



شبیه سازی پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای با سوخت هیدروژن

مهدی جعفریان^۱، غلامرضا کریمی^۲

۱- بخش مهندسی شیمی نفت و گاز دانشگاه شیراز

۲- بخش مهندسی شیمی نفت و گاز دانشگاه شیراز

mehdi_jafarian@yahoo.com

چکیده

در این تحقیق یک مدل دو بعدی برای بررسی پیل سوختی اکسید جامد در یک مجموعه با سوخت هیدروژن خالص ارائه گردیده، معادلات بقای جرم و انرژی به طور همزمان با روشهای عددی حل شده و توزیع دما و غلظت در لایه های مختلف و همچنین توزیع افت پتانسیل فعالسازی محاسبه گردیده است. مقایسه توزیع دمای محاسبه شده با مقادیر آزمایشگاهی نشان دهنده خطای معقولی است که از فرضیات ساده کننده در مدل ناشی شده است. در نهایت نحوه تغییرات غلظت اجزاء و افت پتانسیل فعالسازی مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی - افت پتانسیل فعالسازی - سیستمهای الکتروشیمیایی - سیستمهای تولید برق

۱- مقدمه

بحران انرژی و افزایش بی‌رویه آلودگیهای زیست محیطی از مهمترین معضلات عصر حاضر است. نیاز روز افزون جوامع صنعتی به انرژی از یک سو و مسائل عدیده ناشی از ازدیاد آلاینده‌ها از سوی دیگر، انگیزه استفاده از سیستمهای تبدیل انرژی با بازده بالاتر را تقویت کرده است، سیستمهایی که قادر باشند انرژی پتانسیل شیمیایی سوختها را با اتلاف کمتری به انرژی الکتریکی تبدیل کنند و حداقل میزان آلودگی را ایجاد نمایند. سیستمهای تولید برق در سالهای نزدیک آینده دچار تحولی عظیم خواهند شد. این تحول در راستای افزایش بازده اینگونه سیستمها و کاهش آلاینده‌های زیست محیطی خواهد بود، از میان فناوریهای تبدیل انرژی بدون آلودگی پیل سوختی به عنوان نمونه‌ای کارآمد مورد توجه محققین و دولتمردان قرار گرفته و تلاشهای گسترده‌ای برای پیشبرد و توسعه این فناوری پاک در کشورهای توسعه یافته در حال انجام است.

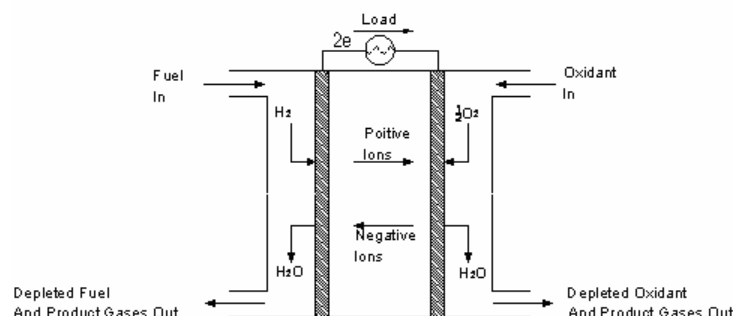
پیل سوختی یک سیستم الکتروشیمیایی است که انرژی پتانسیل شیمیایی سوخت را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. سوخت پیل سوختی عموماً هیدروژن است که از روشهای مختلفی مانند واکنش ریفورمینگ (reforming) گاز طبیعی، اکسیداسیون جزئی نفت سنگین و بخارات زغال سنگ، الکترولیز آب و فرآیندهای بیولوژیکی تولید می‌شود. شکل ۱ ساختار کلی یک واحد پیل سوختی را نشان می‌دهد. هر واحد پیل سوختی از سه قسمت آند، کاتد و الکترولیت تشکیل شده است. جریانهای سوخت و هوا پیل سوختی را تغذیه می‌کنند. عموماً در آند واکنش اکسایش سوخت و در کاتد واکنش احیای اکسیژن انجام می‌شود. حاصل این فرآیند انتقال الکترون از یک مدار خارجی و تولید جریان الکتریکی است. الکترولیت نیز وظیفه انتقال

^۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشگاه شیراز

^۲- استادیار بخش مهندسی شیمی نفت و گاز دانشگاه شیراز



یونها را از سطح یک الکتروود به سطح الکتروود دیگر بر عهده دارد. در تمام پیلهایی که با سوخت هیدروژن کار می‌کنند بسته به جنس الکتروولیت، یونهای انتقالی می‌توانند یونهای مثبت H^+ و یا یونهای منفی مانند O^{2-} و یا OH^- باشند اما واکنش کلی در هر صورت یکسان بوده و به تولید آب می‌انجامد:



شکل ۱- نمای کلی یک واحد پیل سوختی [۱]

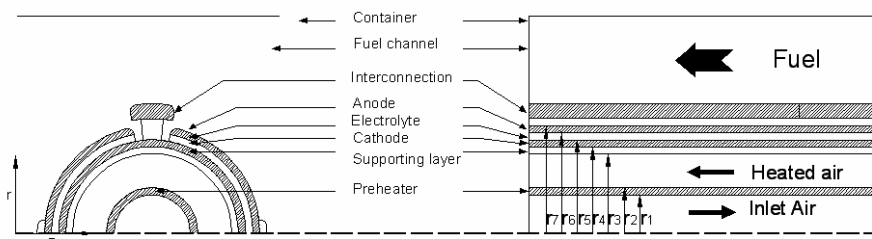
حداکثر ولتاژ تولیدی در یک پیل سوختی در شرایط تعادل ترمودینامیکی حاصل می‌شود که بسته به شرایط عملیاتی مقداری در حدود ۱ ولت می‌باشد. در عمل مقداری از انرژی تولیدی به دلیل برگشت‌ناپذیری فرآیندها و افت‌های ایجاد شده مصرف می‌شود، ولتاژ تولیدی در یک پیل سوختی عملاً حدود ۰/۷ ولت است که برای مصارف صنعتی کاربردی ندارد. به همین منظور، معمولاً تعداد نسبتاً زیادی واحد پیل را بصورت سری به یکدیگر متصل کرده تا مجموعه (stack) حاصله بتواند ولتاژ قابل قبولی را تولید نماید.

پیل‌های سوختی انواع گوناگون دارند ولی از میان تمام انواع پیل‌های سوختی، پیل سوختی اکسید جامد لوله ای پر بازده ترین سیستمی است که تاکنون اختراع گردیده است [۲]. پیل سوختی اکسید جامد، یک سیستم تولید جریان الکتریکی است که در دمای بالا ($700-1200^\circ C$) کار می‌کند و ساختار سرامیکی بسیار ساده‌ای دارد. جهت بررسی فرآیندهایی که در یک پیل سوختی اکسید جامد انجام می‌گیرند مدلسازی ریاضی بهترین ابزار را فراهم می‌آورد. این امر مورد توجه بسیاری از محققین است. ناگاتا (Nagata) و همکارانش در سال ۲۰۰۱ یک مدل یک بعدی برای پیل اکسید جامد لوله‌ای ارائه کرده‌اند آنها پیل را به حجم‌های کنترلی زیادی تقسیم کرده‌اند در این مدل ساختار پیل بسیار ساده در نظر گرفته شده است در این مدل ضرائب انتقال حرارت بر اساس حرکت آرام و با فرض شار حرارتی ثابت محاسبه گردیده است [۳]. آگویار (Aguilar) و همکارانش در سال ۲۰۰۲ یک مدل برای ریفرمینگ مستقیم و غیر مستقیم متان ارائه کرده‌اند در این مدل توزیع غلظت و دما در جعب شعاع یکنواخت در نظر گرفته شده است. در این مدل توزیع غلظت در الکتروودها محاسبه نگردیده است [۴].

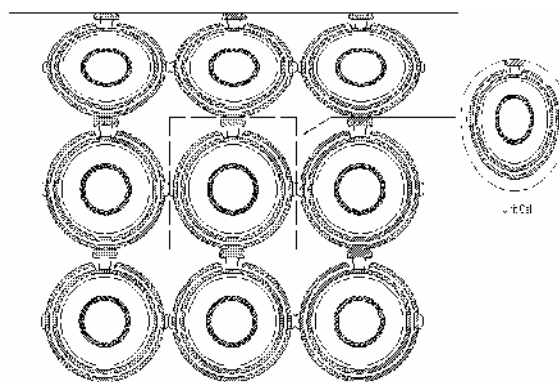
هدف از انجام این تحقیق، مطالعه فرآیندهایی است که در یک پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای با سوخت هیدروژن خالص اتفاق می‌افتد. مدل فیزیکی پیل سوختی با اعمال قوانین بقای جرم، انرژی و کنتیک واکنش‌های الکتروشیمیایی بدست آمده است. در مدل حاضر توزیع غلظت واکنش‌دهنده‌ها و محصولات و همچنین توزیع دما در اجزاء پیل محاسبه گردیده است. در این مدل از اثرات ابتدایی و انتهایی بر توزیع سرعت هوا و سوخت صرف‌نظر شده و معادلات توزیع سرعت هوا و سوخت در کانال پیش گرم کننده، کانال هوای گرم و کانال سوخت بر اساس معادلات حرکت سیال در لوله و آنولار (annular) جایگذاری گردیده است.

۲- توضیح مدل

در پیل سوختی اکسید جامد لوله ای لایه های کاتد، الکترولیت و آند بر روی یک لایه نگهدارنده قرار گرفته اند، دمای هوای ورودی با عبور از لوله پیش گرم کننده بالا رفته و برای انجام واکنش الکتروشیمیایی مهیا می گردد. در شکل ۲ برش مقطعی و طولی یک پیل سوختی اکسید جامد لوله ای و در شکل ۳ ساختار یک مجموعه نشان داده شده است.



شکل ۲. برش طولی و عرضی پیل سوختی اکسید جامد



شکل ۳. نمای یک مجموعه از واحدهای پیل سوختی اکسید جامد

از آنجا که در یک مجموعه هر واحد پیل از اطراف توسط چهار واحد پیل احاطه گردیده می توان فرض کرد تمام واحد های پیل در شرایط یکسان عملیاتی کار می کنند. با این فرض می توان یک دامنه عملیاتی مربعی شکل برای هر واحد پیل مشخص کرد که در مرزهای آن شرایط عایق برقرار باشد. از سوی دیگر جهت کاهش عملیات ریاضی این دامنه مربعی شکل را به صورت یک دایره در نظر گرفته ایم. [۵]

واکنش هایی که در الکترودهای آند و کاتد یک پیل سوختی اکسید جامد انجام می گیرد عبارتند از:



واکنش کلی پیل که به تولید آب می انجامد از مجموع این دو نیم واکنش حاصل می شود.





می‌توان فرض کرد که واکنش الکتروشیمیایی اکسیدشدن هیدروژن و تولید آب بر روی سطح مشترک آند و کاترولیت و واکنش تولید یونهای O^{2-} بر روی سطح مشترک کاتد و الکتروولیت است انجام پذیرد [۶].

تعداد مولهای مصرف شده هیدروژن و اکسیژن را می‌توان بر اساس جریان تولیدی از معادلات زیر محاسبه نمود.

$$n_{O_2} = \frac{I}{4F} \quad (۵)$$

$$n_{H_2} = \frac{I}{2F} \quad (۶)$$

در این معادلات F و I به ترتیب ثابت فارادی ($۹۶۴۸۵ C/mol$) و شدت جریان تولیدی پیل می‌باشند.

مقدار حرارت تولید شده ناشی از واکنش شیمیایی (Q) در پیل برابر است با:

$$Q = \Delta H - \Delta G \quad (۷)$$

ΔH و ΔG تغییرات آنتالپی و تغییرات انرژی گیبس واکنش تولید آب می‌باشند.

۱-۲- معادلات سرعت

از آنجا که رژیم جریان در کانالهای پیل عموماً آرام است از اثرات ابتدایی و انتهایی صرفنظر کرده و برای ساده سازی از معادلات توزیع سرعت حالت آرام در لوله و آنولار استفاده شده است.

۲-۲- معادله انرژی و غلظت

معادلات کلی توزیع دما و غلظت در کانالها و لایه های مختلف پیل عبارتند از :

$$\rho c_p V_z \frac{\partial T}{\partial z} = k \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \sum_{i=1}^n D_i^{\text{eff}} \frac{\partial c_i}{\partial r} H_i(T) \right) + q \quad (۸)$$

$$V_z \frac{\partial c_i}{\partial z} = D_i^{\text{eff}} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \right) \quad (۹)$$

در این معادله V_z سرعت در جهت z ، D_i^{eff} ضریب نفوذ موثر جزء i ام، H_i آنتالپی هر کدام از اجزاء، q مجموع حرارتهای تولید شده و c_i غلظت جزء i ام می باشد. واضح است که در این معادله مقدار V_z فقط در کانال مخالف صفر خواهد بود.

۳-۲- شرایط مرزی:

شرایط مرزی در جهت z برای هر دو معادله دما و غلظت یکسان است.

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad @ \quad z = 0, \quad z = L \quad (۱۰)$$

T بیانگر دما و c غلظت می باشد. از آنجا که سیستم نسبت به محور z در $r = 0$ دارای تشابه است و در انتهای دامنه شرایط عایق در نظر گرفته شده است.

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad @ \quad r = 0, \quad r = r_g \quad (۱۱)$$



انتقال حرارت تابش بین سطوح خارجی لوله پیش گرم کننده هوا و سطح داخلی لوله نگهدارنده Q_{2-3} با استفاده از ضریب انتقال حرارت مؤثر h_{2-3} محاسبه گردیده از تابش گازها صرفنظر شده و سطوح سیاه در نظر گرفته شده‌اند.

$$Q_{2-3} = h_{2-3}(T_2 - T_3) \quad (۱۲)$$

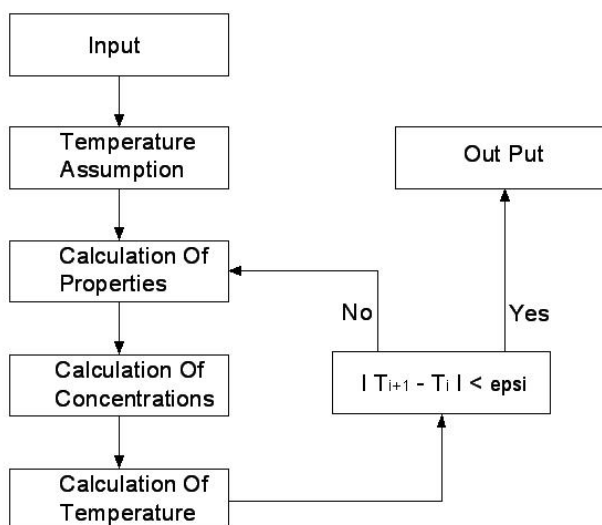
$$h_{2-3} = \sigma A_2 F_{2-3} (T_3^3 + T_2 T_3^2 + T_2^2 T_3 + T_2^3) \quad (۱۳)$$

$$F_{2-3} = \frac{r_2}{r_3} \quad (۱۴)$$

T_2 دمای سطح خارجی لوله پیش گرم کننده و T_3 دمای سطح داخلی لوله نگهدارنده است.

۳- روش حل

شرایط ورودی پیل از جمله دما، فشار، غلظت اجزاء در سوخت و هوا، پارامترهای هندسی سیستم، خصوصیات اجزاء و شدت جریان تولیدی پیل مشخص می‌باشد. الگوریتمی که در شکل ۴ نشان داده شده برای حل همزمان معادلات حاکم بر سیستم مورد استفاده قرار گرفته است.



شکل ۴. الگوریتم بکار رفته در حل همزمان معادلات

از روش حجم محدود جهت تفکیک معادلات پاره‌ای و از روش تصحیح شده گوس _ سایدل برای حل معادلات حاکم تفکیک شده استفاده شده است.

۴- نتایج و بحث

برای بدست آوردن توزیع دما و غلظت در یک پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای، از شرایط هندسی و عملیاتی مطابق جدول استفاده شده در جدول ۱ این مقادیر داده شده است.

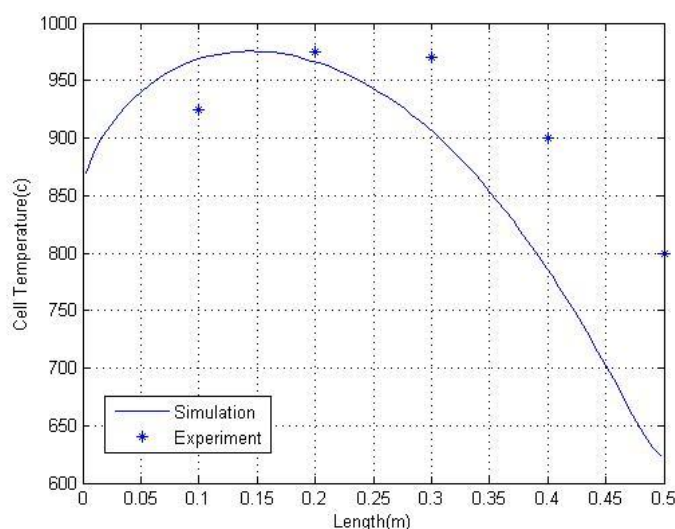


جدول ۱- شرایط عملیاتی بکار رفته در شبیه سازی

۸ mm	قطر داخلی لوله پیش گرم کننده هوا
۹ mm	قطر خارجی لوله پیش گرم کننده هوا
۱۳/۸ mm	قطر داخلی لوله نگهدارنده
۱۹/۲ mm	قطر خارجی آند
۲۹/۲ mm	قطر خارجی کانال سوخت
۵۰۰ mm	طول پیل
٪ ۲۰	میزان سوخت اضافی
٪ ۱۰۰	میزان هوای اضافی
۳۱۰۰ A/m ^۲	شدت جریان متوسط تولیدی
۱۰۱۳۵۰ pa	فشار هوای و سوخت ورودی
۰/۳	میزان تخلخل
۱/۵	تور توسیتی
۴ W/(mK)	ضریب رسانایی گرمایی کاتد
۲ W/(mK)	ضریب رسانایی گرمایی الکترولیت
۲ W/(mK)	ضریب رسانایی گرمایی آند
۱/۱ W/(mK)	ضریب رسانایی لوله پیش گرم کننده هوا

نمودار ۱ توزیع دما در طول پیل را نشان می‌دهد که با نتایج موجود در مرجع [۸] مقایسه گردیده است نتایج توزیع دمای حاصل از مدل موجود با نتایج گزارش شده از همخوانی نسبتاً خوبی برخوردار است. توزیع دما اثر بسیار قابل توجهی بر بازده پیل دارد زیرا کینتیک واکنشهای الکتروشیمیایی انجام شده در پیل و افتهای پتانسیل به شدت تابع دما می‌باشند، از سوی دیگر یک توزیع دمای نامناسب می‌تواند سبب ایجاد تنشهای حرارتی شدید و شکستن اجزاء سرامیکی پیل گردد..

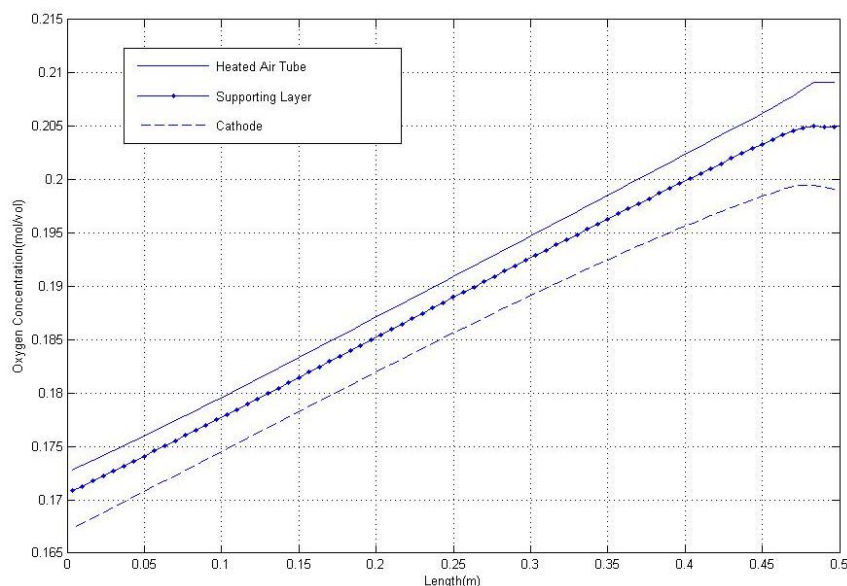
از آنجا که ضخامت اجزاء پیل در قیاس با طول آن کم است و جریانهای سوخت و هوا به صورت غیرهمسو و با دمایی کمتر از دمای پیل وارد می‌شوند، دما در ابتدا و انتهای پیل نسبت به مرکز آن کمتر است. و حداکثر دما تقریباً در میانه پیل اتفاق می‌افتد، این موضوع در نمودار ۱ مشخص می‌باشد.



نمودار ۱-توزیع دما در جهت طول



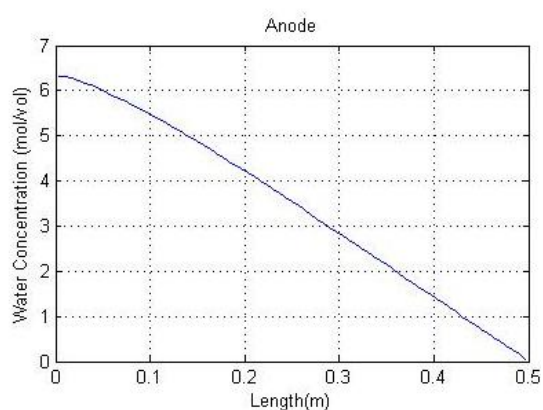
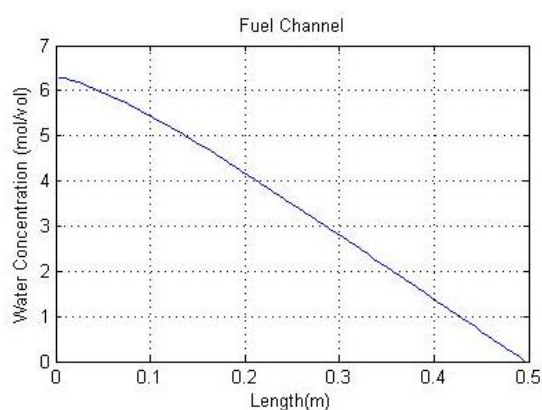
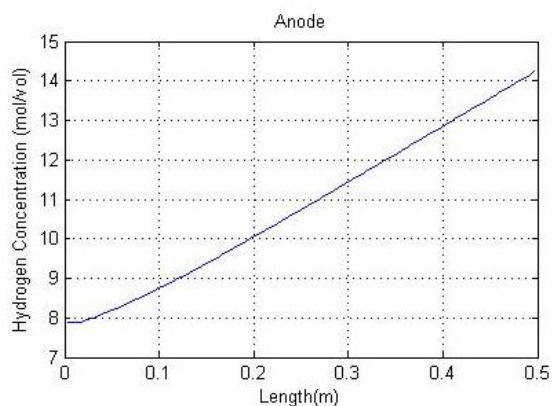
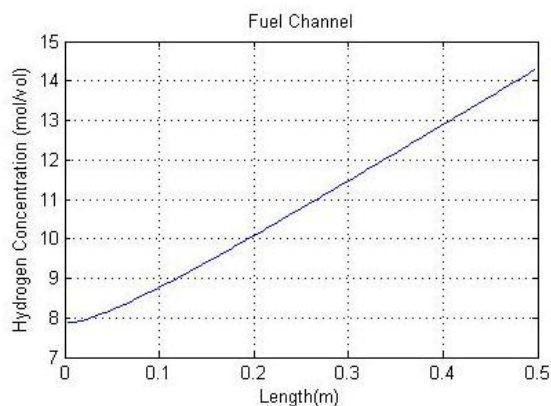
از دیگر عوامل بسیار مؤثر بر بازده پیل توزیع غلظت واکنشدهنده‌ها و محصولات واکنش در نقاط مختلف پیل است در نمودار ۲ توزیع غلظت اکسیژن در لوله هوای گرم، لایه نگهدارنده و کاتد، و در نمودار ۳ توزیع غلظت هیدروژن و آب در آند و کانال سوخت نشان داده شده است.



نمودار ۲- توزیع غلظت اکسیژن در لوله هوای گرم، لایه نگهدارنده و کاتد

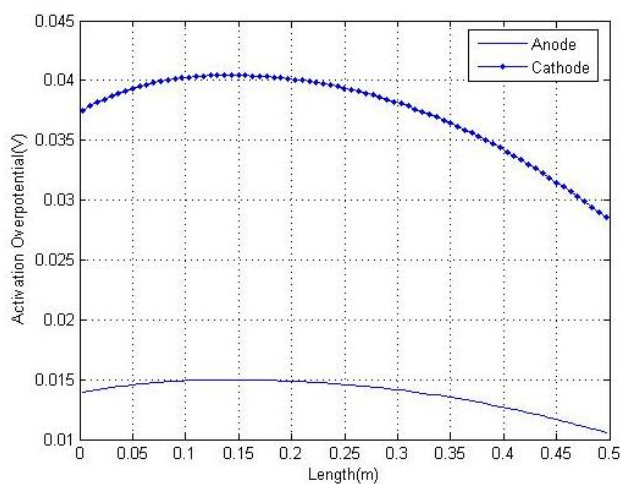
اکسیژن با غلظتی معادل غلظت اکسیژن هوای ورودی به پیل، از انتهای لوله پیش گرم کننده با دمای بالا وارد لوله هوای گرم می‌شود و در مجاورت سطح کاتد قرار می‌گیرد، همچنان که هوا در امتداد لایه نگهدارنده به جلو می‌رود اکسیژن آن با سرعت ثابت در لایه نگهدارنده و سپس کاتد نفوذ می‌کند تا به سطح مشترک کاتد و الکترولیت می‌رسد و در آنجا با سرعت ثابت (معادله ۴) مصرف می‌شود. لذا تغییرات خطی غلظت آن در طول لوله هوای گرم، لایه نگهدارنده و کاتد کاملاً توجیه‌پذیر است.

در نمودار ۳ تغییرات غلظت هیدروژن و آب در کانال سوخت و آند نشان داده شده است. دو شکل بالا در نمودار ۳ نشاندهنده غلظت هیدروژن در کانال سوخت و آند در طول پیل است. هیدروژن خالص ورودی همچنان که در طول آند به جلو می‌رود با آب تولید شده در پیل مخلوط می‌گردد و غلظتش به صورت خطی کاهش می‌یابد. در مقابل غلظت آب که در ورودی صفر است در امتداد پیل به سمت خروجی افزایش می‌یابد. دو شکل پائین در نمودار ۳ غلظت آب در کانال سوخت و آند را نشان می‌دهد. سرعت ثابت تولید آب در سطح مشترک آند و الکترولیت دلیل خطی شدن این نمودارها است.



نمودار ۳- توزیع غلظت هیدروژن و آب در کانال سوخت و لایه آند

یکی از انواع افت‌های پتانسیل پیل، افت پتانسیل فعالسازی است، این نوع افت پتانسیل از کندی واکنش‌های الکتروشیمیایی ناشی می‌گردد. نمودار ۴ توزیع افت پتانسیل فعالسازی را در طول الکترودهای آند و کاتد پیل نشان می‌دهد.



نمودار ۴- افت پتانسیل فعالسازی در آند و کاتد

مقدار افت پتانسیل فعالسازی در آند به مراتب از کاتد کمتر است اما در واقع مقدار افت پتانسیل فعالسازی در هر دو الکتروود مقداری ناچیز و قابل صرف‌نظر است.



۵- نتیجه گیری

در این تحقیق یک مدل دو بعدی برای بررسی پیل سوختی اکسید جامد در یک مجموعه با سوخت هیدروژن خالص ارائه گردیده، معادلات بقای جرم و انرژی به طور همزمان با روشهای عددی حل شده و توزیع دما و غلظت در لایه های مختلف و همچنین توزیع افت پتانسیل فعالسازی محاسبه گردیده است با وجود آنکه از اثرات ابتدایی و انتهایی بر توزیع سرعت صرفنظر شده و معادلات سرعت سیال بر اساس معادلات لوله و آنولار جایگذاری گردیده و تابش به صورت بسیار ساده ای بررسی شده، نتایج توزیع دمای حاصل از مدل موجود با نتایج آزمایشگاهی از همخوانی نسبتاً خوبی برخوردار است. اما به دلیل اینکه که تنها منبع تولید گرما واکنش تولید آب فرض شده، گرمای ناشی از افتهای پتانسیل در پیل در معادلات منظور نگردیده و توزیع سرعت در ابتدا و انتها در نظر گرفته نشده توزیع دمای محاسبه شده از مقدار واقعی در بیشتر نقاط کمتر شده است. این خطاها یقیناً با حذف فرضیات ساده کننده کاهش خواهد یافت و مدلی کاملتر بوجود خواهد آورد.

مراجع

- 1- Eg and G Technical services .Inc., "Fuel Cell Handbook", 2004.
- 2- Singhal, S.C., and Kendall, K., "High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications", Elsevier, 2003.
- 3- Nagata, S., Momma, M. Kato, T., and Kasuga, J., "Numerical analysis of output characteristics of tubular SOFC with internal reformer", Power Sources , Vol. 101 , pp. 60-71, 2001.
- 4- Aguiar, P., Chadwick, D., and Kershenbaum, L., "Modelling of an indirect internal reforming solid oxide fuel cell ", chemical engineering science", Vol. 57, pp.1665-1677, 2002.
- 5- Li, P. W., and Chyu, M. K., "Simulation of the chemical/electrochemical reactions and heat/mass transfer for a tubular SOFC in a stack" , "Journal of Power Sources", Vol. 124, pp. 487-498, 2003.
- 6- Inui, Y., Urata, A., Ito, N., Nakajima, T., and Tanaka, T., "Performance simulation of planar SOFC using mixed hydrogen and carbon monoxide gases as fuel", "Energy Conversion and Management", Vol. 47, pp. 1738_1747, 2006 .
- 7- Todd, B., and Young, J. B., " Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modeling" , "Power Sources", Vol. 110, pp. 189-200, 2002.
- 8- Suwanwarangkul, R., Croiset, E., Pritzker, M. D., Fowler, M. W., Douglas, P .L., and Entchev, E., "Mechanistic modelling of a cathode-supported tubular solid oxide fuel cell" , "Power Sources", Vol.154, pp.74-85,2006.



Simulation of Solid Oxide Fuel Cell with Hydrogen Fuel

M. Jafarian¹, G. Karimi²

Department of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran
mehdi_jafarian@yahoo.com

Abstract:

A two dimensional model for the simulation of a solid oxide fuel cell (SOFC) unit in a stack has been proposed. The governing mass and energy equations have been solved simultaneously to find temperature and concentration profiles in the fuel cell layers. In addition, the anodic and cathodic activation overpotentials have been calculated. The numerical results are in relatively good agreement with experimental and numerical data available in the literature.

Keywords: Fuel cell, activation overpotentials, electrochemical systems, power generation systems

¹ - M.S. student, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz University

² - Assistant Professor, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz University