



DOI: 10.22034/ijche.2022.354863.1237



DOR: 20.1001.1.17355400.1402.22.129.7.2

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Parametric Study of Ammonia-Fueled Tubular AP-SOFC with Temkin-Pyzhev Kinetic Model

M. Keyhanpour¹, M. Ghassemi^{2*}, M. Pourbagian³

1- Ph. D. Student of Mechanical Engineering, K. N. T. University of Technology

2- Professor of Mechanical Engineering, K. N. T. University of Technology

3- Assistant Professor of Mechanical Engineering, K. N. T. University of Technology

E-mail: Ghassemi@kntu.ac.ir

Abstract

The energy crisis and environmental concerns in recent decades are a serious challenge to human life. The fuel cell, especially the solid oxide type, has been welcomed due to its features such as fuel flexibility, good efficiency and no need for precious metals. However, the problems of hydrogen fuel, such as the low energy density of the gas phase, difficult storage and portability, have suggested ammonia as a suitable alternative fuel. In this research, tubular all porous solid oxide fuel cell ammonia fueled has been simulated and investigated. Therefore, the equations of conservation of mass, momentum, energy, species and electric flux are defined, coupled and solved in the form of finite element code. The results show that the presence of electrolyte porosity increases the efficiency of fuel cell ammonia fueled. It was also observed that the power and current density of the fuel cell have a direct relation with the operation temperature and flow rate and an inverse relation with the porosity of the electrodes.

Received: 9 September 2022
Accepted: 29 November 2022
Page Number: 110-123

Keywords:

Solid Oxide Fuel Cell,
Porosity,
Ammonia,
Numerical Simulation

Please Cite this Article Using:

Keyhanpour, M., Ghassemi, M., & Pourbagian, M. (2023). Parametric Study of Ammonia-Fueled Tubular AP-SOFC with Temkin-Pyzhev Kinetic Model. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(129), 110-123, [In Persian].



بررسی پارامتریک پیل سوختی اکسید جامد تمام متخلخل لوله‌ای با سوخت آمونیاک و مدل سینتیکی تمکین - پیژف

مهدی کیهانپور^۱، مجید قاسمی^{۲*}، مهدی پوربگیان^۳

۱- دانشجوی دکتری مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیر طوسی

۲- استاد گروه مهندسی مکانیک تبدیل انرژی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیر طوسی

۳- استادیار گروه مهندسی مکانیک تبدیل انرژی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیر طوسی

پیام نگار: Ghasemi@kntu.ac.ir

چکیده

بحران انرژی و نگرانی‌های محیط زیستی در دهه‌های اخیر، چالش جدی زندگی بشری است. پیل سوختی به‌ویژه نوع اکسید جامد با توجه به ویژگی‌هایی از جمله انعطاف سوختی، بازدهی مناسب و بی‌نیازی از فلزهای گران‌بها استقبال پیدا کرده‌است. با این حال، مشکلات سوخت هیدروژن مانند چگالی انرژی پایین فاز گاز، ذخیره‌سازی و قابلیت حمل دشوار، آمونیاک را به‌عنوان گزینه مناسب جای‌گزین سوخت مطرح کرده‌است. در این پژوهش، پیل سوختی اکسید جامد تمام‌متخلخل لوله‌ای با سوخت آمونیاک شبیه‌سازی و بررسی شده‌است. بر این اساس، معادلات بقای جرم، ممنتوم، انرژی، گونه‌ها و شار الکتریکی به‌صورت کد المان محدود تعریف، کوپل و حل شده‌است. نتایج نشان می‌دهد که وجود تخلخل الکترولیت باعث افزایش بازدهی پیل سوختی با سوخت آمونیاک می‌شود. همچنین مشاهده شد که چگالی توان و جریان پیل سوختی با دمای کاری و سرعت جریان رابطه مستقیم و با تخلخل الکترودها رابطه عکس دارد.

کلیدواژه‌ها:

پیل سوختی اکسید جامد،
تخلخل،
آمونیاک،
شبیه‌سازی عددی

* تهران، دانشگاه صنعتی خواجه نصیر طوسی، گروه مهندسی مکانیک تبدیل انرژی

استناد به مقاله:

کیهانپور، مهدی، قاسمی، مجید، پوربگیان، مهدی. (۱۴۰۲). بررسی پارامتریک پیل سوختی اکسید جامد تمام متخلخل لوله‌ای با سوخت آمونیاک و مدل سینتیکی تمکین - پیژف. نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۲(۱۲۹)، ۱۱۰-۱۲۳.

۱. مقدمه

بحران انرژی و نگرانی‌های محیط زیستی در دهه‌های اخیر، چالش‌هایی جدی را برای زندگی بشر در این کرهٔ خاکی در پی دارد. افزایش تقاضای انرژی، محدودیت منابع سوخت‌های فسیلی و افزایش انتشار گازهای آلاینده و گلخانه‌ای باعث پژوهش‌های متعدد با هدف جای‌گزینی منابع انرژی پاک و پایدار شده است. پیل‌های سوختی با قابلیت تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی به الکتریکی به‌عنوان یک منبع انرژی با بازدهی مناسب و انتشار پایین، جلب توجه می‌کنند. پیل سوختی اکسید جامد از نوع پیل‌های سوختی دمابالاست که در بازه دمایی ۵۰۰-۹۰۰ درجهٔ سلسیوس عمل می‌کند و دارای ویژگی‌هایی مانند بازدهی بالا، انعطاف‌پذیری سوختی، بی‌نیازی از فلزهای گران‌بها و غیره است [۱]. هیدروژن با توجه به سینتیک الکتروشیمیایی بالا و انتشار صرفاً بخار آب به‌عنوان فرآورده، یک سوخت آرمانی برای پیل‌های سوختی است. با این حال، به دلیل مشکلات هیدروژن خالص هم‌چون انتقال و ذخیره‌سازی، چگالی انرژی حجمی پایین در فاز گاز و غیره، جست‌وجو برای یک سوخت جای‌گزین مناسب ضروری است [۲]. آمونیاک با توجه به ویژگی‌هایی هم‌چون قیمت مناسب، قابلیت حمل و ذخیره‌سازی آسان و منتشر نکردن کربن، به‌عنوان یک سوخت جای‌گزین مناسب برای هیدروژن به‌منظور استفاده در پیل‌های سوختی اکسید جامد شناخته می‌شود. هم‌چنین آمونیاک به‌آسانی قابلیت تبدیل به مایع را دارد که در این حالت، چگالی حجمی آمونیاک (۱۰۸ کیلوگرم بر مترمکعب) نسبت به هیدروژن مایع (۷۲ کیلوگرم بر مترمکعب) بیشتر است. غالب آمونیاک امروزه از فرایند هابر-بوش^۱ تولید می‌شود که حاصل آن ۱٪ از انتشار جهانی گاز کربن دی‌اکسید است. هم‌چنین یکی از منابع مناسب برای تولید آمونیاک، فاضلاب‌ها و پساب‌هاست که مقدار چشم‌گیری آمونیاک دارند [۳]. آمونیاک تولیدی در جهان بیشتر در حوزهٔ کشاورزی، صنایع شیمیایی تولید فیبر، پلاستیک، داروسازی و غیره کاربرد دارد. کشور ایران با تولید ۲۵۰۰ هزار تن آمونیاک دارای رتبهٔ چهاردهم در دنیاست که ظرفیت مناسبی را برای استفاده در حوزهٔ انرژی ایجاد می‌کند [۴]. دو رویکرد در سال‌های اخیر در خصوص توسعهٔ صنعت پیل سوختی فراگیر شده‌است؛ نخست، استفاده از سوخت‌های جای‌گزین هم‌چون آمونیاک و دوم، طراحی و ساخت

1. Haber-Bosch Process

پیل‌های سوختی با دمای کاری متوسط. پیش‌تر، توسعهٔ پیل‌های سوختی عمدتاً بر مبنای دمای کاری بالا و مدل سینتیکی تامارو^۲ انجام می‌شده است [۵]. ازین‌رو، برای دمای کاری متوسط نیاز به تعریف مدل سینتیکی سازگار و مناسب دیگری بوده‌است. مدل سینتیکی تمکین-پیژف^۳ برای شبیه‌سازی تجزیهٔ آمونیاک به‌دست ویلکار و همکارانش در سال ۲۰۱۲ برای دمای کاری متوسط (تا ۶۶۰ درجهٔ سلسیوس) معرفی شد [۶].

۲. مروری بر پژوهش‌های پیشین

ووچیچ و همکارانش در سال ۲۰۰۳، پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای را با سوخت آمونیاک و جنس‌های مختلف آند، به‌صورت آزمایشگاهی بررسی کردند. نتایج نشان داد که آند با جنس پلاتین قابلیت مناسبی برای تبدیل آمونیاک به هیدروژن و افزایش بازدهی دارد. هم‌چنین مشاهده شد که اکسیدهای نیتروژن با توجه به دمای بالای کاری و کاتالیست پلاتینی تشکیل می‌شود [۳]. ژانگ و همکارانش در سال ۲۰۰۷، پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای با کاتالیست آندی پایه‌نیکل را با سوخت ورودی آمونیاک و هیدروژن خالص به‌صورت آزمایشگاهی بررسی کردند. نتایج نشان داد که بیشینهٔ توان پیل سوختی ۲۰۰ و ۲۰۲ میلی‌وات بر سانتی‌متر مربع به‌ترتیب با سوخت‌های آمونیاک و هیدروژن و در دمای ۸۰۰ درجهٔ سلسیوس به‌دست می‌آید [۷]. لین و همکارانش در سال ۲۰۱۰، پیل سوختی اکسید جامد پروتونی با دو سوخت آمونیاک و هیدرازین را شبیه‌سازی و بررسی کردند. نتایج نشان داد که توان پیل سوختی ۴۲۰ و ۱۳۵ میلی‌وات بر سانتی‌متر مربع به‌ترتیب در دماهای ۷۰۰ و ۴۵۰ سلسیوس است. هم‌چنین مشاهده شد که استفاده از هیدرازین به‌مقدار اندکی تواند پیل سوختی را بهبود بخشد [۸]. فرهاد و حمدالله‌پور در سال ۲۰۱۰، با طراحی یک ساختار نوین قابل حمل، از آمونیاک مایع در پیل سوختی اکسید جامد استفاده کردند. سینتیک واکنش تجزیهٔ آمونیاک به هیدروژن و نیتروژن به‌صورت تعادل ترمودینامیکی فرض شد. بیش از ۹۹٪ آمونیاک پس از عبور از یک مبدل حرارتی در دمای بالای ۴۵۰ درجهٔ سلسیوس، تجزیه می‌شود. در پایان آگزرژی تبدیل آمونیاک به انرژی الکتریکی در ولتاژ ۰/۷۳ ولت، ۳۵/۴٪

2. Tamaru Kinetics Model
3. Temkin-Pyzhev

با سه هندسه متفاوت و سوخت آمونیاک و هیدروژن پرداختند. در این شبیه‌سازی عددی، نشان داده شد که مشخصه‌های دما و غلظت سوخت و هوا دارای اثر قابل توجه بر بازدهی پیل سوختی هستند. نتایج نشان داد که توان پیل سوختی با سوخت ورودی آمونیاک و هندسه تخت-لوله^۳ از سایر هندسه‌ها بیشتر است [۱۳].

آسماره و همکارانش در سال ۲۰۲۲ پیل سوختی اکسید جامد میکرو-لوله‌ای را با سوخت آمونیاک به صورت آزمایشگاهی و عددی بررسی کردند. در این پژوهش نشان داده شد که بیشینه توان پیل سوختی با سوخت آمونیاک در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، بیش از حالت مشابه با سوخت هیدروژن است. هم‌چنین مشاهده شد که دمای کاری از سایر مشخصه‌ها تأثیر بیشتری بر توان پیل سوختی دارد و باتوجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، آمونیاک به‌زودی به‌عنوان سوخت اصلی در پیل سوختی اکسید جامد مطرح خواهد شد [۱۴].

در این پژوهش، یک پیل سوختی اکسید جامد پروتونی با دمای کاری متوسط و سوخت آمونیاک بررسی و هندسه پیل سوختی به صورت لوله‌ای در نظر گرفته شده است. برای شبیه‌سازی تجزیه آمونیاک از مدل سینتیکی تمکین پیژوف استفاده شده است. در ادامه اثر نشت الکترولیت بر عمل کرد پیل سوختی و هم‌چنین اثر مشخصه‌های مختلف هم‌چون تخلخل الکترولیت و الکترودها، دمای کاری، سرعت ورودی سیال و جهت جریان، مطالعه و بررسی می‌شود.

۳. هندسه

هندسه سه‌بعدی پیل سوختی اکسید جامد، مطابق شکل (۱) است. جریان سوختی آمونیاک از کانال آند و جریان هوا از کانال کاتد وارد فضای پیل می‌شوند. باتوجه به وجود تخلخل و عدم عایق جرمی الکترولیت، امکان شار جریان‌های سوخت و هوا در تمامی هندسه پیل سوختی وجود دارد [۱۵].

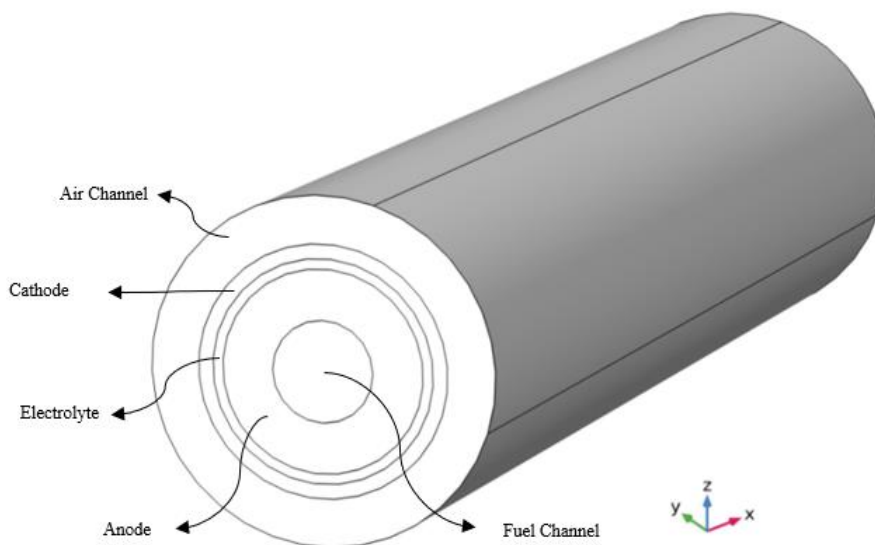
سوخت آمونیاک پس از نفوذ به آند، مطابق با رابطه تمکین- پیژوف که به صورت ذیل است، به هیدروژن و نیتروژن تجزیه می‌شود. سپس با هدایت پروتون از الکترولیت و انجام واکنش الکتروشیمیایی، انرژی الکتریکی تولید می‌شود [۱۶].

نشان داده شد [۹]. جدی در سال ۲۰۱۳، پیل سوختی اکسید جامد دوبعدی را با دمای کاری متوسط شبیه‌سازی و بررسی کرد. در این پژوهش برای نخستین بار، از مدل دما متوسط سینتیکی برای شبیه‌سازی استفاده شد. نتایج نشان داد که تجزیه آمونیاک به نسبت حالت دمای کاری بالا، کم‌تر است [۱۰]. یانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۵، اثر کاتالیست‌های پایه نیکل را بر عملکرد پیل سوختی اکسید جامد با سوخت آمونیاک به صورت آزمایشگاهی بررسی کردند. نتایج نشان داد که پیل سوختی اکسید جامد پروتونی با کاتالیست Ni-BCY عمل کرد بهتری دارد [۲]. ملوک و همکارانش در سال ۲۰۱۶، پیل سوختی اکسید جامد را با دو نوع کاتالیست آندی به صورت آزمایشگاهی بررسی کردند. در این پژوهش دو کاتالیست Ni-GDC^۲ و Ni-YSZ^۱ استفاده شدند. نتایج نشان داد که فعالیت کاتالیست GDC بالاتر و در نتیجه در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، ۱۰۰٪ آمونیاک ورودی را به هیدروژن تبدیل می‌کند [۱۱]. وانگ و همکارانش در سال ۲۰۲۰، پیل سوختی اکسید جامد با سوخت آمونیاک را به صورت عددی و آزمایشگاهی بررسی کردند. در این پژوهش، نشان داده شده که چگالی توان پیل سوختی به مقدار ۱۹۵ میلی‌وات بر سانتی‌متر مربع در دمای ۷۵۰ سلسیوس می‌رسد که تنها ۳ میلی‌وات بر سانتی‌متر مربع کم‌تر از عملکرد با سوخت خالص هیدروژن است [۱]. بارلی و همکارانش در سال ۲۰۲۰ استک پیل سوختی اکسید جامد را با شش واحد سلولی به صورت تئوری و آزمایشگاهی بررسی کردند. در این پژوهش سوخت آمونیاک و دمای کاری ۷۵۰ درجه سلسیوس فرض شد. نتایج نشان داد که توان بازدهی پیل سوختی به ترتیب ۰/۳۶ وات بر سانتی‌متر مربع و ۵۲/۱٪ است [۱۲]. الباس و همکارانش در سال ۲۰۲۰ پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای با سوخت آمونیاک را به صورت عددی بررسی کردند. در این پژوهش مدل سینتیکی تجزیه آمونیاک تمارو و دمای کاری ۸۰۰ درجه سلسیوس فرض گردید. نتایج نشان داد که توان پیل سوختی با هندسه لوله‌ای، سوخت آمونیاک و تقویت آند به مقدار اندکی از مورد مشابه با سوخت هیدروژن کم‌تر است. هم‌چنین افزایش دمای کاری با افزایش رسانایی یونی و کاهش مقاومت، باعث افزایش بازدهی پیل سوختی می‌شود [۵]. الباس و همکارانش در سال ۲۰۲۲ در پژوهشی دیگر، به بررسی پیل سوختی اکسید جامد

1. Ni-Yttria Stabilized Zirconia
2. Ni-Gadolinia-Dope Ceria

3. Flat Tube SOFC

$$r_{\text{NH}_3} = 6 \times 10^7 \exp\left(-\frac{95600}{RT}\right) \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3}\right)^{0.209} \quad (1)$$

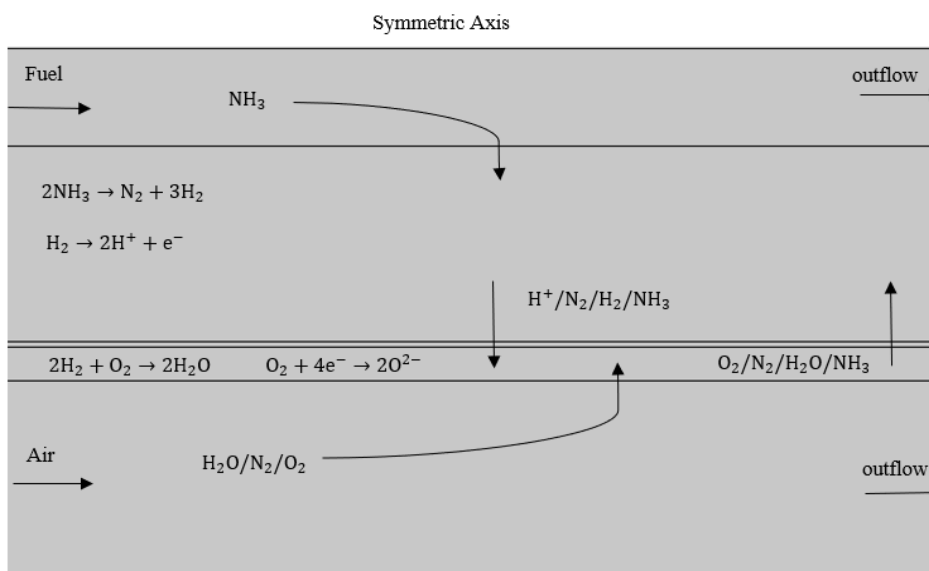


شکل ۱. هندسه سه‌بعدی پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای.

Figure 1. 3D Geometry of Tubular Solid Oxide Fuel Cell.

نشستی در الکترولیت، گونه‌های مختلف امکان شار به محیط‌های مقابل را مطابق با شکل (۲) دارند. در شکل (۲) واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی پیل سوختی اکسید جامد با سوخت آمونیاک به صورت دوبعدی نشان داده شده‌است.

در رابطه (۱)، r_{NH_3} نرخ انجام واکنش شیمیایی، P_{H_2} و P_{NH_3} به ترتیب فشارهای جزئی آمونیاک و هیدروژن و R و T به ترتیب دمای انجام واکنش و ثابت جهانی گازها هستند. پس از تجزیه آمونیاک در محیط متخلخل آند، واکنش‌های الکتروشیمیایی هیدروژن حاصله در آند انجام می‌پذیرد. باتوجه به



شکل ۲. واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی پیل سوختی اکسید جامد با سوخت آمونیاک.

Figure 2. Chemical and Electrochemical Reactions of Ammonia Fuelled Solid Oxide Fuel Cell.

$$\nabla \cdot (\rho V) = 0 \quad (2)$$

$$\rho(V \cdot \nabla)V = \nabla \cdot [-pI + K] + F \quad (3)$$

$$K = \mu(\nabla V + (\nabla V)^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot V)I \quad (4)$$

در عبارت‌های بالا، کمیت‌های ρ ، F ، p و μ به ترتیب میدان سرعت، چگالی جریان سیال، نیروی حجمی وارده به سیال، میدان فشار و لزجت دینامیکی مخلوط جریان سیال هستند. باتوجه به انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی و شیمیایی در الکترودها، تغییرات جرم رخ می‌دهد و برای حل بقای مومنتم جریان سیال در محیط متخلخل رابطه داری- برینکمن تعریف شده است. بر این اساس، برای تحلیل جریان‌های سیال در محیط متخلخل الکترودها و الکترولیت معادلات به قرار زیر هستند:

$$\nabla \cdot (\rho V) = Q_m \quad (5)$$

$$\frac{1}{\varepsilon_p} \rho(V \cdot \nabla)V \frac{1}{\varepsilon_p} = \nabla \cdot [-pI + K_1] + F - \left(\mu \kappa^{-1} + \frac{Q_m}{\varepsilon_p^2} \right) V \quad (6)$$

$$K_1 = \frac{1}{\varepsilon_p} \mu(\nabla V + (\nabla V)^T) - \frac{2}{3}\mu \frac{1}{\varepsilon_p} (\nabla \cdot V)I \quad (7)$$

در عبارت‌های بالا، کمیت‌های Q_m ، ε_p و κ به ترتیب چشمه جرمی، تخلخل محیط و ضریب نفوذپذیری هستند.

۲-۴ گونه‌ها

جریان‌های سیال ورودی به کانال‌های آند و کاتد، شامل مخلوط‌های گازی هستند. جریان هوا شامل گونه‌های بخار آب، اکسیژن و نیتروژن و جریان سوخت ورودی به صورت آمونیاک خالص هستند. گاز آمونیاک پس از تجزیه، به صورت مخلوط نیتروژن، هیدروژن و آمونیاک در خواهد آمد. برای تحلیل انتقال این گونه‌ها باتوجه به ویژگی‌های ترموفیزیکی و سیالاتی مخلوط، از معادله ماکسول - استفان که مطابق زیر است، استفاده می‌شود [۲۱]:

$$\nabla \cdot J_i + \rho(V \cdot \nabla)\omega_i = R_i \quad (8)$$

در جدول (۱) اندازه بخش‌های مختلف پیل سوختی نشان داده شده است [۱۷، ۱۸].

جدول ۱. اندازه بخش‌های مختلف پیل سوختی.

Table 1. The Size of Different Parts of the Fuel Cell.

Parameter	Size (mm)
Fuel Channel radius	0.35/2
Anode thickness	0.35
Electrolyte thickness	0.01
Cathode thickness	0.06
Air Channel thickness	0.35
Fuel Cell Length	10

۴. معادلات

برای شبیه‌سازی و تحلیل پیل سوختی اکسید جامد معادلات حاکم شامل الکتروشیمیایی، انتقال جرم و مشخصه‌های ترموفیزیکی و سیالاتی مخلوط‌ها، جریان‌های سیال و انرژی به صورت کوپل با یکدیگر تعریف شده‌اند. در ادامه معادلات هر قسمت از پیل و عبارت‌های مربوطه تشریح می‌شود. در این راستا فرضیه‌های به کاررفته در حل معادلات چنین بیان شده است [۱۹، ۲۰]:

- حل مسأله در حالت پایاست.
- تمامی گونه‌ها به صورت گاز کامل فرض شده‌است.
- مسأله به صورت غیرهم‌دما در نظر گرفته شده و چشمه‌های گرمایی الکتروشیمیایی و شیمیایی برای محاسبه توزیع دما در بخش‌های متخلخل و کانال‌ها فرض شده‌است.
- مشخصه‌های ترموفیزیکی و سیالاتی مخلوط گازها و جریان سیال، متأثر از دما، فشار و کسر مولی در نظر گرفته شده‌است.
- جریان‌های سیال تراکم‌پذیر است.
- الکترولیت متخلخل فرض شده و از اکسایش آمونیاک باتوجه به دمای متوسط کاری پیل صرف نظر شده‌است.

۱-۴ سیال

برای بررسی جریان ورودی سوخت و هوا در کانال‌های آند و کاتد، معادله پیوستگی و مومنتم برای سیال تراکم‌پذیر (عدد ماخ کوچک‌تر از ۰/۳) آرام به صورت ذیل تعریف و حل شده است [۲۱]:

در روابط فوق، σ_e ، σ_i ، ϕ_e و ϕ_i به ترتیب معرف، رسانندگی الکترونی و یونی و ظرفیت‌های الکترونی و یونی هستند. همچنین کمیت‌های j_e و j_i به ترتیب مشخص‌کننده چشمه یا چاه جریان‌های الکترونی یا یونی هستند که در پیل سوختی تولید یا مصرف می‌شوند. برای تعیین ارتباط بین جریان و ظرفیت اضافی فعال‌سازی از رابطه باتلر-والمر استفاده می‌شود [۱۹]:

$$j = A_a i_0 (C_r \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - C_o \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta\right)) \quad (18)$$

A_a ، i_0 ، α_a ، α_c و F به ترتیب سطح فعال الکتروشیمیایی بر واحد حجم، چگالی جریان تبدیلی، ضریب انتقال شارژ آندی و کاتدی، ثابت فارادی و ظرفیت اضافی هستند. همچنین عبارت‌های C_o و C_r به ترتیب نسبت‌های کاهیده و اکسایش‌شده گونه‌ها به مقادیر مرجع هستند.

ظرفیت اضافی فعال‌سازی (η) به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\eta = \phi_e - \phi_i - V_{ocv} \quad (19)$$

V_{ocv} پتانسیل مدار باز است که در لایه کاتالیستی آند برابر صفر و در کاتد به صورت زیر تعیین می‌شود:

$$V_{ocv} = 1.253 - 0.00024516T + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}(p_{O_2})^2}{p_{H_2O}} \quad (20)$$

۴-۴ انرژی

بررسی پیل سوختی به صورت غیر هم‌دما با توجه به پژوهش کیهان‌پور و قاسمی اثر قابل ملاحظه‌ای بر عملکرد پیل سوختی می‌گذارد. از طرفی وجود واکنش گرماگیر تجزیه آمونیاک، واکنش‌های الکتروشیمیایی و حرارت حاصل از جریان‌های درونی الکتروولیت و الکتروود، اهمیت مطالعه توزیع دما را دوچندان می‌کند. بر این اساس تغییرات دمایی پیل سوختی در ولتاژهای کاری مختلف و محل بیشینه مقدار دما می‌تواند در طراحی و بررسی پیل سوختی، مفید واقع شود [۲۲].

برای محاسبه توزیع دما، معادله انرژی در دو بخش ۱- سیال‌های گازی در کانال‌های سوخت و هوا و ۲- محیط‌های متخلخل الکتروود

همان‌طور که در رابطه (۸) مشاهده می‌شود، تغییر و انتقال در وضعیت گونه‌ها شامل سه بخش تولید یا مصرف گونه‌ها، انتقال از راه نفوذ و انتقال کپه‌ای است. چشمه مولی گونه‌ها R_i ، ω_i کسر حجمی گونه‌ها و J_i عبارت شار جرمی نفوذ گونه‌ها هستند.

$$J_i = -(\rho \omega_i \sum_k D_{e,ik} d_k) \quad (9)$$

$$D_{e,ik} = f_e(\epsilon_p, \tau_F) D_{ik} \quad (10)$$

$$d_k = \nabla x_k + \frac{1}{p} [(x_k - \omega_k) \nabla p] \quad (11)$$

$$x_k = \frac{\omega_k}{M_k} M_n \quad (12)$$

$$M_n = (\sum_i \frac{\omega_i}{M_i})^{-1} \quad (13)$$

در عبارت‌های بالا، کمیت‌های d_k ، $D_{e,ik}$ ، f_e ، τ_F ، D_{ik} ، x_k و M_n به ترتیب عامل محرک نفوذ، ضریب نفوذ دوتایی مؤثر، عامل انتقال مؤثر، پیچ‌خوردگی، ضریب نفوذ دوتایی، کسر مولی گونه‌ها، جرم مولی میانگین و جرم مولی گونه‌ها هستند. کمیت f_e تابع دو مقدار تخلخل و پیچ‌خوردگی است که در این پژوهش با فرض مدل براگمن، ضریب نفوذ دوتایی مؤثر مشخص می‌شود [۲۲].

$$f_e = \frac{\epsilon_p}{\tau_F} \quad (14)$$

$$\tau_F = \epsilon_p \frac{1}{2} \quad (15)$$

۴-۳ شار الکتریکی

واکنش‌های الکتروشیمیایی باعث ایجاد جریان‌های یونی و الکتریکی می‌شود. برای بررسی جریان‌های تولیدشده از معادله بقای شارژ (اهم) استفاده می‌شود [۲۲]:

$$-\nabla \cdot (\sigma_e \nabla \phi_e) = j_e \quad (16)$$

$$-\nabla \cdot (\sigma_i \nabla \phi_i) = j_i \quad (17)$$

۲- حل معادله بقای پیوستگی و مومنتم برای محاسبه میدان فشار و سرعت

۳- حل معادله بقای گونه‌ها (ماکسول-استفان) برای محاسبه توزیع گونه‌ها

۴- حل معادله انرژی برای محاسبه میدان دما
خطای محاسباتی 10^{-6} در نظر گرفته شده و نتایج حل هر مرحله ذخیره شده و به‌عنوان داده اولیه مرحله بعدی استفاده می‌شود. پس از حل مراحل اشاره‌شده، تمامی معادله‌ها با هم و به‌صورت کوپل شده حل می‌شوند. هم‌چنین در هر مرحله خواص ترموفیزیکی مخلوط گونه‌ها با توجه به واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی و در نتیجه تغییرات کسر مولی گونه‌ها، دما و فشار، محاسبه و در معادلات استفاده می‌شود.

برای انتخاب مش‌بندی مناسب، سرعت جریان در کانال هوا و در راستای محور عرضی، با چهار نوع شبکه محاسباتی، حل شد. نتایج سرعت در چهار حالت در شکل (۴) نشان داده شده که بر این اساس، شبکه محاسباتی با تعداد 30108 سلول با میانگین کیفیت شبکه‌بندی 0.84 و شامل 28852 سلول مثلثی و 1256 سلول چهارضلعی با توزیع بیشتر در ناحیه تماسی الکترولیت و الکترودها، مبنای محاسبات بعدی قرار گرفته‌است. هندسه مسأله به‌صورت دوبعدی محور متقارن^۲ فرض شده‌است. به‌منظور اعتبارسنجی حل عددی، پژوهش عددی راناسینگ و همکارانش شبیه‌سازی و بررسی شد. نتایج نمودار چگالی توان-چگالی آمپر در نمودار شکل (۳) با یکدیگر مقایسه شد. همان‌طور که در شکل پیداست، نتایج با یکدیگر هم‌پوشانی دارند [۲۳].

برای حل معادلات مذکور نیاز به تعریف شرایط مرزی مشخص داریم. از این رو برای حل معادله انرژی، شرط مرزی دمای 500 درجه سلسیوس در ورودی کانال‌ها قرار داده شده‌است. برای حل معادله الکتروشیمیایی، شرط اولیه ظرفیت الکتریکی الکترولیت و آند صفر و در کاتد برابر 0.95 ولت مشخص شده‌است. برای حل معادله پیوستگی و مومنتوم، شرط مرزی جریان به‌صورت سرعت توسعه‌یافته، تعریف شده‌است. فشار محیط برابر با اتمسفر و سرعت میانگین در کانال‌های کاتدی و آندی یکسان و برابر 0.4 متر بر ثانیه فرض شده‌است.

و الکترولیت (جامد و سیال) تعریف و حل می‌شود. معادله انرژی به‌صورت زیر است:

$$\rho C_p V \cdot \nabla T + \nabla \cdot (-k_{eff} \nabla T) = Q_h \quad (21)$$

در معادله (۲۱)، Q_h ، T ، C_p و k_{eff} به ترتیب ظرفیت گرمایی ویژه مخلوط گازی، دما، چشمه‌های گرمایی حاصل از واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی و ضریب رسانندگی گرمایی مؤثر است. k_{eff} به‌صورت زیر مشخص می‌شود:

$$k_{eff} = \epsilon_p k_f + (1 - \epsilon_p) k_s \quad (22)$$

چشمه حرارتی Q_h شامل گرمای تولیدی یا مصرفی در بخش‌های مختلف پیل سوختی است که به‌صورت زیر تعریف می‌شود [۲۲]:

$$Q_h = \begin{cases} \sigma_i^{el} (\nabla \phi_e^{el})^2 + Q_{elec} & \text{Electrolyte} \\ \sigma_i^c (\nabla \phi_e^c)^2 + \sigma_e^c (\nabla \phi_e^c)^2 + i\eta & \text{Cathode} \\ \sigma_i^a (\nabla \phi_e^a)^2 + \sigma_e^a (\nabla \phi_e^a)^2 & \text{Anode} \\ + i\eta & \\ + Q_{chem} & \end{cases} \quad (23)$$

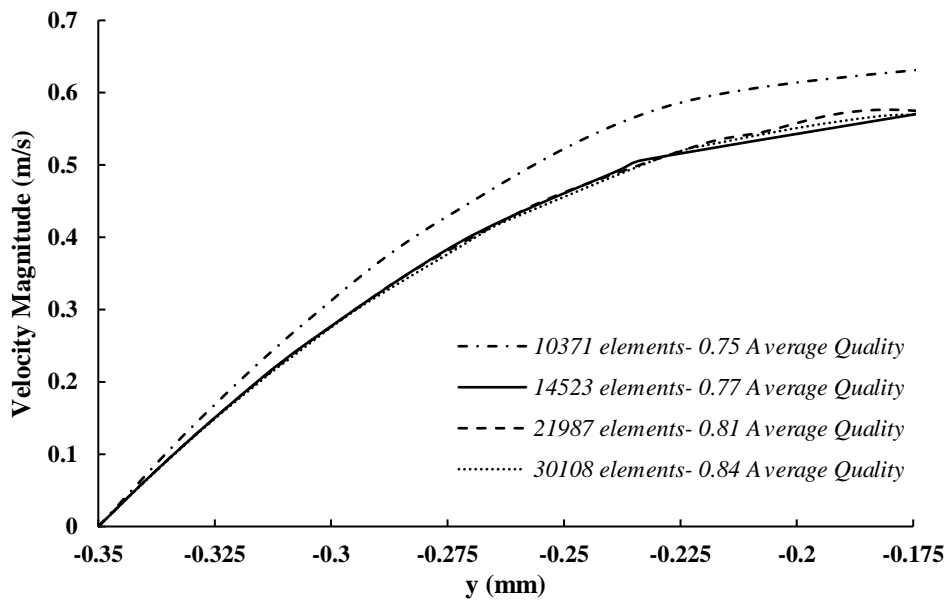
در عبارت‌های بالا، Q_{elec} ، $\sigma_i^{el} (\nabla \phi_e^{el})^2$ و $i\eta$ و Q_{chem} به ترتیب چشمه حرارتی حاصل از واکنش‌های الکتروشیمیایی، اتلاف حرارتی اهمی، تلفات حرارتی ظرفیت اضافی و واکنش شیمیایی ناشی از تجزیه آمونیاک است. هم‌چنین آنتالپی حرارتی واکنش گرماده تجزیه آمونیاک، 46 کیلوژول بر مول است.

۵. حل عددی و اعتبارسنجی

برای تحلیل مسأله خواص ترمودینامیکی گونه‌ها و معادلات پیوستگی، مومنتم، انرژی، بقای گونه‌ها و بقای بار الکتریکی به‌صورت یک کد دینامیک سیالات محاسباتی بر مبنای روش المان محدود تعریف، کوپل و حل شده‌اند. برای حل عددی معادلات مذکور و به‌منظور کنترل ناپایداری، چهار پله^۱ مطابق ذیل تعریف شده است:

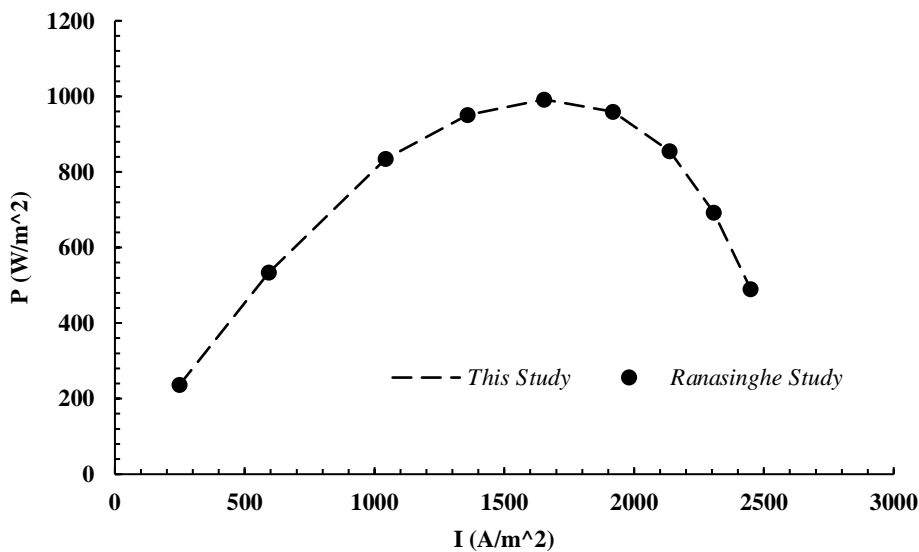
۱- حل معادله بقای شار الکتریکی و یونی برای محاسبه

میدان جریان



شکل ۳. استقلال مش‌بندی.

Figure 3. Mesh Independence.



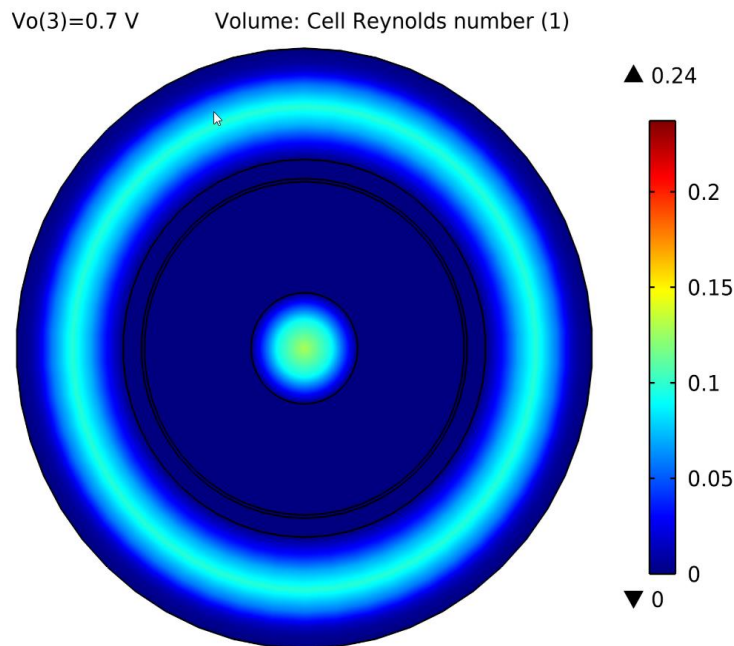
شکل ۴. اعتبارسنجی.

Figure 4. Validation.

در پیل سوختی نمایش داده شده است. از شکل مشاهده می‌شود که عدد رینولدز در مرکز کانال‌های سوخت و هوا بیشینه و در کناره‌ها و همچنین فضای متخلخل بین دو کانال، کمینه می‌شود. بازه تغییرات رینولدز نیز نشان می‌دهد که رژیم جریان آرام است.

۶. نتایج

پس از اعمال شرایط مرزی، معادلات مذکور در بازه ولتاژ کاری ۰/۹۵ تا ۰/۲ ولت به منظور بررسی کمیت‌های مؤثر بر توان پیل سوختی حل و بررسی می‌شود. در شکل (۵) نمای روبه‌روی تغییرات عدد رینولدز در دمای ورودی ۷۷۳ کلوین و ولتاژ ۰/۷ ولت

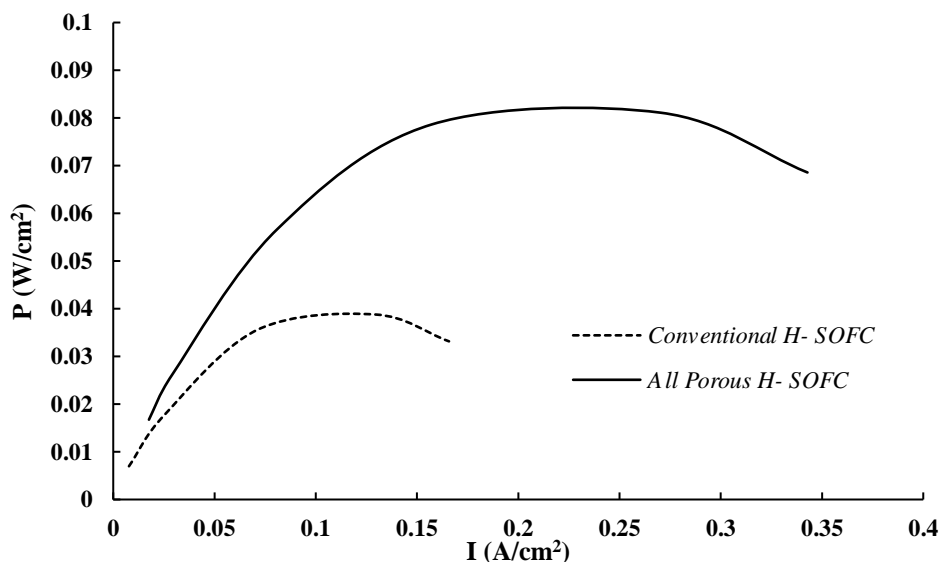


شکل ۵. تغییرات عدد رینولدز.

Figure 5. Reynolds Number Variations.

در نتیجه تجزیه بیشتر آمونیاک می‌شود. هم‌چنین در حالت عدم تخلخل الکترولیت، ضمن خروج بیشتر آمونیاک از کانال آندی، دمای بیشینه پیل سوختی که با عملکرد رابطه مستقیم دارد، کاهش می‌یابد.

در شکل (۶) نمودار چگالی توان پیل سوختی در دو حالت وجود و عدم وجود تخلخل در الکترولیت نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که تخلخل الکترولیت باعث افزایش عمل کرد پیل سوختی می‌شود. وجود تخلخل باعث به وجود آمدن یک جریان آمونیاک به سوی الکترولیت و کاتد می‌شود که همین موضوع باعث حضور و



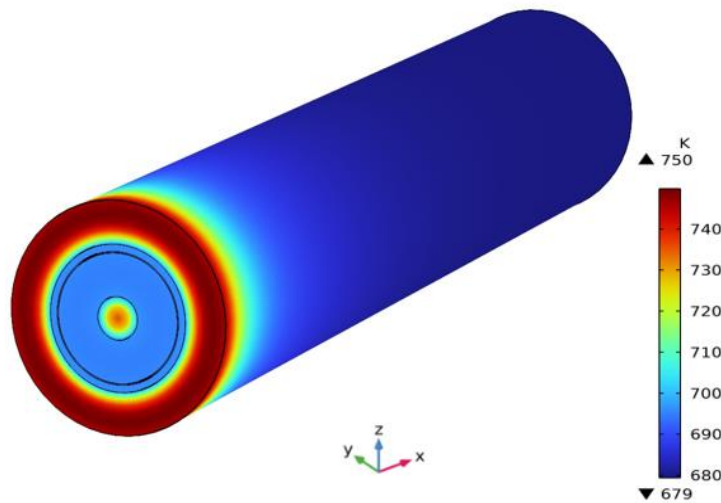
شکل ۶. مقایسه تغییرات توان بین پیل سوختی اکسید جامد رایج و تمام متخلخل.

Figure 6. Comparison of Power Variation between Conventional and All Porous SOFCs.

۱-۶ اثر دما بر عملکرد پیل سوختی

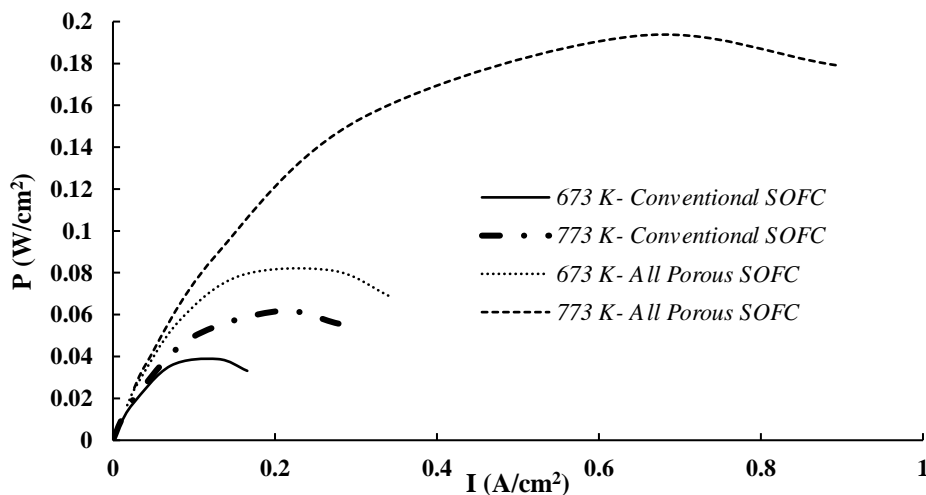
در شکل (۷) توزیع دمای سه‌بعدی پیل سوختی در ولتاژ 0.7 و دمای ورودی 773 کلونین نمایش داده شده‌است. تغییرات دما در شکل (۷) نشان می‌دهد که دما در ورودی پیل سوختی بیشینه مقدار است و در طول پیل سوختی دما کاهش می‌یابد. این کاهش دما با توجه به واکنش گرماگیر تجزیه آمونیاک اتفاق می‌افتد. در چهار حالت وجود و عدم وجود تخلخل در الکترولیت و همچنین دمای ورودی 400 و 500 درجه سلسیوس، بررسی اثر دما بر

عملکرد پیل سوختی، مطالعه شده‌است. نتایج در شکل (۸) آمده‌است. همان‌گونه که در شکل نشان داده شده، افزایش دما با عملکرد پیل سوختی رابطه مستقیم دارد. علاوه بر این، مشاهده می‌شود که اثر افزایش دما بر عملکرد پیل سوختی در حالت وجود تخلخل، قابل ملاحظه‌تر از حالت عدم وجود تخلخل است. همچنین اثر تخلخل و افزایش دمای ورودی بر نفوذ، انتقال و تجزیه آمونیاک، باعث افزایش توان عملکرد پیل سوختی می‌شود.



شکل ۷. توزیع سه‌بعدی دما.

Figure 6. 3D Distribution of Temperature.



شکل ۸. اثر دما بر عملکرد پیل سوختی.

Figure 8. Effect of Temperature on Fuel Cell Performance.

تخلخل الکترودها و الکترولیت، سرعت جریان‌های ورودی و دمای کاری، در ولتاژ ۰/۷ ولت بررسی جامع شده‌است. هم‌چنین بیشینه مقدار توان، جریان و دمای پیل سوختی حساب شده‌است. براساس جدول (۲)، مشاهده می‌شود که بیشینه دمای پیل سوختی با دمای کاری، سرعت جریان ورودی و تخلخل الکترولیت رابطه مستقیم دارد و تخلخل الکترودها اثر چندانی بر افزایش دمای پیل نداشته است. هم‌چنین نتایج نشان می‌دهد که توان و جریان بیشینه پیل سوختی با دمای کاری و سرعت جریان ورودی رابطه مستقیم دارد. هم‌چنین استنتاج می‌شود که افزایش تخلخل الکترودها و الکترولیت باعث کاهش بیشینه توان و جریان پیل سوختی می‌شود.

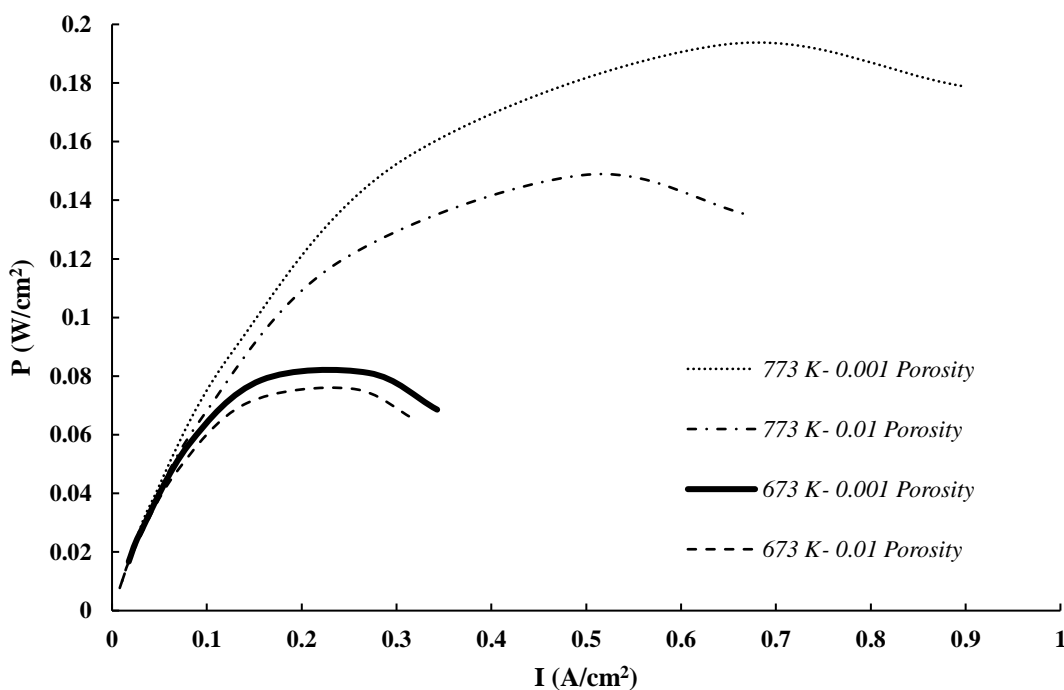
۲-۶ اثر تخلخل الکترولیت بر عملکرد پیل سوختی

باتوجه به اهمیت، مقدار تخلخل الکترولیت، اثر آن بر عملکرد پیل سوختی بررسی شده‌است. افزایش تخلخل باعث افزایش نفوذ و انتقال گونه‌های مختلف به دو سوی پیل سوختی می‌شود. در شکل (۹)، اثر تخلخل الکترولیت در دو دمای متفاوت ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس نشان داده شده‌است. نتایج نشان می‌دهد که افزایش تخلخل باعث افت عمل کرد پیل سوختی می‌شود؛ چراکه تخلخل بیشتر باعث انتقال بیشتر آمونیاک و اکسیژن به دو سوی پیل سوختی می‌شود و در نتیجه واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی کاهش می‌یابد.

۳-۶ مطالعه جامع عبارتهای اثرگذار بر عملکرد پیل سوختی

سوختی

در جدول (۲) عبارتهای اثرگذار بر عملکرد پیل سوختی شامل



شکل ۹. اثر تخلخل الکترولیت بر عملکرد پیل سوختی.

Figure 9. Effect of Electrolyte Porosity on Fuel Cell Performance.

جدول ۲. مطالعه پارامتریک.

Table 2. Parametric Study.

Parametric Study				Maximum Variable		
Inlet Temperature (K)	Electrolyte Porosity	U_inlet (m/s)	Electrode Porosity	Power Density (W/cm ²)	Current Density (A/cm ²)	Temperature (K)
673.00	0.0010000	0.40000	0.40000	9.0065	12.866	661.40
673.00	0.0010000	0.40000	0.45000	8.9338	12.763	661.46
673.00	0.0010000	0.45000	0.40000	9.3752	13.393	663.68
673.00	0.0010000	0.45000	0.45000	9.3072	13.296	663.74
673.00	0.010000	0.40000	0.40000	7.5403	10.772	662.09
673.00	0.010000	0.40000	0.45000	7.5304	10.758	662.09
673.00	0.010000	0.45000	0.40000	7.6976	10.997	664.19
673.00	0.010000	0.45000	0.45000	7.6904	10.986	664.20
773.00	0.0010000	0.40000	0.40000	18.286	26.122	744.58
773.00	0.0010000	0.40000	0.45000	18.187	25.982	744.58
773.00	0.0010000	0.45000	0.40000	18.585	26.549	749.17
773.00	0.0010000	0.45000	0.45000	18.508	26.440	749.18
773.00	0.010000	0.40000	0.40000	10.027	14.324	745.52
773.00	0.010000	0.40000	0.45000	10.034	14.334	745.43
773.00	0.010000	0.45000	0.40000	10.066	14.379	749.89
773.00	0.010000	0.45000	0.45000	10.078	14.397	749.82

تخلخل الکترودها و الکترولیت باعث کاهش بیشینه توان و جریان

پیل سوختی می‌شود.

مراجع

- [1] Wang, Y., Gu, Y., & Zhang, H. (2020). Efficient and durable ammonia power generation by symmetric flat-tube solid oxide fuel cells. *Applied Energy*, 270, 115185.
- [2] Yang, J., Akagi, T., Okanishi, T., Muroyama, H., Matsui, T., & Eguchi, K. (2015). Catalytic Influence of Oxide Component in Ni-Based Cermet Anodes for Ammonia-Fueled Solid Oxide Fuel Cells. *Fuel Cells*, 15(2), 390-397.
- [3] Wojcik, A., Middleton, H., & Damopoulos, I. (2003). Ammonia as a fuel in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 118(1-2), 342-348.
- [4] Afif, A., Radenahmad, N., Cheok, Q., Shams, S., Kim, J. H., & Azad, A. K. (2016). Ammonia-fed fuel cells: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 822-835.
- [5] Ilbas, M., Kumuk, B., Alemu, M. A., & Arslan, B. (2020). Numerical investigation of a direct ammonia tubular solid oxide fuel cell in comparison with hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 35108-35117.

۷. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای با سوخت آمونیاک و با مدل سینتیکی تمکین- پیژف و دمای کاری متوسط شبیه‌سازی و مطالعه و هم‌چنین اثر مشخصه‌های مختلف بر عملکرد پیل سوختی بررسی شد. مهم‌ترین نتایج پژوهش به صورت خلاصه چنین است:

- تخلخل الکترولیت در پیل سوختی اکسید جامد پروتونی باعث افزایش عمل کرد نسبت به پیل‌های سوختی متداول می‌شود.
- دمای پیل سوختی در طول هندسه کاهش می‌یابد؛ بر این اساس، اثر حرارتی واکنش شیمیایی گرماگیر تجزیه آمونیاک قابل ملاحظه است.
- افزایش دما باعث بهبود عمل کرد پیل سوختی می‌شود. هم‌چنین مشاهده شد که اثر افزایش دما بر عمل کرد پیل سوختی در حالت وجود تخلخل در الکترولیت، قابل ملاحظه است.
- بیشینه دمای پیل سوختی با دمای کاری، سرعت جریان ورودی و تخلخل الکترولیت رابطه مستقیم دارد و تخلخل الکترودها اثر چندانی بر افزایش دمای پیل نداشته است.
- توان و جریان بیشینه پیل سوختی با دمای کاری و سرعت جریان ورودی رابطه مستقیم دارد. هم‌چنین مشاهده می‌شود که افزایش

- [6] Vilekar, S. A., Fishtik, I., & Datta, R. (2012). The peculiar catalytic sequence of the ammonia decomposition reaction and its steady-state kinetics. *Chemical engineering science*, 71, 333-344.
- [7] Zhang, L., You, C., Weishen, I., & Liwu, L. (2007). A direct ammonia tubular solid oxide fuel cell. *Chinese Journal of Catalysis*, 28(9), 749-751.
- [8] Lin, Y. (2010). Proton-conducting fuel cells operating on hydrogen, ammonia and hydrazine at intermediate temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(7), 2637-2642.
- [9] Farhad, S., & Hamdullahpur, F. (2010). Conceptual design of a novel ammonia-fuelled portable solid oxide fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 195(10), 3084-3090.
- [10] Cheddie, D. F. (2013). Modelling of Ammonia-Fed Solid Oxide Fuel Cells in COMSOL. in *Proc. of the 2013 COMSOL conference*, Boston, U. S. A., 43-51.
- [11] Molouk, A. F. S., Yang, J., Okanishi, T., Muroyama, H., Matsui, T., & Eguchi, K. (2016). Comparative study on ammonia oxidation over Ni-based cermet anodes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 305, 72-79.
- [12] Barelli, L., Bidini, G., & Cinti, G. (2020). Operation of a solid oxide fuel cell based power system with ammonia as a fuel: Experimental. test and system design. *Energies*, 13(23), 6173.
- [13] Ilbas, M., Alemu, M. A., & Cimen, F. M. (2022). Comparative performance analysis of a direct ammonia-fuelled anode supported flat tubular solid oxide fuel cell: A 3D numerical study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(5), 3416-3428.
- [14] Asmare, M., Ilbas, M., Cimen, F. M., Timurkutluk, C., & Onbilgin, S. (2022). Three-dimensional numerical simulation and experimental validation on ammonia and hydrogen fueled micro tubular solid oxide fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(35), 15865-15874.
- [15] Cimen, F. M., Kumuk, B., & Ilbas, M., (2022). Simulation of hydrogen and coal gas fueled flat-tubular solid oxide fuel cell (FT-SOFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(5), 3429-3436.
- [16] Cheddie, D. F. (2018). Temkin-Pyzhev Kinetics in Intermediate Temperature Ammonia-Fed Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) . *Int J Power Energy Res*, 2(3), 43-51
- [17] Fahs, I. E., Ghasemi, M., (2018). *A New Sensitivity Study of Thermal Stress Distribution for a Planar Solid Oxide Fuel Cell. Journal of Renewable Energy and Environment*, 5(4), 18-26.
- [18] Serincan, M. F., Pasaogullari, U., & Sammes, N. M., (2009). A transient analysis of a micro-tubular solid oxide fuel cell (SOFC). *Journal of Power Sources*, 194(2), 864-872.
- [19] Keyhanpour, M., & Ghasemi, M. (2022). 3D Simulation of Effect of Geometry and Temperature Distribution on SOFC Performance. *Scientific Journal of Fluid Mechanics and Aerodynamics*. 10(2), 169-183, [In Persian].
- [20] Keyhanpour, M., & Ghasemi, M. (2022). 3D Investigation of Tubular PEM Fuel Cell Performance Assuming Fluid-Solid-Heat Interaction. *Computational Methods in Engineering*, 41(1), 77-99, [In Persian].
- [21] Kamvar, M., & Steinberger-Wilckens, R. (2021). Numerical Investigation of a Hydrogen-fuelled Planar AP-SOFC Performance with Special Focus on Safe Operation. *Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell*, 8(2), 113-125.
- [22] Sayadian, S., Ghassemi, M., & Robinson, A. J. (2021). Multi-physics simulation of transport phenomena in planar proton-conducting solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 481, 228997.
- [23] Ranasinghe S. N., & Middleton, P. H., (2017). "Modelling of single cell solid oxide fuel cells using COMSOL multiphysics". in *2017 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 2017 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe (EEEIC/I&CPS Europe)*, Milan, Italy, 1-6.