气

直接供应镍基阳极SOFCs前景乐观，

生物质较高的气化率、生物气中合成气（H₂

、CO）含量高且无焦油以及相对较低的硫化物等优势，从一定程度上缓解了镍基阳极SOFCs的硫中毒问题和效能不高的问题。应用改良的纳米Au/Rh/Re-Ni合金阳极，并改变SOFCs的运行水碳比以及适当的提高运行温度，可以同时减缓积碳问题和硫化氢中毒，在工程意义上具有现实可行性。超临界产生的高温合成气直接供应SOFCs将有降低SOFCs的能量损耗，同时含有的高温水蒸气可以参与电池阳极的水煤气反应和电池内部的甲烷重整，同时也不需要额外鼓泡添加水蒸气，可以简化工艺流程，瓶颈在于如何原位降低硫化氢或者高温法去除硫化氢。随着SOFCs阳极材料的不断改进以及新型生物质资源化技术的深入研究，生物质新型气化技术及SOFC的热电联产将会迎来全新的机遇，但是也面临着诸多挑战。其一，难以克服因为生物质自身区别所带来产气组分不稳定问题，其次资源化后剩余的油类和固体含有的有毒成分和重金属会带来二次处理问题，另外生物气混合气体供养SOFCs机理有待进一步研究，最后利用后的高温废气处理和利用问题也有待处理。

