

مدل سازی عملکرد و مطالعه پارامتری سیستم پیل سوختی اکسید جامد

^۱یاور خالدیان*، آروناک دقیق

چکیده

در این مطالعه، عملکرد پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای با سوخت هیدروژن و تأثیر پارامترهای مختلف بر روی آن بررسی شده است. کلیه اجزای این پیل سوختی تشریح و مدل سازی شده است و برای پیل سوختی به کار گرفته شده یک تحلیل الکتروشیمیایی مجزا انجام شده است. آثار پارامترهای مختلف بر راندمان پیل، مورد مطالعه قرار گرفته است. در ادامه مطالعه پارامتری سیستم اشاره شده، تأثیر دما، فشار کاری پیل و همچنین نسبت نرخ جریان هوا به سوخت ورودی به پیل سوختی بر روی بازده و توان صورت گرفته است. نتایج نشانگر افزایش بازده پیل سوختی و توان خروجی آن در اثر افزایش ضریب بهره‌وری سوخت، چگالی جریان و ولتاژ واقعی پیل سوختی است که مقدار بهینه ضریب بهره‌وری ۰.۷ و چگالی جریان ۷۰۳۰ آمپر بر متر مربع می‌باشد. همچنین محاسبات کامل روابط مربوط به پیل سوختی اکسید جامد در سه بخش مجزای بهینه سازی، الکتروشیمیایی و حرارتی مورد بررسی قرار گرفته است. برای صحت کار، نتایج حاضر با نتایج مراجع معتبر مقایسه شده و مطابقت خوبی مشاهده شده است.

تاریخ دریافت:

۱۳۹۵/۲/۳

تاریخ پذیرش:

۱۳۹۵/۵/۱۹

کلمات کلیدی:

انرژی تجدیدپذیر،
پیل سوختی اکسید جامد،
افت ولتاژ،
ولتاژ واقعی،
ضریب بهره‌وری،
توان

mechanic.yavar@yahoo.com

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد تبدیل انرژی، دانشگاه کردستان (نویسنده مسئول)

r.daghigh@uok.ac.ir ; daghighm@gmail.com

۲. گروه مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان

۱. مقدمه

در حال حاضر با توجه به بحران انرژی، محدودیت سوخت‌های فسیلی و تجدید ناپذیر بودن آن‌ها و مشکلات ناشی از آلودگی‌های این نوع سوخت‌ها، استفاده از منابع جدید انرژی و تجدیدپذیر بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است. در همین راستا دیدگاه نوینی برای استفاده از هیدروژن با توجه به خصوصیات منحصر به فرد آن ایجاد شده است. کاربرد هیدروژن به عنوان سوخت، موجب کاهش آلاینده‌های زیست محیطی و حذف اکسیدهای کربن و گوگرد ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی می‌گردد. در سال‌های اخیر، پیل سوختی، یکی از پر بازده‌ترین منابع تولید انرژی بوده است. پیل‌های سوختی فناوری جدیدی برای تولید انرژی هستند که بدون ایجاد آلودگی‌های زیست محیطی و صوتی، از ترکیب مستقیم بین سوخت و اکسیدکننده، انرژی الکتریکی با بازدهی بالا تولید می‌کنند. تولید مستقیم الکتریسیته جایگزینی برای چرخه کارنو جهت تبدیل انرژی شیمیایی حاصل از سوخت به انرژی گرمایی و مکانیکی و در نهایت الکتریسیته می‌باشد که اتلاف انرژی را به حداقل ممکن می‌رساند و به بازده تئوری دست پیدا می‌کنیم. در واقع پیل سوختی یک دستگاه الکتروشیمیایی است که طی واکنش بین هیدروژن و اکسیژن، الکتریسیته و گرما تولید می‌کند. از جمله مزایای مهم این فناوری نوین می‌توان به مواردی از جمله: پاک بودن، کارکرد بی‌صدا، عدم انتشار گازهای گلخانه‌ای، مدولار بودن، بهره‌برداری راحت، ایمنی، هزینه نصب و تعمیر و نگهداری پایین، عدم وجود اجزای متحرک، امکان اتصال به سیستم‌های مختلف از جمله میکرو توربین‌ها و ...، امکان استفاده در نقاط دور شبکه اشاره کرد [۲۲، ۲۳، ۲۵، ۲۶، ۱۹، ۱۵]. سازه و بدنه اصلی پیل سوختی از الکترولیت، الکتروود آند و الکتروود کاتد تشکیل شده است. واکنش‌هایی که تولید الکتریسیته می‌کنند، در الکتروودها اتفاق می‌افتند. همچنین هر پیل سوختی یک الکترولیت دارد که ذرات دارای بار الکتریکی را از یک الکتروود به الکتروود دیگر منتقل می‌کند و یک کاتالیست که انجام واکنش در الکتروودها را تسریع می‌کند [۱۱]. هیدروژن سوخت اصلی است ولی پیل‌های سوختی به اکسیژن هم نیاز دارند. از میان انواع پیل سوختی، نوع اکسید جامد به دلیل راندمان بالا، آلودگی کم، تنوع سوخت مصرفی و از همه مهم‌تر دمای بالای گاز خروجی، بهترین گزینه برای استفاده در سیستم‌های ترمودینامیکی به شمار می‌رود [۱۴]. به همین دلیل در سال‌های اخیر، این تکنولوژی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. محدوده دمای عملکرد این پیل

۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد است و به همین دلیل از انواع سوخت‌ها در آن می‌توان استفاده نمود [۱۴]. این پیل سوختی دو ساختار صفحه‌ای و لوله‌ای دارد و از الکترولیت جامد سرامیکی نازکی به جای الکترولیت مایع استفاده می‌شود. در دمای عملکرد بالا در پیل سوختی اکسید جامد یون‌های اکسیژن (با بار منفی) از شبکه کریستالی (عموماً ترکیبی از اکسید زیرکونیم و اکسید کلسیم) عبور می‌کنند. در کاتد مولکول‌های اکسیژن هوا با چهار الکترون ترکیب می‌شوند. وقتی یک سوخت‌گازی حاوی هیدروژن از آند عبور کند، یک جریان شارژ شده منفی شامل یون‌های اکسیژن از الکترولیت عبور می‌کند تا سوخت را اکسید کند. الکترون‌های ایجاد شده در آند، از یک مدار خارجی عبور می‌کنند و به کاتد می‌روند با این کار مدار الکتریکی کامل شده و انرژی برق تولید می‌شود. بازدهی پیل‌های سوختی اکسید جامد در حدود ۴۵ تا ۶۰ درصد و میزان دانسیته تولیدی در این نوع از پیل‌ها ۲۴۰ تا ۳۰۰ آمپر است. طول عمر این نوع پیل سوختی بیش از ۴۰۰۰۰ ساعت است [۱۳]. ترکیب این پیل‌ها با سیستم‌های دیگر بازده الکتریکی را به طور چشم‌گیری افزایش می‌دهد. اخیراً تحقیقات و کارهای زیادی بر روی پیل‌های سوختی اکسید جامد و ترکیب آن با سیستم‌های چند منظوره انجام گرفته است. که می‌توان به تحقیق سامیشیما و همکاران [۲۰] اشاره کرد که در این تحقیق اثر متان را بر روی خصوصیات سل (پیل سوختی) و مقدار کربن تولیدی در ترکیب گاز $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ مورد بررسی قرار داده بودند و به این نتیجه رسیده بودند که افزایش غلظت متان در ترکیب گاز $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ منجر به افزایش ولتاژ سل می‌شد. بوچینگر و همکاران [۴] تأثیر افزایش غلظت CH_4 در H_2 بر روی عملکرد سل پیل سوختی و میزان پایداری آن ارزیابی کردند، که نشان داده بودند افزایش غلظت متان موجب کاهش ولتاژ سل می‌شود. یو و همکاران [۲۶، ۲۱، ۱۸، ۱۷، ۱۶] پیل سوختی اکسید جامد را برای سیستم‌های تولید همزمان تحت شرایط عملکردی و پارامترهای طراحی مختلف مورد ارزیابی و با استفاده از نرم‌افزار متلب آن را شبیه‌سازی کرده بودند. لونگ [۱۷] سیستم ترکیبی پیل سوختی اکسید جامد با چیلر جذبی را مورد بررسی قرار داد.

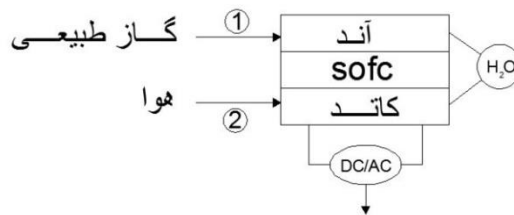
در این تحقیق، مدل پیل سوختی اکسید جامد، مدل سازی شده و مورد تحلیل و بررسی قرار گرفته است. سوخت مصرفی پیل سوختی گاز طبیعی می‌باشد. ابتدا روابط الکتروشیمیایی پیل سوختی مدل سازی شده‌اند و سپس این مدل سازی در نرم افزار EES به صورت کد نوشته شده است. در ادامه به مطالعه پارامتری پیل سوختی پرداخته شده است، تأثیر پارامترهای مختلف از جمله چگالی

جریان، دماهای مختلف پیل، نرخ جریان سوخت ورودی و دمای هوای ورودی بر روی ولتاژ واقعی پیل سوختی مورد بررسی قرار گرفته شده است، همچنین تأثیر ضریب بهره‌وری سوخت بر روی بازده الکتریکی پیل سوختی و تأثیر این ضریب در چگالی جریان‌های مختلف بر روی ولتاژ پیل سوختی مورد بررسی قرار گرفت. در این سیستم هوای گرم شده وارد کاتد پیل سوختی می‌شود. از طرف دیگر، سوخت وارد آند پیل سوختی می‌شود. پس از انجام واکنش الکتروشیمیایی درون پیل سوختی و تولید توان، محصولات با دمای بالا تولید می‌کند.

۲. مدل‌سازی پیل سوختی اکسید جامد (SOFC)

فرضیات کلی سیستم

- فرضیات در نظر گرفته شده برای مدل‌سازی پیل سوختی:
- از توزیع دما، فشار و اجزای شیمیایی درونی پیل سوختی صرف نظر شده است.
 - از نشتی گاز داخل سیستم به بیرون صرف نظر شده است.
 - جریان سیال در کلیه اجزای پیل پایدار در نظر گرفته شده است.
 - رفتار تمامی گازهای موجود در پیل سوختی به صورت گاز ایده‌آل فرض شده است.
 - از تغییرات انرژی‌های جنبشی و پتانسیل صرف نظر شده است.
 - دمای گازهای خروجی آند و کاتد یکسان و برابر دمای کاری پیل سوختی فرض شده است.
 - ولتاژ در زیر توده‌های پیل سوختی ثابت فرض شده است.

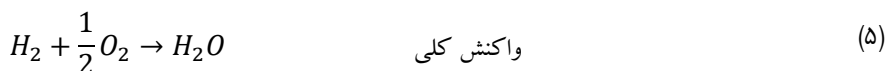


شکل ۱. اجزای پیل سوختی، ورودی و خروجی‌های آن

مدل پیل سوختی اکسید جامد مورد مطالعه در این مقاله، بر اساس مدل توسعه یافته پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای می‌باشد یک مشخصه مثبت برای پیل‌های سوختی اکسید جامد توانایی استفاده هم زمان از هیدروژن و مونو اکسید کربن به عنوان سوخت است. به دلیل دمای عملیاتی بالا در این نوع پیل، امکان تولید سوخت مورد نیاز پیل از هیدروکربن‌هایی مانند گاز طبیعی در داخل پیل وجود دارد. در این تحقیق از بهبود دهنده داخلی مستقیم استفاده شده است. واکنش‌های انجام شده در این فرایند به صورت زیر است [۲۳ و ۳]:



که این دو واکنش به ترتیب واکنش دگرگونی ۱ و بهسازی ۲ نامیده می‌شوند. طبق واکنش‌های بالا گاز طبیعی متان در داخل پیل سوختی به هیدروژن تبدیل شده و سپس طبق واکنش‌های زیر در واکنش‌های پیل سوختی شرکت می‌کند واکنش‌های الکتروشیمیایی در آند و کاتد بر اساس رابطه‌های زیر رخ می‌دهد [۱۸ و ۱۹]:



-
1. reforming
 2. shifting

ساز و کار واکنش بهسازی داخلی متان و دگرگونی آب و گاز در داخل پیل سوختی طبق معادلات تعادلی زیر است [۳ و ۸]:



در رابطه‌های بالا، x و y و z به ترتیب نرخ مولی پیشرفت واکنش‌های بهسازی، دگرگونی و واکنش کلی پیل است. با موازنه جرمی گازهای مختلف در تعادل، طبق روابط زیر نرخ مولی گازهای خروجی از پیل سوختی به دست خواهد آمد:

$$[n_{CH_4}]_{out} = [n_{CH_4}]_{in} - x \quad (۹)$$

$$[n_{H_2O}]_{out} = [n_{H_2O}]_{in} - x - y + z \quad (۱۰)$$

$$[n_{H_2}]_{out} = [n_{H_2}]_{in} + 3x + y - z \quad (۱۱)$$

$$[n_{CO}]_{out} = [n_{CO}]_{in} + x - y \quad (۱۲)$$

$$[n_{CO_2}]_{out} = [n_{CO_2}]_{in} + y \quad (۱۳)$$

$$[n_{tot}]_{out} = [n_{tot}]_{in} + 2 \quad (۱۴)$$

با توجه به معادلات بالا فشار جزئی گازهای خروجی از آند و کاتد با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آیند:

$$p_i^{out} = \frac{n_i^{out}}{n_{tot}^{out}} p_{cell} \quad (۱۵)$$

واکنش‌های بهسازی و دگرگونی واکنش‌های تعادلی بوده و مقدار اجزای آن‌ها به دمای ترکیب اولیه و دمای نهایی واکنش‌ها بستگی دارد. رابطه بین مقدار اجزای در تعادل، ترکیب تعادل و دمای نهایی آن توسط ثابت تعادل برقرار می‌شود. برای دو واکنش بهسازی و دگرگونی ثابت‌های تعادل به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$k_{pr} = \frac{([n_{CO}]_{in} + x - y)([n_{H_2}]_{in} + 3x + y - z)^3}{([n_{CH_4}]_{in} - x)([n_{H_2O}]_{in} - x - y + z)} p_{cell} \quad (۱۶)$$

$$k_{ps} = \frac{([n_{H_2}]_{in} + 3x + y - z)([n_{CO_2}]_{in} + y)}{([n_{CO}]_{in} + x - y)([n_{H_2O}]_{in} - x - y + z)} z \quad (۱۷)$$

$$= u_f \left(\frac{3x + y}{+n_{H_2O}^{in}} \right) \quad (۱۸)$$

جدول ۱: داده‌های ورودی سوخت و هوای مصرفی

حالت	دما (C)	نرخ جریان (Kg/s)	درصد مولی سوخت‌های ورودی (%)						
			CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	N ₂	O ₂
۱	۷۴۵	۰.۱۸۰۶	۱۳.۰۶	۱۸.۰۷	۲۸.۶۴	۲۲.۸۶	۱۶.۴۸	۸.۸۹	-
۲	۸۰۰	۰.۶۷۱۹	-	-	-	-	-	۷۹	۲۱

ثابت تعادل برای یک مخلوط گاز ایده ال با توجه به رابطه بالا فقط تابعی از دماست. بنا بر این برای واکنش بهسازی بخار و دگرگونی، k_p به صورت یک تابع چند جمله‌ای و به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\log k_p = AT^4 + BT^3 + CT^2 + DT^1 + E \quad (۱۹)$$

که A, B, C, D, E ثابت‌های تجربی هستند و u_f ضریب بهره‌وری سوخت است.

جدول ۲. داده‌های تجربی برای واکنش بهسازی و دگرگونی [۲۰]

پارامتر	مقدار
A_r	$-2,63121 * 10^{-11}$
B_r	$1,24065 * 10^{-7}$
C_r	$-2,25232 * 10^{-4}$
D_r	$1,95028 * 10^{-1}$
E_r	$-6,61395 * 10^1$
A_s	$5,47301 * 10^{-12}$
B_s	$-2,57479 * 10^{-8}$
C_s	$4,63742 * 10^{-5}$
D_s	$-3.915 * 10^{-2}$
E_s	$1,32097 * 10^1$
u_f	0.85

برای محاسبه ولتاژ پیل سوختی از معادله مشهور نرنست که به صورت زیر می‌باشد استفاده می‌شود [۱۲]:

$$E_{re} = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} + \frac{R_g T}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad (20)$$

که E_{re} بیشینه ولتاژ تئوری است که ولتاژ مدار باز نامیده می‌شود و ولتاژ پیل برابر آن خواهد بود. زمانی که هیچ جریانی در مدار نباشد همان طور که دیده می‌شود با افزایش غلظت واکنش‌دهنده‌ها، بیشینه ولتاژ پیل افزایش می‌یابد.

یا این که طبق رابطه زیر به دست می‌آید:

$$E_{re} = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G}{n \times 4 \times 96.487} (V) \quad (21)$$

$$\Delta G = \Delta H^\circ - \frac{T}{T_0(\Delta H^\circ - \Delta G_0)} - \Delta c_p T \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right] \quad (22)$$

که در این رابطه n تعداد مول اکسیژن در هر مول سوخت، ΔC_p تغییرات گرمای ویژه واکنش کلی، ΔH° تغییرات آنتالپی در حالت استاندارد، ΔG° تغییرات انرژی آزاد گیبس در حالت استاندارد، F فارادی یا تعداد کولن در هر مول سوخت، T° دمای حالت استاندارد، T دمای کاری پیل سوختی و P_{H_2} فشارهای جزئی گازها می‌باشند.

جدول ۳. داده‌های ورودی برای ولتاژ بیشینه پیل سوختی

پارامتر	مقدار
تعداد مول اکسیژن در هر مول سوخت n°	۰.۵
دمای حالت استاندارد T° (K)	۲۹۸
دمای کاری پیل سوختی T (K)	۱۲۷۳

ولتاژ عملکرد پیل سوختی اکسید جامد

وقتی پیل سوختی تحت شرایط عملکردی تولید جریان خارجی کار می‌کند، مقداری افت ولتاژ در پیل اتفاق می‌افتد که باعث می‌شود ولتاژ خروجی پیل همیشه کمتر از مقدار بیشینه ولتاژ باشد. افت‌ها که پلاریزاسیون نامیده می‌شوند معمولاً عبارتند از:

$$(۱) \text{ پلاریزاسیون فعال سازی } V_{act}$$

$$(۲) \text{ پلاریزاسیون اهمی } V_{ohm}$$

$$(۳) \text{ پلاریزاسیون غلظت } V_{con}$$

بنابراین ولتاژ اندازه‌گیری شده در یک پیل سوختی عملی معمولاً از ولتاژ برگشت‌پذیر کمتر است.

ولتاژ عملکرد پیل سوختی به صورت زیر تعیین می‌شود [۱۲]:

$$V_{out} = E_{re} - V_{act} - V_{ohm} - V_{con} \quad (۲۳)$$

در رابطه بالا افت ولتاژها معمولاً به فشار جزئی گازها، دما و چگالی جریان در یک پیل سوختی واقعی بستگی دارد. در ادامه به محاسبه افت ولتاژ در پیل سوختی پرداخته می‌شود.

پلاریزاسیون فعال سازی

پلاریزاسیون فعال سازی V_{act} به سرعت انجام واکنش الکتروشیمیایی بر روی سطح الکتروود وابسته است. در واکنش‌های الکتروشیمیایی نیز مانند واکنش‌های شیمیایی، واکنشگرها باید از سد انرژی فعال سازی عبور کنند. اتلاف حاصل از پلاریزاسیون فعال سازی در دانسیته جریان پایین قابل ملاحظه است و با افزایش دانسیته جریان به میزان کمی افزایش می‌یابد. پلاریزاسیون فعال سازی توسط رابطه نیمه تجربی باتلر-ولمر به صورت زیر بیان می‌شود [۱۰،۹،۷،۶]:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{V_{act} \cdot \alpha \cdot F \cdot ne}{R_g T}\right) - \exp\left(-\frac{V_{act} \cdot F \cdot ne \cdot (1 - \alpha)}{R_g T}\right) \right] \quad (24)$$

که I چگالی جریان الکتریکی است و واحد آن A/m می‌باشد. از رابطه بالا نمی‌توان به صورت مستقیم V_{act} را به دست آورد، اما برای پیل‌های سوختی با الکتروود هیدروژن مقدار α برابر ۰.۵ فرض می‌شود و در نتیجه معادله ساده می‌شود:

$$V_{act} = \frac{2R_g T}{neF} \sinh^{-1}\left(\frac{I}{2I_0}\right) \quad (25)$$

$$I_{o,c} = \gamma_c \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{P_{atm}}\right)^{m_1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{act,c}}{R_g T}\right)^{m_2} \quad (26)$$

$$I_{o,A} = \gamma_A \cdot \left(\frac{P_{H_2}}{P_{atm}}\right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{atm}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{act,A}}{R_g T}\right)^{m_3} \quad (27)$$

که γ_A و γ_c پارامترهایی هستند که به جنس کاتد و آند بستگی دارند و E مقدار انرژی فعال سازی آند و کاتد است. R_g ثابت عمومی گازها و m_i ها ضرایب ثابت هستند.

جدول ۴. مقادیر پارامترهای ورودی برای محاسبه پلاریزاسیون فعالسازی

مقدار	پارامتر
$1.149 * 10^{10}$	ضریب γ_c (A/m^2)
$2.13 * 10^8$	ضریب γ_A (A/m^2)
۰.۲۵	ضریب m_1
۱	ضریب m_2
۱	ضریب m_3
۰.۵	α
۲	ne
۱۱۰۰۰۰	انرژی فعالسازی آند $E_{act,a}$ (j/mol)
۱۲۰۰۰۰	انرژی فعالسازی کاتد $E_{act,c}$ (j/mol)
۹۶۴۸۷	ثابت فارادی F (mol/کولن)
$1,01 * 10^5$	فشار اتمسفر p_{atm} (pa)
۸.۳۱۴	ثابت عمومی گازها R_g (j/mol.k)

پلاریزاسیون اهمی

این افت ولتاژ نتیجه مقاومت الکترودها و صفحات اتصال دهنده در برابر جریان الکترون‌ها و مقاومت الکترولیت در برابر جریان یون‌هاست. از آنجا که این افت ولتاژ به صورت مستقیم با دانسیته جریان پیل متناسب است به آن پلاریزاسیون اهمی گفته می‌شود. با افزایش دانسیته جریان پیل، این افت ولتاژ نیز به تدریج افزایش می‌یابد. تلفات اهمی به شدت تابع دماست. به خصوص در مورد الکترولیت که بخش عمده‌ای از تلفات سلول در این بخش اتفاق می‌افتد پلاریزاسیون اهمی برای آند، کاتد و الکترولیت متصل کننده داخلی به صورت زیر خواهد بود [۵،۷،۹،۱۰]:

$$V_{ohm} = \left(\sum \rho_k L_k \right) I \quad (28)$$

که ρ_k مقاومت ویژه (اهم) اجزاء پیل سوختی و L_k (متر) ضخامت یا اندازه اجزاء هستند.

جدول ۵. پارامترهای ورودی برای محاسبه پلاریزاسیون اهمیک [۲۶]

مقدار	پارامتر
$\rho_A = 0.00008114 \exp\left(\frac{600}{T}\right)$	مقاومت ویژه ماده آند (اهم) (Ni-YSZ)
$\rho_C = 0.0000298 \exp\left(\frac{-1392}{T}\right)$	مقاومت ویژه ماده کاتد (اهم) (LSM)
$\rho_{el} = 0.0000294 \exp\left(\frac{10350}{T}\right)$	مقاومت ویژه ماده الکترولیت (اهم) (YSZ)
$\rho_{int} = 0.001256 \exp\left(\frac{4690}{T}\right)$	مقاومت ویژه ماده اتصال داخلی (اهم) (LaCr O ₃)
۰.۰۰۰۱	ضخامت آند (m)
۰.۰۰۲۲	ضخامت کاتد (m)
۰.۰۰۰۰۴۰	ضخامت الکترولیت (m)
۰.۰۰۰۰۸۵	ضخامت اتصال داخلی (m)

پلاریزاسیون غلظتی

اگر واکنش گرما به مقدار کافی به الکتروود نرسد، نوعی افت در میزان پتانسیل در الکتروود به وجود می‌آید و شاهد به وجود آمدن یک گرادیان غلظت خواهیم بود. گونه‌های واکنش دهنده در پیل سوختی باید از کانال‌های سوخت و هوا از طریق محیط متخلخل الکتروود به محل انجام واکنش انتقال یابند. در این حالت مکانیزم غالب انتقال، نفوذ است. به علاوه، محصولات واکنش الکتروشیمیایی که در آند ایجاد می‌شوند، پس از کاهش دادن غلظت سوخت در این ناحیه، مقاومت غلظتی را افزایش می‌دهند. عوامل فراوانی در به وجود آمدن گرادیان غلظت مؤثرند از جمله: نفوذ آهسته واکنشگرهای گازی در حفره‌های کاتالیست، انحلال واکنشگرها در الکترولیت، خروج آهسته محصول واکنش از الکترولیت. در عمل انتقال کند واکنشگرها به مکانهای فعال انجام واکنش سبب کند شدن فرآیند می‌شود. در شرایط عادی عملکرد پیل، مقادیر مربوط به این افت ولتاژ بسیار کم است. این اتلاف در چگالی جریان بالا اثر بیشتری دارد، زیرا رساندن سوخت به میزان کافی به مکان‌های انجام واکنش با مشکل زیادی رو به رو می‌شود. این پلاریزاسیون با کمیتی به نام چگالی جریان حدی به صورت رابطه زیر بیان می‌شود [۱]:

$$V_{con} = \frac{R_g T}{n_e F} \ln \left(1 - \frac{I}{i_L} \right) \quad (۲۹)$$

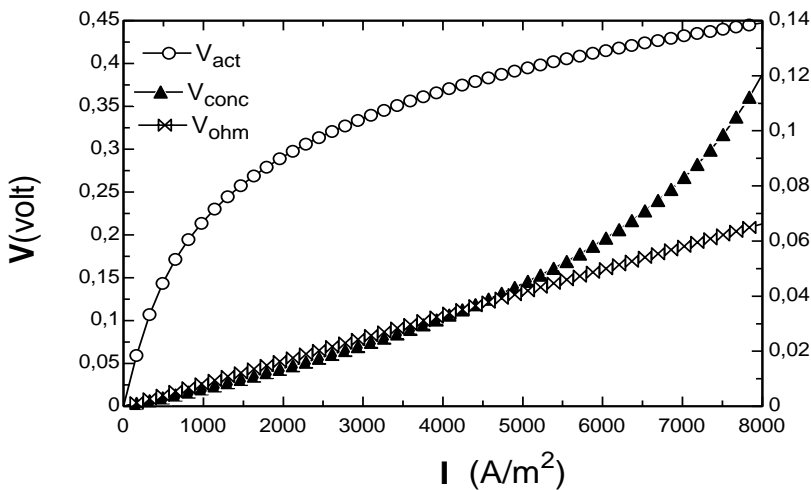
که i_L چگالی جریان حدی است که در آن نرخ مصرف سوخت برابر با مقدار آن در زمانی است که بیشترین سرعت تغذیه سوخت برقرار است و این در زمانی اتفاق می افتد که غلظت روی سطح به صفر برسد، یعنی تمام واکنش دهنده‌ها مصرف شود. در این جا برای مدل سازی پلاریزاسیون غلظتی از مقدار چگالی جریان حدی برابر ۹۰۰ A/m^2 استفاده شده است [۱].

۳. روش شناسی تحقیق

در مقاله حال حاضر به مدل سازی و بررسی عملکرد پیل سوختی اکسید جامد و پارامترهای موثر بر خروجی‌های مهم این پیل سوختی پرداخته شده است. با توجه به کاربرد پیل سوختی و خروجی‌های مورد استفاده در هر پیل سوختی، پارامترهایی که در هر پیل سوختی خیلی مهم هستند عبارت اند از: مقدار ولتاژ تحویل داده شده یا انتقالی، حداقل توان الکتریکی، بازده الکتریکی پیل سوختی. که در این مقاله با استفاده از نرم افزار EES یک پیل سوختی اکسید جامد مدل سازی ریاضی شده و عوامل موثر بر پارامترهای مهم پیل مورد بررسی قرار گرفته شده است. ابتدا با توجه به مطالعات و بررسی مقالات انجام شده در زمینه پیل‌های سوختی اکسید جامد، یک پیل سوختی با ابعاد متناسب مدل سازی شده است. با توجه به واکنش‌های الکتروشیمیایی انجام شده در پیل، مقدار سوخت‌های ورودی برای واکنش‌ها در الکتروود آند و کاتد و واکنش کلی تعیین شده، تا از روی این پارامترها بتوان مقدار فشار جزئی هر کدام از سوخت‌های مصرفی در پیل را به دست آورد. برای بررسی ولتاژ انتقالی پیل از معادله ساده شده نرنست استفاده شده و با توجه به این که در حالت واقعی در هر پیل سوختی یک سری افت‌ها و بازگشت ناپذیری‌ها وجود دارد این افت‌ها با توجه به فرمول‌های تجربی موجود حساب شده‌اند و از مقدار ولتاژ تئوری کم شده‌اند تا ولتاژ واقعی پیل به دست آید. پارامترهای توان الکتریکی و بازده حرارتی نیز با توجه به تعاریف خاص آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته شده‌اند.

۴. نتایج و بحث

شکل ۲ مقایسه ای بین پلاریزاسیون اهمی، فعال سازی و غلظت در پیل سوختی اکسید جامد می باشد. همان طور که از شکل پیداست، در چگالی جریان های پایین افت ولتاژ غالب مربوط به فعال سازی است. با زیاد شدن جریان و مقاومت اهمی، افت ولتاژ به دلیل این که هیدروژن به اندازه کافی نمی تواند در الکتروود واکنش دهد، بیشتر می شود. شکل لگاریتمی افت ولتاژ غلظت، باعث خم شدن نمودار در چگالی جریان بالاتر می شود. در نمودار شکل ۲ اهمیت هر یک از افت ولتاژها و تأثیری که بر ولتاژ کلی می گذارند، نشان داده شده است. همچنین جدول ۷ مقادیر هر یک از این افت ولتاژها را نسبت به تغییرات چگالی جریان نشان می دهد.

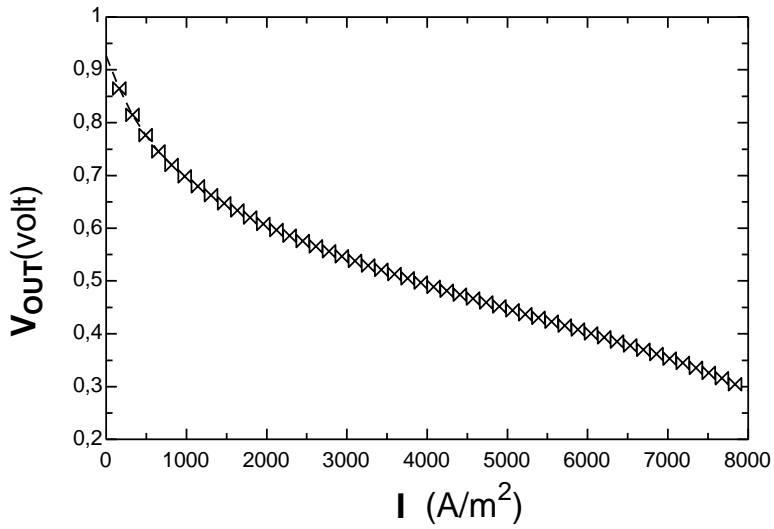


شکل ۲. نمودار تغییرات افت پیل سوختی نسبت به چگالی جریان در دمای ۱۲۷۳ درجه سانتی گراد

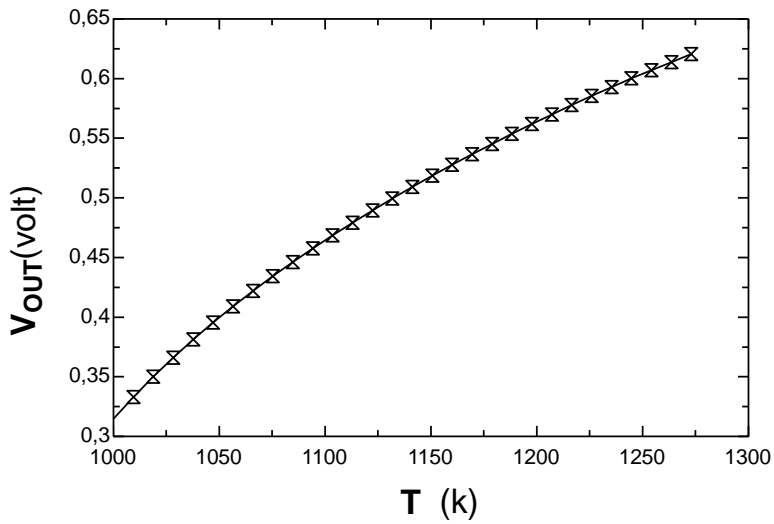
جدول ۷. افت ولتاژهای پیل سوختی نسبت به چگالی جریان

$I(A/m^2)$	$V_{act}(V)$	$V_{conc}(V)$	$V_{ohm}(V)$
۱۰۰۰	۰.۲۱۶	۰.۰۰۶۴۶	۰.۰۰۸۲۷۹
۲۰۰۰	۰.۲۹۱۲	۰.۰۱۳۸۷	۰.۰۱۶۵۶
۳۰۰۰	۰.۳۳۶۱	۰.۰۲۲۲۴	۰.۰۲۴۸۴
۴۰۰۰	۰.۳۶۸۴	۰.۰۳۲۲۴	۰.۰۳۳۱۲
۵۰۰۰	۰.۳۹۳۶	۰.۰۴۴۴۸	۰.۰۴۱۴
۶۰۰۰	۰.۴۱۴۴	۰.۰۶۰۲۵	۰.۰۴۹۶۸
۷۰۰۰	۰.۴۳۲۱	۰.۰۸۲۴۹	۰.۰۵۷۹۶
۸۰۰۰	۰.۴۴۷۵	۰.۱۲۰۵	۰.۰۶۶۲۳

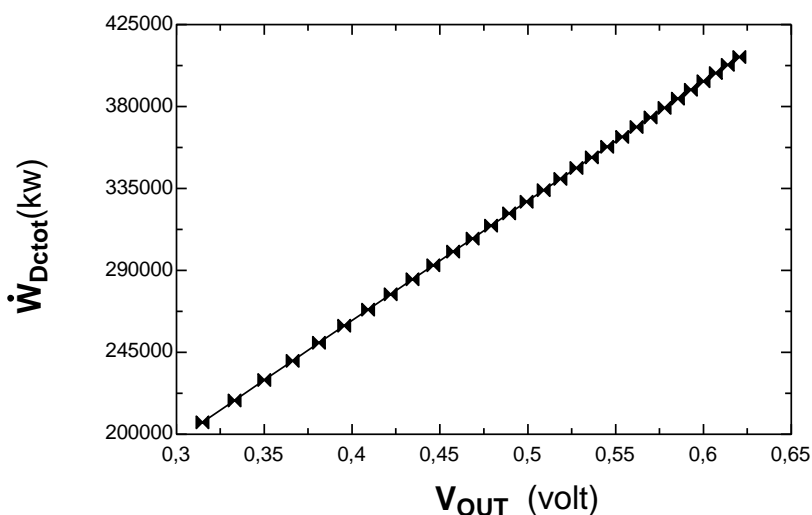
شکل ۳ اثر چگالی جریان بر ولتاژ را در پیل نشان می‌دهد، همان طور که از نمودار مشخص است با افزایش چگالی جریان مقدار ولتاژ واقعی پیل سوختی به دلیل افزایش افت‌های فعال سازی، اهمی و غلظتی کاهش می‌یابد. همچنین برای اعتبار سنجی نتایج، نتایج عددی با نتایج تجربی مقایسه شده است. نمودار شکل ۴ تغییرات ولتاژ واقعی پیل سوختی را نسبت به تغییرات دمای کارکرد پیل سوختی نشان می‌دهد. مطابق این شکل افزایش دمای پیل سوختی اکسید جامد لوله ای، باعث افزایش ولتاژ آن می‌شود. در داده‌های تجربی نیز روند مشابه وجود دارد و درستی نتایج را تأیید می‌کند، اما اختلاف ناچیز ایجاد شده ناشی از عوامل مختلفی است. در عمل، فرآیند الکتروشیمیایی شامل مکانیزم پیچیده‌ای است. مدل سازی هر کدام از افت‌ها خود نیازمند در نظر گرفتن رفتارهای مولکولی اجزای واکنش دهنده می‌باشد. همچنین در مدلی که در تحقیق در نظر گرفته شده، همانند مدل‌های قبلی، از توزیع دما، فشار و اجزای شیمیایی روی پیل، اختلاف دما و فشار بین ورودی و خروجی آند و کاتد، همراه بودن نیتروژن و دیگر گازهای موجود در هوا با اکسیژن صرف نظر شده است.



شکل ۳. تغییرات ولتاژ پیل نسبت چگالی جریان در دمای ۱۲۷۳ درجه سانتی گراد

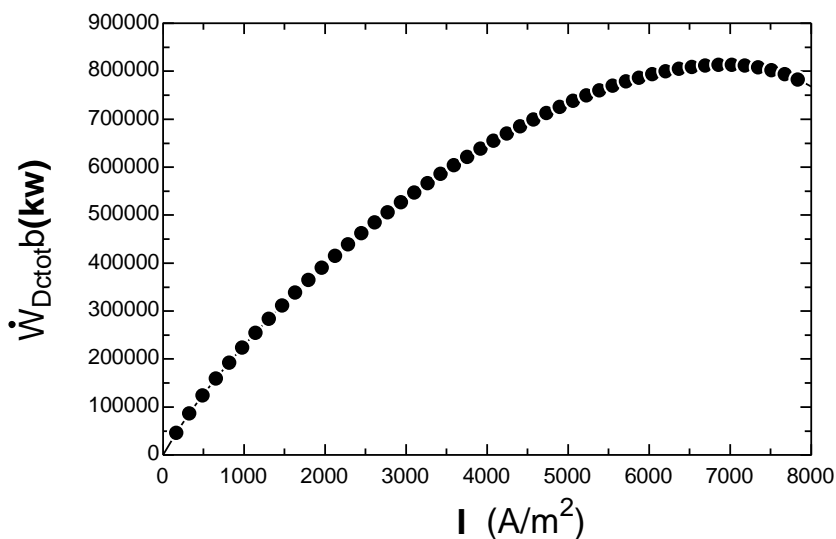


شکل ۴. تغییرات ولتاژ پیل نسبت به تغییرات دمای کارکرد پیل سوختی



شکل ۵. تغییرات ولتاژ واقعی پیل سوختی نسبت به توان خروجی پیل

شکل ۵ نمودار تغییرات ولتاژ پیل سوختی نسبت به تغییرات توان خروجی پیل سوختی را نشان می‌دهد، همان طور که از نمودار مشخص است ولتاژ پیل سوختی با توان خروجی آن رابطه مستقیمی دارد. با توجه به این که چگالی جریان سرعت انتقال الکترون در واحد مساحت فعال پیل می‌باشد. شکل ۶ اثر شدت چگالی جریان بر توان تولیدی سیستم را نشان می‌دهد. هنگامی که فاکتور مصرف سوخت و فاکتور مصرف هوا و همچنین دمای عملیاتی پیل سوختی ثابت باشد، با افزایش چگالی جریان، توان پیل افزایش می‌یابد و به مقدار ماکزیممی می‌رسد. افزایش بیشتر شدت جریان و نزدیک شدن به چگالی جریان حدی، بر اثر افزایش فراوان افت‌ها، باعث کاهش ولتاژ و در نتیجه باعث کاهش توان پیل که سهم عمده در توان کلی پیل سوختی دارد، می‌شود. در نهایت توان کلی سیستم کاهش می‌یابد. همچنین در نقطه‌ای که چگالی جریان به مقدار چگالی جریان حدی میرسد، به دلیل افزایش میزان افت ولتاژ ناشی از غلظت و کاهش شدید ولتاژ عملکردی پیل، توان پیل سوختی مقدار صفر می‌شود.



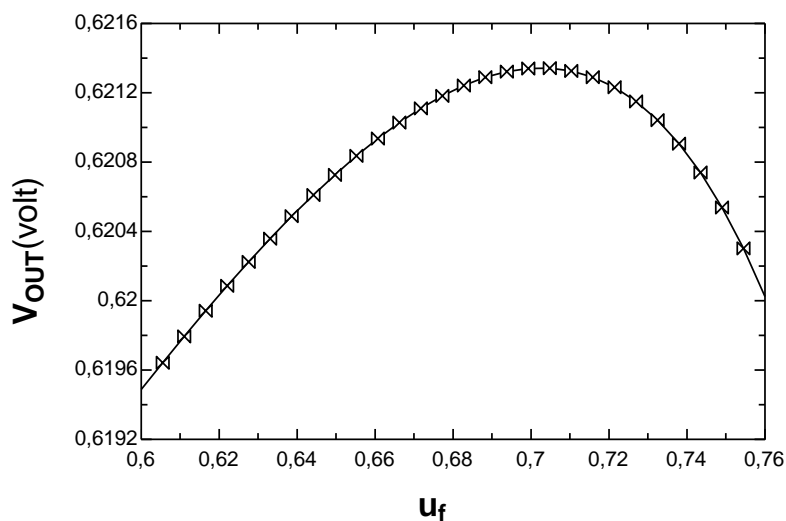
شکل ۶. تاثیر چگالی جریان بر توان تولیدی سیستم پیل سوختی اکسید جامد

جدول ۸. تغییرات توان تولیدی مستقیم و متناوب پیل سوختی نسبت به چگالی جریان‌های مختلف

$I(A/m^2)$	$W_{Dc}(kw)$	$W_{Dctot}(kw)$	$W_{Actot}(kw)$
۱۰۰۰	۶۷.۱	۲۱۲۴۹۰	۱۹۵۴۹۱
۲۰۰۰	۱۱۵.۱	۳۶۴۳۸۵	۳۳۵۲۳۴
۳۰۰۰	۱۵۲.۵	۴۸۳۰۷۵	۴۴۴۴۲۹
۴۰۰۰	۱۸۱	۵۷۳۱۴۹	۵۲۷۲۹۷
۵۰۰۰	۲۰۰.۵	۶۳۵۰۵۵	۵۸۴۲۵۱
۶۰۰۰	۲۱۰.۳	۶۶۶۱۱۱	۶۱۲۸۲۲
۷۰۰۰	۲۰۷.۸	۶۵۸۰۵۴	۶۰۵۴۱۰
۸۰۰۰	۱۸۴.۲	۵۸۳۲۸۹	۵۳۶۶۲۶

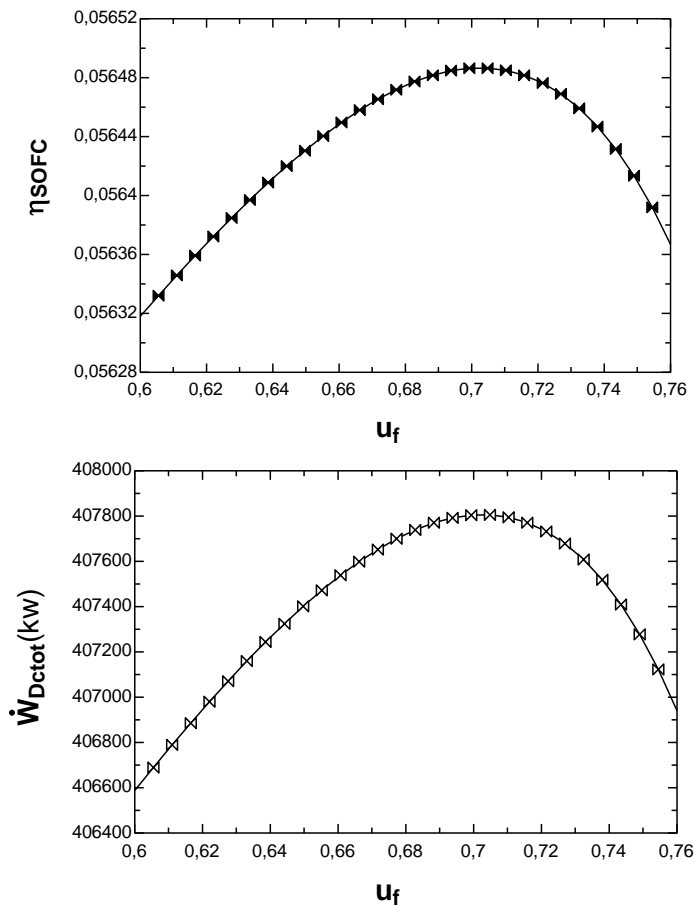
شکل ۷، ۸ و ۹ به ترتیب اثر ضریب بهره‌وری سوخت بر روی ولتاژ پایانی پیل سوختی، توان خروجی و بازده الکتریکی آن را نشان می‌دهد. همان‌طور که از نمودارها مشخص است با افزایش ضریب بهره‌وری سوخت در یک چگالی جریان مشخص ولتاژ پایانی پیل سوختی، توان خروجی و بازده الکتریکی تا یک

مقدار ماکزیمم افزایش و سپس کاهش می‌یابد. باتوجه به نمودارها در چگالی جریان‌های بالاتر با افزایش ضریب بهره‌وری سوخت، مقدر ماکزیمم ولتاژ پایانی پیل سوختی کاهش می‌یابد.



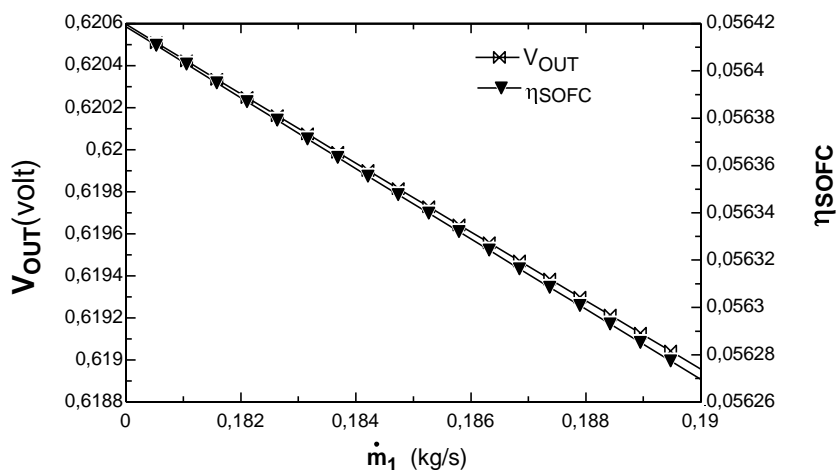
شکل ۷. نمودار تاثیر ضریب بهره‌وری بر روی ولتاژ پایانی پیل در چگالی جریان ۲۰۰۰

با افزایش دمای هوای ورودی پیل دمای گازهای داخل پیل افزایش می‌یابد و در نتیجه میزان افت‌های سلول کاهش می‌یابد که نتیجه کلی آن افزایش ولتاژ پایانی سلول سوختی است. که این نتایج در شکل ۹ و جدول ۴ آمده شده‌اند.



شکل ۸ و ۹. نمودار تغییرات توان خروجی پیل سوختی و بازده الکتریکی آن نسبت به ضریب بهره‌وری سوخت

هرچقدر نرخ جریان جرم سوخت ورودی افزایش می‌یابد، احتمال اینکه سوخت یا واکنش دهنده‌ها به‌طور کامل به فراورده تبدیل نشوند بیشتر می‌شود، و این به معنی افزایش افت‌های مختلف پیل سوختی به خصوص افت غلظتی است که نتیجه آن کاهش پتانسیل کلی پیل سوختی و متناسب با آن کاهش بازده الکتریکی پیل سوختی است. که این تاثیر در شکل ۱۰ مشخص است.

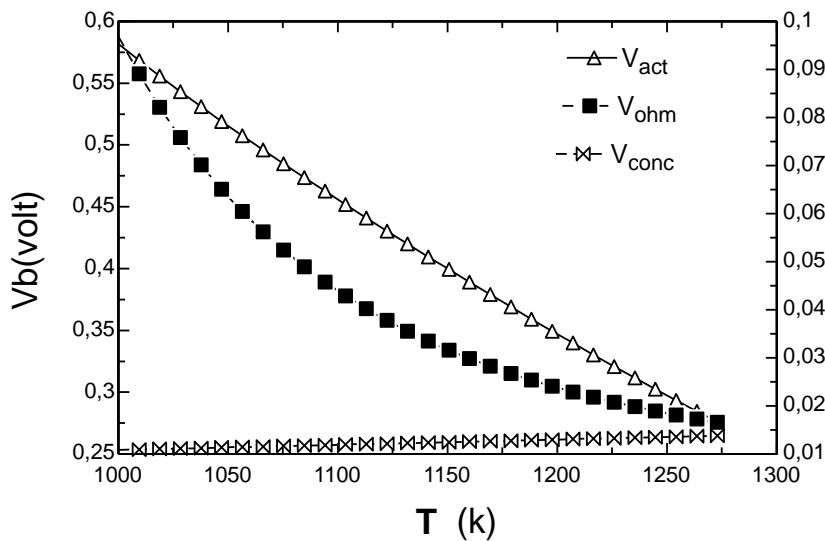


شکل ۱۰. تغییرات نرخ جریان جرم سوخت ورودی بر ولتاژ پایانی پیل سوختی و بازده الکتریکی آن

با افزایش دمای پیل سوختی به دلیل افزایش بازگشتناپذیری، میزان افت ولتاژ غلظتی افزایش و

مقدار افت‌های فعالسازی و اهمیک کاهش می‌یابد که این تغییرات را می‌توان در نمودار شکل ۱۱

مشاهده نمود.



شکل ۱۱. مقادیر تغییرات بازده نسبت به ضریب بهره‌وری

۵. نتیجه گیری

در این مقاله پیل سوختی اکسید جامد مدل سازی ریاضی انجام شد. نتایج حاصل از نمودارها نشان می‌دهند، که با افزایش ضریب بهره‌وری سوخت مقدار توان خروجی، ولتاژ واقعی و همچنین بازده الکتریکی پیل سوختی افزایش یافته تا این که به یک مقدار بیشینه می‌رسد و از این نقطه به بعد افزایش مقدار این ضریب باعث کاهش این پارامترها می‌گردد. از این داده‌ها می‌توان نتیجه گرفت که برای استفاده از پیل‌های سوختی در سیستم‌ها چند منظوره باید مقدار بهینه ضریب بهره‌وری سوخت انتخاب گردد. همچنین نتایج حاصل از نمودارها نشان می‌دهند که نباید مقدار دبی سوخت مصرفی بیشتر از مقدار ایده‌آل آن گردد، به دلیل این که افزایش بیش از حد مقدار سوخت مصرفی موجب افزایش افت‌های غلظتی، اهمیک و فعال سازی می‌گردد که نتیجه کلی آن کاهش ولتاژ عملکردی و توان خروجی آن می‌گردد.

منابع

- [1] Akkaya A.V. (2007). "Electrochemical Model for Performance Analysis of a Tubular SOFC", *International Journal of Energy Research*, 31(1), pp. 79-98.
- [2] Al-Sulaiman F.A., Dincer I. and F. Hamdullahpur (2010). "Energy Analysis of a Trigenation Plant Based on Solid Oxide Fuel Cell and Organic Rankine cycle". *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10), pp.5104-5113.
- [3] Bavarsad P.G. (2007). "Energy and Exergy Analysis of Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cell-gas Turbine Hybrid System". *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(17), pp. 4591-4599.
- [4] Buchinger G., Kraut J., Raab T., Griesser S., Lawlor V., Haiber J. and D. Meissner (2007). "Operating Micro-Tubular SOFCs Containing Nickel Based Anodes With Blends of Methane and Hydrogen. In Clean Electrical Power, 2007. ICCEP'07". *International Conference on*, IEEE. pp. 450-455
- [5] Campanari S. (2001). Thermodynamic Model and Parametric Analysis of a Tubular SOFC Module", *Journal of power sources*, 92(1), pp. 26-34.
- [6] Campanari S. and P. Iora (2004). Definition and Sensitivity Analysis of a Finite Volume SOFC Model for a Tubular Cell Geometry", *Journal of Power Sources*, 132(1), pp.113-126.
- [7] Campanari S. and P. Iora (2005). "Comparison of Finite Volume SOFC Models for the Simulation of a Planar Cell Geometry", *Fuel Cells*, 5(1), pp.34-51.

- [8] Chan S.H., Ho H.K. and Y. Tian (2002). Modelling of Simple Hybrid Solid Oxide Fuel Cell and Gas Turbine Power Plant”, *Journal of Power Sources*, 109(1), pp.111-120.
- [9] Chan S.H., Khor K.A. and Z.T. Xia (2001). “a Complete Polarization Model of a Solid Oxide Fuel Cell and its Sensitivity to the Change of Cell Component Thickness”, *Journal of Power Sources*, 93(1), pp. 130-140.
- [10] Colpan C.O., Dincer I. and F. Hamdullahpur (2007). “Thermodynamic Modeling of Direct Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cells Operating with Syngas”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(7), pp.787-795.
- [11] Ghoenciu A.F. (2002). “Review of Fuel Processing Catalysts for Hydrogen Production in PEM Fuel Cell Systems”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(5), pp.389-399.
- [12] Handbook, F.C. (2004). EG&G Technical Services. Inc., Albuquerque, NM, DOE/NETL-2004/1206.
- [13] James L. and D. Andrew (2003). *Fuel Cell Systems Explained*, Chichster, John Wiley & Sons Ltd.
- [14] Larminie J., A. Dicks and M. S.McDonald (2003), *Fuel Cell Systems Explained*, vol. 2, New York, Wiley.
- [15] Larminie J., Dicks A. and M.S. McDonald (2003). *Fuel Cell Systems Explained*, Vol. 2, New York: Wiley.
- [16] Leal, E.M. and J.L. Silveira (2002). “Study of Fuel Cell Co-generation Systems Applied to a Dairy Industry”, *Journal of Power Sources*, 106(1), pp.102-108.
- [17] Liu Y. and K.C. Leong (2006). “Numerical Study of an Internal-reforming Solid Oxide Fuel Cell and Adsorption Chiller Co-generation System”. *Journal of power sources*, 159(1), pp.501-508.
- [18] Margalef P. and S. Samuelsen (2010). Integration of a Molten Carbonate Fuel Cell with a Direct Exhaust Absorption Chiller”, *Journal of Power Sources*, 195(17), pp.5674-5685.
- [19] Rosen M.A. (1990). “Comparison based on Energy and Exergy Analyses of the Potential Cogeneration Efficiencies for Fuel Cells and Other Electricity Generation Devices”. *International journal of hydrogen energy*, 15(4), pp.267-274.
- [20] Sameshima S., Furukawa N., Hirata Y. and T. Shimonosono (2014). “Cell Performance of SOFC Using CH₄-CO₂ mixed Gases”, *Ceramics International*, 40(4), pp. 6279-6284.
- [21] Silveira J.L., Leal E. M. and L.F. Ragonha (2001). Analysis of a Molten Carbonate Fuel Cell: Cogeneration to Produce Electricity and Cold Water”, *Energy*, 26(10), pp.891-904.
- [22] Singhal S.C. and K. Kendall (Eds.). (2003). “High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications: Fundamentals”, *Design and Applications*. Elsevier.

- [23] Verda V. and M.C. Quaglia (2008). "Solid Oxide Fuel Cell Systems for Distributed Power Generation and Cogeneration", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(8), pp.2087-2096.
- [24] Weber C., Maréchal F., Favrat D. and S. Kraines (2006). Optimization of an SOFC-based Decentralized Polygeneration System for Providing Energy Services in an Office-building in Tōkyō. *Applied Thermal Engineering*, 26(13), pp.1409-1419.
- [25] Yu Z., Han J. and X. Cao (2011), "Investigation on Performance of an Integrated Solid Oxide Fuel Cell and Absorption Chiller Tri-generation System", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(19), pp.12561-12573.
- [26] Yu Z., Han J., Cao X., Chen W. and B. Zhang (2010), Analysis of Total Energy System based on Solid Oxide Fuel Cell for Combined Cooling and Power Applications", *international journal of hydrogen energy*, 35(7), pp.2703-2707.