

بررسی تاثیرپذیری عملکرد پیل سوختی اکسید جامد از پارامترهای سوخت، دبی و اکسیدکننده

مهدی جهانگیری^۱، رسول کلباسی^۲، رسول فرامرزی اصفهانی^۳

شرکت صنایع هواپیماسازی ایران (هسا)
Mehdi_jahangeri@yahoo.com

چکیده

در این مطالعه به بررسی ترمودینامیکی پیل سوختی تک سل اکسید جامد می پردازیم. برای شبیه سازی ترمودینامیکی این سیستم، برنامه ای نوشته شده تا به عنوان ابزاری توانمند برای پیش بینی کارکرد و بازده سیستم مورد استفاده قرار گیرد. در این تحقیق، به معرفی پیل سوختی اکسید جامد پرداخته و معادلات حاکم بر آن را بر می شماریم. سپس نتایج حاصل از شبیه سازی ترمودینامیکی، الکتروشیمیایی پیل را ارائه نموده و سهم و درصد هر یک از نواحی افت ولتاژ را برای یک تک سل مشخص می نماییم. با توجه به نتایج بدست آمده، بازگشت ناپذیری اهمیک بیشترین سهم را (۹۰٪) در نواحی با چگالی جریان پایین، ۶۷٪ در نواحی با چگالی جریان بالا (از کل بازگشت ناپذیری های داخلی پیل به خود اختصاص می دهد. تاثیر استفاده از اکسیژن به جای هوا به عنوان اکسید کننده، تاثیر استفاده از مونواکسید کربن در کنار هیدروژن به عنوان سوخت، ضریب استکیومتری بهینه برای هوا و تاثیر دبی جرمی سوخت بر ولتاژ و توان تولیدی پیل از دیگر پارامترهای بررسی شده در این تحقیق می باشد. استفاده از اکسیژن به جای هوا در این شبیه سازی سبب افزایش ۱۸٪ تولید توان در نواحی بهینه خواهد داشت. همچنین استفاده از مونواکسید کربن به عنوان سوخت در کنار هیدروژن، افزایش ۲۴٪ در توان را به همراه خواهد داشت. با افزایش دبی سوخت، پیل در ولتاژ و چگالی جریان بیشتری به ناحیه افت های غلظت رسیده و از این رو توان تولیدی بالا خواهد رفت.

واژه های کلیدی: پیل سوختی اکسید جامد- منحنی قطبیت- بازگشت ناپذیری.

۱- مقدمه

توجه به افزایش روزافزون جمعیت و رو به زوال رفتن انرژی های فسیلی و همچنین وسعت آلودگی به جا مانده از این منابع، جهانیان را بر آن داشته که به فکر منابع انرژی جدید، پایدار، ایمن و سازگار با محیط باشند. در این میان با توجه به ویژگی های خاص هیدروژن، پیش بینی می شود که بخش عمده ای از انرژی مورد نیاز نسل های آینده از این ماده تأمین گردد، به گونه ای که برخی از صاحب نظران عصر آتی را متعلق به هیدروژن و فناوری مربوط به آن می دانند. فن آوری پیل سوختی که در آن هیدروژن طی یک سری واکنش های الکتروشیمیایی با اکسیژن تولید توان الکتریکی و حرارت می کند، یکی از بهترین گزینه های تولید انرژی در آینده محسوب می شود. یکی از انواع مهم پیل های سوختی، پیل سوختی اکسید جامد است، که از مهمترین ویژگی های آن می توان به قابلیت استفاده از سوخت های متنوع، حساسیت پایین به گوگرد، عدم نیاز به کاتالیست، عدم نیاز به مبدل خارجی جهت تبدیل سوخت خام به هیدروژن، عدم نیاز به سیستم خنک کننده و قابلیت شکل پذیری اشاره نمود.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک - تبدیل انرژی - دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- دانشجوی دکتری مهندسی مکانیک - تبدیل انرژی - دانشگاه صنعتی اصفهان

۳- کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک - طراحی کاربردی - دانشگاه تربیت مدرس

۲- ترمودینامیک پیل سوختی اکسید جامد

برای هر دستگاه تولید توان، می توان مقدار کار ماکزیمم را برای آن سیستم تعریف نمود. این مقدار برای یک پیل سوختی به عنوان پتانسیل الکتروشیمیایی تعریف می گردد. برای یک تک سل برگشت پذیر در حالت پایدار و با شار و دمای ثابت، از قانون اول ترمودینامیک خواهیم داشت:

$$H_i - H_o + Q - W = 0 \quad (۱)$$

که در آن H_i و H_o و Q و W به ترتیب آنتالپی ورودی و خروجی، حرارت داده شده به سیستم و کار انجام شده توسط سیستم است. حال قانون دوم ترمودینامیک را برای این سیستم می نویسیم:

$$S_i - S_o + \frac{Q}{T} + S_{gen} = 0 \quad (۲)$$

که در آن S_i و S_o و S_{gen} به ترتیب آنتروپی ورودی، خروجی و تولید شده است. با تلفیق معادلات حاکم بر قوانین اول و دوم در مورد این سیستم و با فرض بازگشت پذیر بودن واکنش ها می توان بیشترین مقدار کار تولیدی برای یک سل را محاسبه کنیم:

$$H_i - H_o + T(S_o - S_i) - W_{max} = 0 \quad (۳)$$

معادله فوق دارای شکل آشنای انرژی آزاد گیبس ($\bar{G}$) است:

$$W_{max} = -\Delta \bar{G}_f \quad (۴)$$

این مقدار برای یک فرایند الکتروشیمیایی برابر با $2EF$ است که در آن E مقدار پتانسیل ولتاژ و F عدد ثابت فارادی است:

$$E = -\frac{\Delta \bar{G}}{2F} \quad (۵)$$

۳- الکتروشیمی پیل سوختی اکسید جامد

۳-۱- افت های ناشی از راه اندازی پیل

با استفاده از معادلات ارائه شده در [۱] می توانیم افت های ناشی از راه اندازی پیل و چیره شدن بر کلیه واکنش های الکتروشیمیایی و آغاز گرفتن جریان از سیستم را شبیه سازی نماییم. با محاسبه افت های ناشی از راه اندازی به کمک معادله بولتر-ولمر [۱] و اندکی ساده سازی خواهیم داشت:

$$\Delta V_{act} = A \ln\left(\frac{i}{i_o}\right), \quad A = \frac{RT}{n\alpha F} \quad (۶)$$

در معادله اخیر i_o ، مقدار جریانی است که مابین آند و کاتد در حال مدار باز در جریان است و مقدار α ثابت انتقال شارژ می نامند. مقدار این عدد بسته به نوع مواد به کار رفته در پیل متفاوت است، اما دامنه آن بین صفر و یک متغیر می کند. بولتر-ولمر [۲] معادله ای را برای توصیف و محاسبه شدت جریان در ناحیه راه اندازی پیل ارائه نمودند:

$$i = i_o \left[\exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} V_{act}\right) - \exp\left(-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} V_{act}\right) \right] \quad (۷)$$

به هر ترتیب می توان مجموع افت های ناحیه راه اندازی پیل در آند و کاتد را به صورت رابطه زیر بیان نمود:

$$\Delta V_{act} = (A_A + A_C) \ln \left[\frac{i}{(i_{o,A})^{A_A/(A_A+A_C)} + (i_{o,C})^{A_C/(A_A+A_C)}} \right] \quad (۸)$$

که منظور از اندیسه های A و C در این معادلات آند و کاتد است.

۳-۲- افت های ناشی از مقاومت در پیل

این افت ولتاژ به علت مقاومت اهمی در آند، کاتد، الکترولیت ها و دیگر رساناهای داخلی موجود در پیل به وجود می آید. پیل سوختی اکسید جامد به خاطر شکل و طرح فیزیکی خود به شدت تحت تأثیر این افت ها قرار دارد. این نوع از افت ولتاژ رابطه نسبتاً خطی با چگالی جریان دارد [۳].

$$\begin{aligned} V_{ohm} &= ir \\ r &= \delta \rho \\ \rho &= A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \end{aligned} \quad (9)$$

۳-۳- افت های ناشی از غلظت

موقعی که شدت جریان بالایی از پیل گرفته شود، فشارهای جزئی هیدروژن و هوا کاهش پیدا می کند. به بیان دیگر نرخ تولید جریان با تقاضا تطابق نداشته و باعث ایجاد افت شدید در پیل می گردد، لذا سعی در آن است که هیچ گاه عملکرد پیل به این منطقه نزدیک نشود [۴]. معادلاتی به منظور شبیه سازی افت ولتاژ در این ناحیه توسط محققان مختلف ارائه شده که به صورت زیر قابل بیان می باشد:

$$\begin{aligned} i &= \frac{nFD(C_B - C_S)}{3.6\delta m} \\ i_L &= \frac{nFD C_B}{3.6\delta m} \end{aligned} \quad (10)$$

در این معادلات i_L جریان حدی است C_B و C_S ثابت های حاکم بر محیط متخلخل پیل می باشند.

$$\Delta V_{con.} = \frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (11)$$

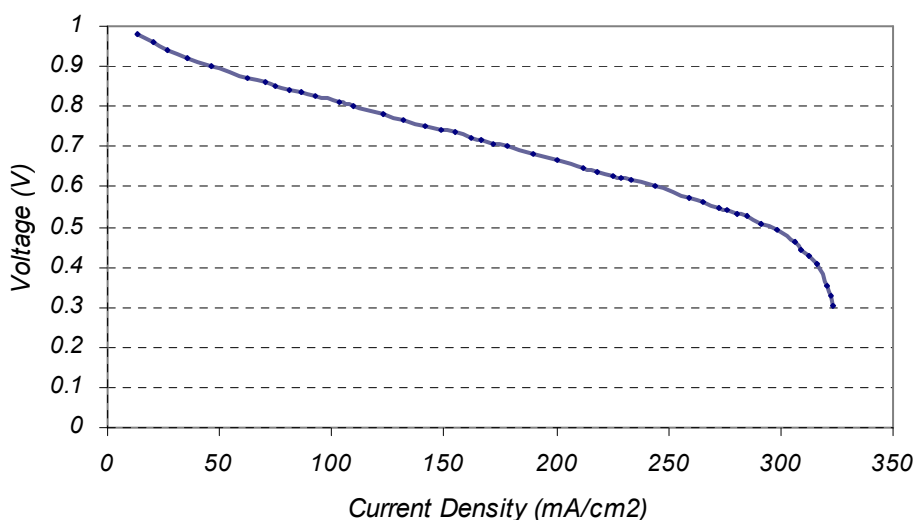
۳-۴- ولتاژ پیل سوختی اکسید جامد

حال می توان با در نظر گرفتن کلیه پدیده های حاکم بر پیل، مقدار ولتاژ خروجی یک سل را بدین صورت محاسبه نمود [۳].

$$V_{cell} = E - (V_{act} + V_{ohm} + V_{conc}) \quad (12)$$

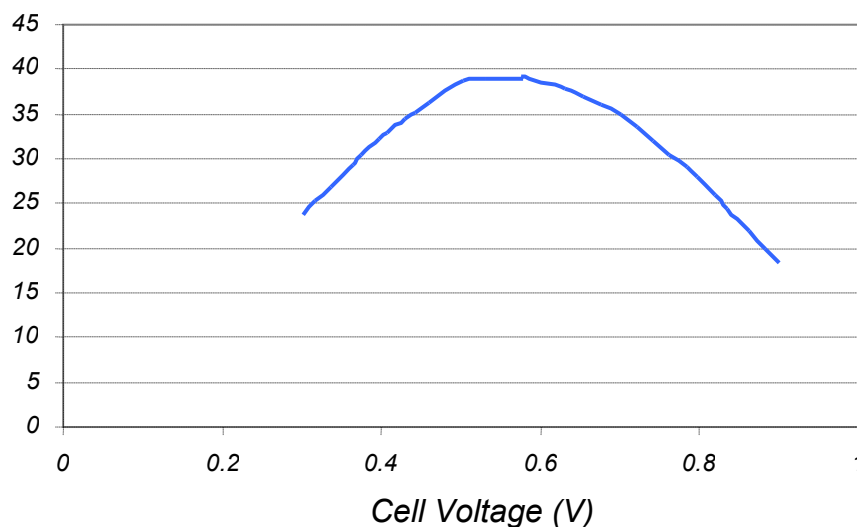
که در آن V_{conc} ، V_{ohm} ، V_{act} به ترتیب افت های ناشی از راه اندازی، مقاومت و غلظت در پیل است. در شکل ۱ منحنی قطبیت حاصل از شبیه سازی صورت گرفته پیل سوختی اکسید جامد از نوع لوله ای نازک با طول ۵۰ سانتی متر است ارائه گردیده است. تغییرات ولتاژ در منحنی قطبیت از ۰/۹۸ که بسیار نزدیک به مقدار ولتاژ تئوریک (۰/۹۹۵) بوده آغاز گردیده و تا ۰/۲ ولت کاهش می یابد. با آنکه ولتاژ در منحنی قطبیت به عنوان یک متغیر وابسته ترسیم شده ولی در عمل یک متغیر مستقل برای پیل است.

در ولتاژهای بالا، تغییر در ولتاژ سبب تغییر زیادی در چگالی جریان نمی گردد. این بدان دلیل است که در ناحیه ای با ولتاژ بالا و چگالی پایین، افت های موجود از نوع راه اندازی می باشد. در این ناحیه قسمت عمده ای از انرژی که باید برای افزایش جریان استفاده می گردید، برای فعال سازی پیل استفاده گردیده است. در زیر ولتاژ ۰/۹ چگالی جریان به صورت نسبتاً خطی افزایش پیدا می کند (ناحیه افت های ناشی از مقاومت در پیل). در ولتاژهای کمتر از ۰/۵ مسیر خطی شکسته شده و افزایش چگالی جریان کمتر از کاهش تغییرات ولتاژ خواهد بود. این روند به دلیل وجود افت های ناشی از کاهش غلظت و یا محدودیت انتقال حرم به وجود آمده است. در پیل اکسید جامد لوله ای، افت های انتقال جرم در سمت کاتد بیشتر از طرف آند است.



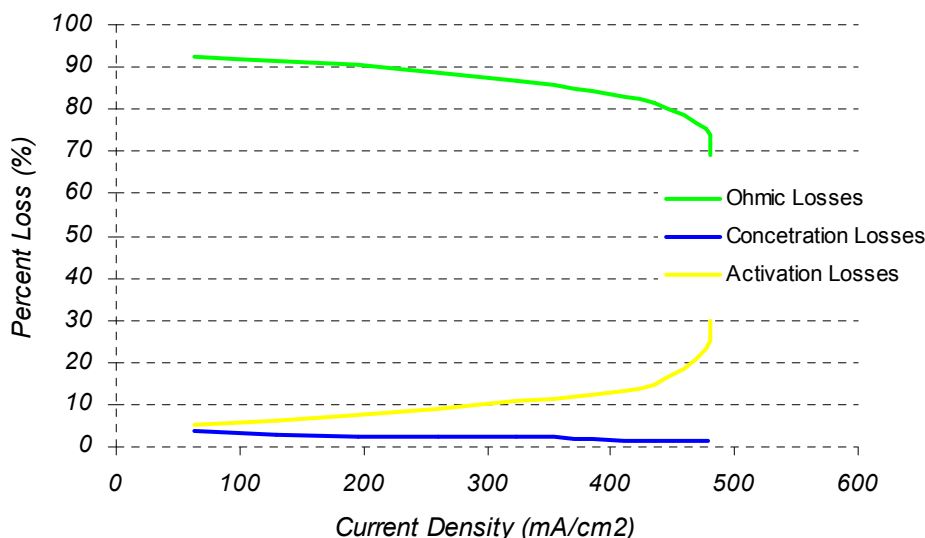
شکل ۱- منحنی قطبیت حاصل از شبیه‌سازی صورت گرفته پیل سوختی اکسید جامد

در شکل ۲ توان تولیدی در پیل مورد مطالعه بر حسب ولتاژ ارائه گردیده است. بیشینه توان در ولتاژهای ۰/۵۵-۰/۶ ولت رخ می‌دهد.



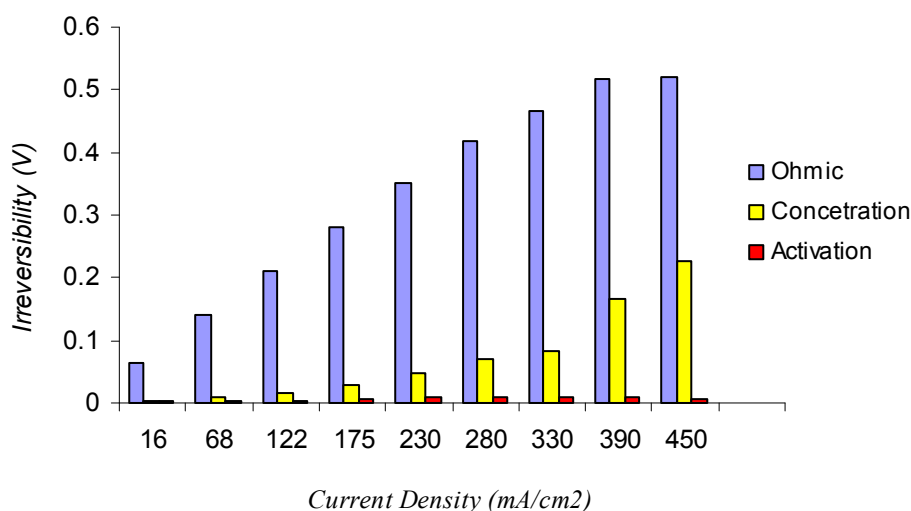
شکل ۲- توان تولیدی (P) در پیل مورد مطالعه بر حسب ولتاژ ارائه

شکل ۳ بازگشت‌ناپذیرهای پیل را بر حسب چگالی شدت جریان گرفته شده از پیل، نمایش می‌دهد. همان‌گونه که انتظار می‌رود، افت‌های ناشی از مقاومت در پیل بیشترین درصد از بازگشت‌ناپذیری‌ها را به خود اختصاص داده است. همچنین در چگالی جریان 500 mA/cm^2 نزدیک به ناحیه افت‌های ناشی از غلظت، این نوع از بازگشت‌ناپذیری‌ها در حدود ۳۳٪ کل بازگشت‌ناپذیری‌ها را به خود اختصاص می‌دهند. این درحالی است که مقدار بازگشت‌ناپذیری‌های ناشی از راه‌اندازی و غلظت برای چگالی جریان 250 mA/cm^2 در حدود ۱۰/۵٪ است.



شکل ۳- برگشت‌ناپذیرهای پیل بر حسب چگالی شدت جریان گرفته شده از پیل

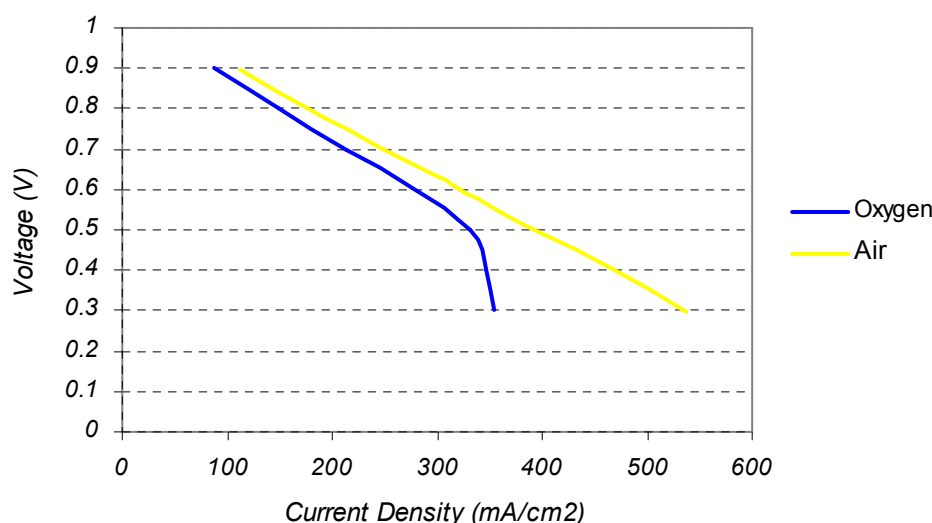
شکل ۴ مقدار عددی هر یک از این بازگشت‌ناپذیری‌ها را نشان می‌دهد. در چگالی شدت جریان‌های بالاتر از 350 mA/cm^2 افت‌های ناشی از غلظت افزایش یافته و توان شدیداً افت می‌کند. با اینکه شکل نشان می‌دهد که افت‌های ناشی از غلظت به طور مداوم افزایش پیدا می‌کند، اما پارامتر افت‌های ناشی از مقاومت بیشترین تاثیر را بر کاهش توان تولیدی دارد.



شکل ۴- مقدار عددی هر یک از بازگشت‌ناپذیری‌ها

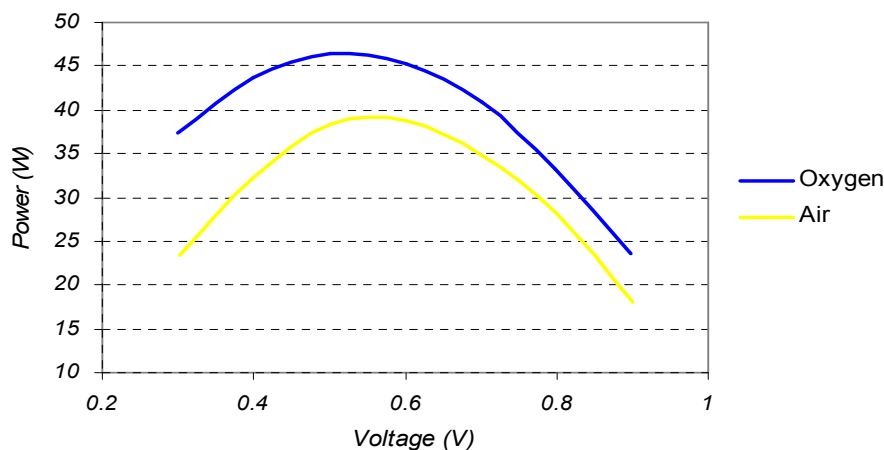
۴- تاثیر سوخت طرف کاتد

اگرچه هوا به صورت خیلی زیاد موجود و اکسیدکننده ارزانی است، اما موقعی که به جای آن از اکسیژن خالص استفاده گردد، توان تولیدی افزایش می‌یابد. در این قسمت مقایسه حاصل از شبیه‌سازی سیستمی که از اکسیژن خالص به عنوان اکسیدکننده و با سیستمی که از هوا استفاده می‌کند در شکل ۵ گردآوری شده است.



شکل ۵- تاثیر مقدار هوا

همان گونه که انتظار می‌رفت، موقعی که از هوا به عنوان اکسیدکننده استفاده گردید، به دلیل آنکه غلظت اکسیژن خالص ۵ برابر غلظت اکسیژن موجود در هوا است پیل در چگالی شدت جریان پایین‌تری به ناحیه افت‌های ناشی از غلظت می‌رسد. عملکرد پیل موقعی که از اکسیژن خالص استفاده می‌گردد به دلیل آنکه افت‌های ناشی از مقاومت در پیل غالب بوده و افت‌های ناشی از غلظت به مراتب کمتر است، تقریباً به صورت خطی تغییر می‌کند. شکل ۶ توان تولیدی در حالت‌هایی که از دو نوع اکسیدکننده مختلف استفاده شده را نشان می‌دهد. کاهش در توان به دلیل بازگشت‌ناپذیری‌ها در حالتی که اکسیدکننده هوا باشد بیشتر از موقعی است که از اکسیژن خالص استفاده گردد.



شکل ۶- تاثیر نوع اکسیدکننده بر توان تولیدی

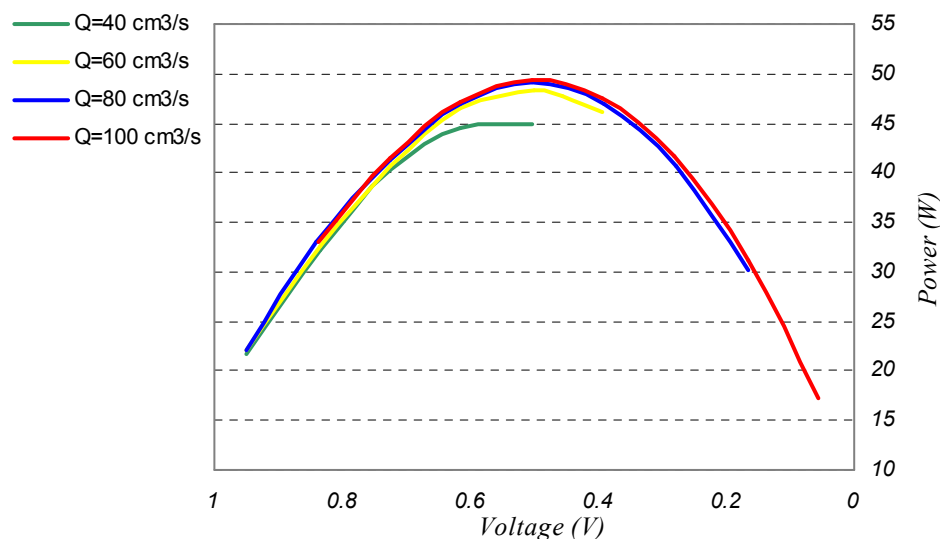
در ولتاژهای کمتر از ولتاژ بهینه به دلیل وجود افت‌های ناشی از غلظت بالا در پیل، اختلافات بیشتری بین توان تولیدی در حالتی که از اکسیژن خالص استفاده می‌گردد با حالتی که از هوا به عنوان اکسیدکننده استفاده می‌گردد، وجود دارد. اختلاف

این دو نمودار در ولتاژ بهینه که در محدوده $0/6-0/55$ قرار دارد کم و در حدود 7 وات و یا $1/18\%$ است. از آنجا که قیمت اکسیژن خالص و هزینه جابجایی آن بسیار بالاست، استفاده از اکسیژن در پیل منحصر به فعالیتهای آزمایشگاهی گردیده است.

۵- تاثیر تغییرات دبی

متغیر دیگری که بازده کلی سیستم پیل سوختی را تحت تاثیر قرار خواهد داد، دبی جرمی است. هدف از این بخش آن است که اثرات تغییرات دبی گازهای ورودی به کاند و آند را شبیه سازی نماید. شکل ۷ تغییرات توان تولیدی را برای 4 دبی حجمی متفاوت سوخت نشان می دهد.

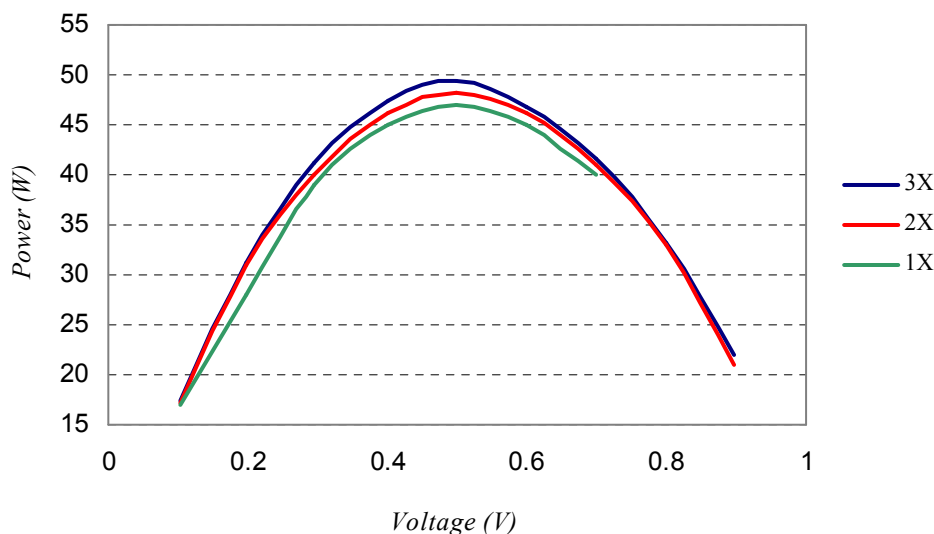
در شبیه سازی دبی حجمی هوا به گونه ای در نظر گرفته شده است که در هر دبی سوخت ضریب استوکیومتری 2 اعمال گردد. در دبی $40 \text{ cm}^3/\text{s}$ و $60 \text{ cm}^3/\text{s}$ افت ناشی از غلظت در محدوده بالایی از ولتاژ بین $0/4-0/5$ اتفاق افتاده و این امر باعث افت ولتاژ می گردد. در دبی بالا در حدود $80 \text{ cm}^3/\text{s}$ و $100 \text{ cm}^3/\text{s}$ نمودارهای توان تولیدی بسیار نزدیک بوده و بنابراین استفاده از دبی $80 \text{ cm}^3/\text{s}$ برای پیل به صرفه می باشد. همچنین باید توجه نمود که مقدار بهینه دبی بسته به توان خواسته شده از این پیل در محدوده $80-60 \text{ cm}^3/\text{s}$ انتخاب می گردد.



شکل ۷- تاثیر دبی سوخت

۶- تاثیر تغییر در دبی هوای ورودی به پیل

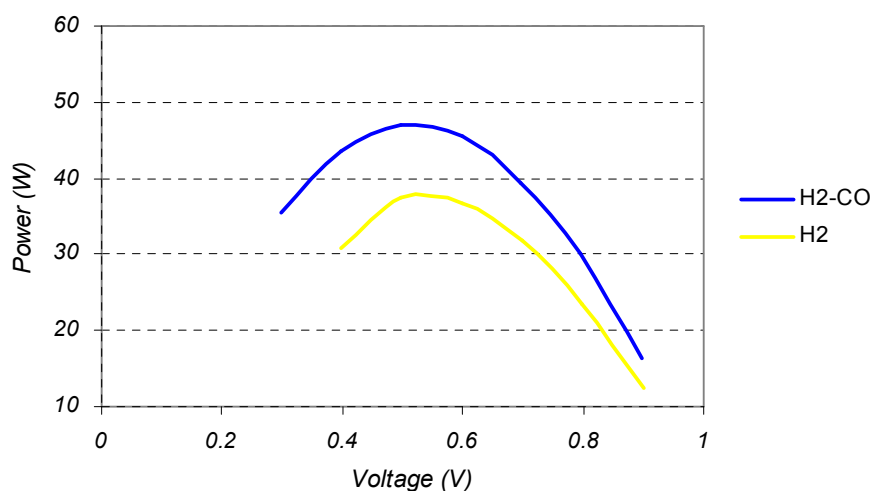
شکل ۸ تغییرات ایجاد گردیده در توان تولیدی پیل را بر حسب ولتاژ و به ازای افزایش دبی هوای ورودی به پیل نمایش می دهد. در این شکل نمودار IX و $2X$ به مفهوم آن است که دبی حجمی اکسیدکننده پس از اعمال ضرایب استوکیومتری یک، دو و سه برابر مقدار مورد نیاز سوخت باشد. همان گونه که مشهود است، اختلاف بین ضریب $2X$ و $3X$ بسیار ناچیز بوده و بنابراین ضریب استوکیومتری 2 مقدار بهینه می باشد.



شکل ۸- تاثیر مقدار هوا

۷- تاثیر نوع سوخت ورودی به آند

یکی از خصوصیات ممتاز پیل سوختی اکسید جامد نسبت به پیل های دیگر، توانایی استفاده از مونوکسیدکربن به عنوان سوخت در پیل است. در این شبیه سازی از هر دو نوع سوخت استفاده گردیده است. در حالت اول تنها هیدروژن به عنوان سوخت مصرف شده و مونوکسیدکربن به راحتی از سل عبور می کند. در حالت دوم هم هیدروژن و هم مونوکسیدکربن به عنوان سوخت در پیل مصرف می گردند. در هر دو حالت نسبت اجزاء سازنده سوخت و دبی حجمی سوخت یکسان و تنها تفاوت در استفاده کردن از مونوکسیدکربن به عنوان سوخت است. فرض گردیده است که ترکیب هیدروژن و مونوکسیدکربن به صورت مساوی در واکنش ها شرکت نمایند. شکل ۹ این نمودار توان بر حسب ولتاژ را نشان می دهد. همان گونه که در این شکل نمایش داده شده است، توان تولیدی در حالتی که از دو نوع سوخت استفاده گردیده، به دلیل افزایش تغییرات تابع گیبس است، بیشتر خواهد بود.



شکل ۹- نمودار توان بر حسب ولتاژ در حالتی که از دو سوخت متفاوت استفاده شود

۸- نتیجه گیری

فن آوری پیل سوختی که در آن هیدروژن طی یک سری واکنش های الکتروشیمیایی با اکسیژن تولید توان الکتریکی و حرارت می کند، مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به معادلات بدست آمده در قسمت ۲ و ابزار شبیه سازی، کارکرد سیستم در موقعیت های مختلف پیش بینی شد. نتایج نشان می دهد که افت ولتاژ اهمیک بیشترین سهم بازگشت ناپذیری را (۹۰٪) در نواحی با چگالی جریان پایین، ۶۷٪ در نواحی با چگالی جریان بالا) از کل بازگشت ناپذیری های داخلی پیل به خود اختصاص می دهد. بنابراین استفاده از مواد با ضخامت و مقاومت اهمی پایین به منظور افزایش توان خروجی ضروری به نظر می رسد. در صورت استفاده از اکسیژن خالص به جای هوا، در ناحیه بهینه نمودار توان- ولتاژ توان تولیدی ۱۸٪ افزایش داده ولی به دلیل نبود اکسیژن خالص در طبیعت، قیمت تمام شده توان تولیدی به ازای هر کیلو وات افزایش خواهد یافت. یکی از خصوصیات ممتاز پیل سوختی اکسید جامد توانایی استفاده از مونوکسید کربن به عنوان سوخت در پیل است. تاثیر استفاده از مونواکسید کربن در کنار هیدروژن به عنوان سوخت افزایش ۲۴٪ در توان را به همراه خواهد داشت. ضریب استکیومتری بهینه برای هوا و تاثیر دبی جرمی سوخت بر ولتاژ و توان تولیدی پیل از دیگر پارامترهای بررسی شده در این تحقیق می باشد. با افزایش دبی سوخت، پیل در ولتاژ و چگالی جریان بیشتری به ناحیه افت های غلظت رسیده و از این رو توان تولیدی بالا خواهد رفت.

مراجع

- 1- Palsson, J., Selimovic, A. Sjunnesson, L., Combined solid oxide fuel cell and gas turbine systems for efficient power and heat generation (1994). Journal of power sources, Vol.86, pp. 442-448
- 2- Larminie, J. and Dicks, A., (2000). Fuel Cell Systems Explained, John Wiley, New York
- 3- Chan, S. and Tian, Y., Multi-level modeling of SOFC-gas turbine hybrid system (2003). International Journal of Hydrogen Energy, Vol.23
- 4- Song, T., Sohn, J., Sohna, J., Kim, T., Ro, S. and Suzuki, K., Performance analysis of a tubular solid oxide fuel cell/micro gas turbine hybrid power system based on a quasi-two dimensional model (2005). Journal of power sources, Vol.142, pp 30 42, 2005.